



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AUMENTO DA SELETIVIDADE COM A INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE  
CELULOSE EM MEMBRANAS DE PDMS/TEOS PARA APLICAÇÃO EM  
PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**

**VANESSA ZANATTA  
Engenheira de Alimentos  
MSc. Engenharia de Alimentos**

**Orientador: Prof. Dra. Nadia Mamede José  
Coorientador: Prof. Dr. Michel Brioude**

**SALVADOR- BA  
2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VANESSA ZANATTA**

**AUMENTO DA SELETIVIDADE COM A INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE  
CELULOSE EM MEMBRANAS DE PDMS/TEOS PARA APLICAÇÃO EM  
PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, como requisito final à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos de Separação por Membranas

Orientador: Prof. Dra. Nadia Mamede José

Coorientador: Prof. Dr. Michel Brioude

**SALVADOR – BA**

**2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Zanatta, Vanessa

Aumento da seletividade com a incorporação de nanocristais de celulose  
em membranas de PDMS/TEOS para aplicação em processo de pervaporação  
/ Vanessa Zanatta. - -

Salvador, 2018.

136 f. :il

Orientadora: Nadia Mamede José.

Coorientador: Michel Brioude.

Tese (Doutorado – Doutorado em Engenharia Química) –  
- Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica,  
2018.

1. Engenharia Química. 2. membranas nanocompósitas. 3. nanocristais de  
celulose. 4. pervaporação. 5. mistura etanol/água. I. José, Nadia Mamede. II.  
Brioude, Michel.

III. Título.

*À Deus, que sempre esteve comigo.  
Aos meus pais, Eliane e Itacir, e aos meus  
irmãos Evandro e Andressa.*



## **AGRADECIMENTOS**

*Neste momento tão especial são tantas as pessoas que contribuíram conosco durante esses quatro anos e que possibilitaram a concretização de um sonho, de ser Doutora...*

*Como não é possível citar todas essas pessoas, destacamos:*

*A minha orientadora Prof. Dr<sup>a</sup> Nadia Mamede José, e ao meu coorientador Prof. Dr<sup>o</sup> Michel Brioude, pela acolhida, pelo incentivo, pelas orientações, contribuições e confiança para realização deste trabalho.*

*A conclusão desta tese não seria possível sem o apoio do Prof Dr<sup>o</sup> Marco Di Luccio, pessoa que admiro muito e me inspira nesse mundo da pesquisa.*

*Aos colegas e amigos do GECIM, em especial ao Danilo, Ana Paula Viana, Renatinho, Ana Paula Bispo, Thaíse e Joedson. Muito obrigada pela acolhida, pela ajuda e pelos ótimos momentos que vivemos juntos!*

*Ao grupo LABSEM pela amizade, pelas sugestões, convivência divertida e por compartilhar bons momentos. Ao Leno pela ajuda e todo suporte nos ensaios de pervaporação, e em especial aos meus amigos e colegas de longa data Guilherme Zin e a Kátia Rezzadori.*

*Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química e à Universidade Federal da Bahia.*

*Ao programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina, pela disponibilidade de toda a infraestrutura.*

*À Central de Análises do EQA (Universidade Federal de Santa Catarina) em especial ao Leandro por toda ajuda e disponibilidade.*

*Ao LCME da Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises de MEV.*

*À FAPESB. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado da Bahia.*

*O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.*

*Ao Igor e sua família pela acolhida em Salvador.*

*Aos meus familiares, em especial à minha tia Dilvana pelo carinho e apoio durante esta caminhada. És sem dúvida um exemplo do amor e dedicação no papel que exerce como professora!*

*E em especial aos meus pais, Eliane e Itacir, ao meu irmão Evandro e minha irmã Andressa. Por mais que eu procurasse palavras, elas não seriam suficientes para definir o que eu sinto por vocês! Obrigada pelo exemplo, pela força, paciência, incentivo, enfim, obrigada por todo amor! Amo muito vocês!*

*Agradeço a Deus por estar ao meu lado todos os dias de minha vida, por me guiar nas minhas decisões e, mesmo quando todas as circunstâncias diziam que não, Ele sempre me mostrava que deveria continuar em frente lutando pelos meus ideais.*

**Muito obrigada!**







## RESUMO

Dentre os processos de separação com membranas (PSM), o método de pervaporação é uma alternativa em ascensão, por suas condições operacionais brandas, alta seletividade e menor consumo de energia, quando comparado com os métodos convencionais. Entretanto, para tornar essa alternativa viável industrialmente ainda é necessário o desenvolvimento de membranas com alta seletividade, alto fluxo, com maior resistência mecânica e de baixo custo. Dentro deste contexto, o presente estudo teve como objetivo o aumento da seletividade com a incorporação de nanocristais de celulose em membranas de poli(dimetilsiloxano) – PDMS e reticuladas com tetraetoxissilano - (TEOS) para a separação de etanol/água (EtOH/H<sub>2</sub>O) pelo processo de pervaporação (PV). Para tanto, realizou-se um planejamento estatístico para avaliar os efeitos das variáveis independentes razão PDMS/TEOS (80/20, 65/35 e 50/50% em massa), a concentração dos nanocristais de celulose (CNC) (1, 3, e 5% em massa) e a temperatura (40, 50 e 60 °C). As membranas foram caracterizadas por diferentes técnicas, como o grau de inchamento, termogravimetria (TGA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR – ATR), ângulo de contato, ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), testes de permeabilidade e seletividade. O modelo linear determinado pela análise de variância ANOVA, é estatisticamente significativo e adequado para representar a relação entre as respostas (ângulo de contato e resistência mecânica) e as variáveis. Os resultados indicam que a CNC influenciou de forma significativa no aumento da polaridade das membranas nanocompósitas. Todavia, para a resistência mecânica todas as variáveis estudadas e a interação entre elas, com exceção da CNC e da interação razão PDMS/TEOS com a temperatura, apresentaram efeitos significativos. Assim sendo, o ensaio 1 composto pelos níveis superiores para todas as variáveis estudadas (razão PDMS/TEOS, a CNC e a temperatura), indicou um melhor desempenho para os testes de permeabilidade, variando o fluxo total de 42,75 g·m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> para 29,48 g·m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, após seis horas de experimento. O ensaio 7 composto por 50/50% em massa de PDMS/TEOS, 1% de CNC e a temperatura de 60 °C, apresentou um melhor desempenho para a seletividade, resultando em valores entre 9 - 11, mostrando que de fato a membrana nanocompósita é eficiente para a separação de EtOH/H<sub>2</sub>O. Portanto, este estudo é inovador na área proponente e com um grande potencial para aplicação industrial.

**Palavras-Chave:** membranas nanocompósitas, concentração de nanocristais de celulose (CNC), poli(dimetilsiloxano) (PDMS), tetraetoxissilano (TEOS), seletividade, pervaporação.



## ABSTRACT

Among the membrane separation processes (PSM), the pervaporation method is an ascending alternative due to its soft operating conditions, high selectivity and lower energy consumption when compared to conventional methods. However, to make this alternative viable industrially, it is still necessary to develop membranes with high selectivity, high flow, with higher mechanical resistance and low cost. In this context, the present study aimed to increase the selectivity with the incorporation of cellulose nanocrystals in poly(dimethylsiloxane) - PDMS and tetraethoxysilane (TEOS) membranes for the separation of ethanol/water (EtOH/H<sub>2</sub>O) by the pervaporation process (PV). For this purpose, a statistical analysis was performed to evaluate the effects of PDMS/TEOS ratio (80/20, 65/35 and 50/50% by mass), the concentration of cellulose nanocrystals (CNC) (1, 3, and 5% by mass) and the temperature (40, 50 and 60 °C). Membranes were characterized by different techniques such as swelling, thermogravimetry (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR - ATR), contact angle, mechanical tests, scanning electron microscopy (SEM), permeability and selectivity tests. The linear model determined by the analysis of variance ANOVA, is statistically significant and adequate to represent the relationship between the responses (contact angle and mechanical resistance) and variables. The results indicate that the CNC had a significant influence on the increase of the polarity of the nanocomposite membranes. However, for the mechanical resistance all the studied variables and the interaction between them, with the exception of the CNC and the PDMS/TEOS ratio interaction with temperature, presented significant effects. Thus, assay 1 composed of the higher levels for all variables studied (PDMS/TEOS ratio, CNC and temperature), indicated a better performance for the permeability tests, varying the total flux of 42.75 g·m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> to 29.48 g·m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, after six hours of experiment. Assay 7 consisting of 50/50 mass% of PDMS/TEOS, 1% CNC and the temperature of 60 °C, showed a better performance for selectivity, resulting in values between 9 -11, showing that in fact the membrane nanocomposite is efficient for the separation of EtOH/H<sub>2</sub>O. Therefore, this study is innovative in the proposing area and with great potential for industrial application.

**Keywords:** nanocomposite membranes, concentration of cellulose nanocrystals, poly(dimethylsiloxane) (PDMS), tetraethoxysilane (TEOS), selectivity, pervaporation.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Capacidade de sorção
Å	Angström
CNC	Concentração de nanocristais de celulose
cSt	Centistokes
DCCA	Agentes químicos controladores de secagem
EtOH	Etanol
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
$L_w$	Perda de massa
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCO	Massa molar de corte
$M_c$	Massa molar média entre os nós da rede
$n^{FR}$	Densidade de reticulação
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PET	Polietileno tereftalato
PSM	Processo de separação por membranas
PV	Processo de pervaporação
QI	Coeficiente de inchamento no equilíbrio
TEOS	Tetraetoxissilano
$X_y$	Reticulação efetiva
$\mu\text{m}$	Micrometros





## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática do processo de pervaporação. ....	42
<b>Figura 2:</b> Representação esquemática do modelo sorção-difusão.....	44
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia das membranas sintéticas. ....	47
<b>Figura 4:</b> Polímeros hidrofóbicos mais usados na síntese de membranas utilizadas no processo de pervaporação. ....	49
<b>Figura 5:</b> Ilustração esquemática da matriz polimérica de PDMS reticulada com TEOS.....	54
<b>Figura 6:</b> Registros de patentes encontrados no banco de dados PATENTSCOPE com a palavra nanocompósitos nos últimos quatro anos. ....	55
<b>Figura 7:</b> Registros de patentes encontrados no banco de dados PATENTSCOPE utilizando nanocristais de celulose. ....	56
<b>Figura 8:</b> Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose de Eucalipto utilizados na síntese das membranas nanocompósitas. ....	58
<b>Figura 9:</b> Equipamento de ultrassom usado na sonicação dos nanocristais de celulose. ....	72
<b>Figura 10:</b> Sequência dos cálculos para a determinação da massa específica ( $\rho$ ). .	75
<b>Figura 11:</b> Ângulo de contato formado pelo líquido (água) sobre a superfície sólida (membrana nanocompósita referente ao ensaio 1). ....	76
<b>Figura 12:</b> Determinação do coeficiente de inchamento (QI) para os ensaios (a) e os controles (b). ....	79
<b>Figura 13:</b> Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b). ....	86
<b>Figura 14:</b> Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b). ....	88
<b>Figura 15:</b> Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b). ....	89
<b>Figura 16:</b> Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b). ....	90
<b>Figura 17:</b> Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b). ....	91

- Figura 18:** (a) Espectros de infravermelho para o controle 1 e para os ensaios 1 e 4, (b) espectros de infravermelho para o controle 2 e para os ensaios 2 e 6, (c) espectros de infravermelho para o controle 3 e para os ensaios 3 e 7, (d) espectros de infravermelho para o controle 4 e para os ensaios 5 e 8, (e) espectros de infravermelho para o controle 5 e para os ensaios 9, 10 e 11. ....94
- Figura 19:** Superfícies de resposta para o ângulo de contato ( $^{\circ}$ ) relacionando as variáveis estudadas: a CNC e a temperatura (a), a razão PDMS/TEOS e a CNC (b), a temperatura e a razão PDMS/TEOS (c). ....97
- Figura 20:** Diagrama de Pareto indicando os efeitos das variáveis estudadas para o ângulo de contato das membranas nanocompósitas ( $p < 0,05$ ). ....99
- Figura 21:** Superfícies de resposta para os ensaios mecânicos (N) relacionando as variáveis estudadas: a razão PDMS/TEOS e a CNC (a), a CNC e a temperatura (b), a razão PDMS/TEOS e a temperatura (c). .... 102
- Figura 22:** Diagrama de Pareto indicando os efeitos das variáveis estudadas para o ensaio mecânico das membranas nanocompósitas ( $p < 0,05$ ). .... 104
- Figura 23:** Fotomicrografias da superfície das membranas: (a) controle 1 e com ampliação de 500X. (b) ensaio 1 e com ampliação de 500X, (c) controle 3 e com ampliação de 500X, (d) ensaio 7 e com ampliação de 500X. .... 105
- Figura 24:** Fotomicrografias das membranas: (a) área transversal para o controle 1 e com ampliação de 100X. (b) área transversal do ensaio 1 e com ampliação de 100X, (c) área transversal do controle 3 e com ampliação de 100X, (d) área transversal do ensaio 7 e com ampliação de 100X. .... 106
- Figura 25:** Representação esquemática do módulo utilizado para as membranas planas (a) e o suporte visto de cima utilizado nos ensaios de pervaporação (b). .... 118
- Figura 26:** Diagrama esquemático do aparato experimental de permeação: banho termostático (1), condensador (2), tanque de alimentação (3), bomba de circulação (4), módulo da membrana (5), rotâmetro (6), cristalizadores (7), válvula agulha (8), bomba de vácuo (9), sensores de temperatura (10), sensor de pressão (11). .... 118
- Figura 27:** Aparato experimental utilizado para os testes de pervaporação. (1) Banho termostático; (2) Condensador; (3) Tanque de alimentação; (4) Bomba de circulação; (5) Módulo da membrana; (6) Rotâmetro; (7) Cristalizadores; (8) Bomba de vácuo; (9) Sensor de pressão. .... 119
- Figura 29:** Curva de calibração para diferentes concentrações de EtOH/H<sub>2</sub>O na temperatura de referência de 20 °C. .... 121
- Figura 30:** Fluxo permeado total para os controles 1 e 3, os ensaios 1 e 7 (a) e para a membrana comercial (b). .... 123

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Registros de patentes encontradas no PATENTSCOPE com as palavras-chave: membranas nanocompósitas. ....	29
<b>Tabela 2:</b> Processos de separação por membranas. ....	36
<b>Tabela 3:</b> Trabalhos publicados utilizando o processo de pervaporação. ....	40
<b>Tabela 4:</b> Membranas poliméricas para recuperação de solventes orgânicos. ....	51
<b>Tabela 5:</b> Modelo experimental para os ensaios. ....	70
<b>Tabela 6:</b> Planejamento para os controles. ....	71
<b>Tabela 7:</b> Etapas das pesagens para a determinação da massa específica ( $\rho$ ) pelo método de picnometria. ....	74
<b>Tabela 10:</b> Valores encontrados para a sorção (A) das membranas nanocompósitas. ....	80
<b>Tabela 11:</b> Valores encontrados para a sorção (A) dos controles. ....	80
<b>Tabela 12:</b> Valores encontrados para a perda de massa ( $L_w$ ) e reticulação efetiva ( $X_y$ ) dos ensaios. ....	81
<b>Tabela 13:</b> Valores encontrados para a perda de massa ( $L_w$ ) e reticulação efetiva ( $X_y$ ) dos Controles. ....	81
<b>Tabela 14:</b> Massa específica para todos os ensaios determinados por picnometria em meio aquoso. ....	82
<b>Tabela 15:</b> Massa específica para todos os controles determinados por picnometria em meio aquoso. ....	82
<b>Tabela 16:</b> Valores encontrados para a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ) e para a massa molar média entre os nós ( $M_c$ ) para os ensaios. ....	83
<b>Tabela 17:</b> Valores encontrados para a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ) e para a massa molar média entre os nós ( $M_c$ ) para os controles. ....	83
<b>Tabela 18:</b> Valores obtidos para a análise do ângulo de contato para os ensaios. ..	95
<b>Tabela 19:</b> Valores obtidos para a análise do ângulo de contato para os controles. ..	96
<b>Tabela 20:</b> Análise de variância (ANOVA) para o modelo ajustado para a resposta ângulo de contato. ....	98
<b>Tabela 21:</b> Análise de variância (ANOVA) para o modelo ajustado para a resposta ensaio mecânico. ....	100
<b>Tabela 22:</b> Valores obtidos para a análise do ângulo de contato para os controles. ....	101
<b>Tabela 23:</b> Análise de variância (ANOVA) para o modelo ajustado para a resposta ensaio mecânico. ....	103
<b>Tabela 24:</b> Concentração de etanol na solução inicial e final. ....	127



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>29</b>
<b>1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>30</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>31</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>34</b>
<b>2.1 Processos de Separação por Membranas</b> .....	<b>34</b>
2.1.1 Processo de pervaporação (PV) .....	38
<b>2.2 Membranas para Pervaporação</b> .....	<b>46</b>
2.2.1 Métodos comuns de produção de membranas .....	52
2.2.1.1 Método sol-gel.....	52
<b>2.3 Nanocompósitos poliméricos</b> .....	<b>54</b>
<b>2.4 Sonicação por Ultrassom</b> .....	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>61</b>
<b>3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS</b> .....	<b>69</b>
<b>3.1 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>69</b>
3.1.1 Materiais.....	69
3.1.2 Métodos .....	69
3.1.2.1 Modelo experimental e análise estatística.....	69
3.1.2.2 Síntese das membranas .....	71
3.1.2.4 Caracterização das membranas nanocompósitas .....	72
3.1.2.4.1 Determinação do Grau de Inchamento .....	72
3.1.2.4.2 Determinação da Massa Específica .....	73
3.1.2.4.3 Espessura Média das Membranas .....	75
3.1.2.4.4 Termogravimetria (TGA) .....	75
3.1.2.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR) .....	75
3.1.2.4.6 Ângulo de Contato.....	76
3.1.2.4.7 Ensaios Mecânicos .....	76
3.1.2.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	77
<b>3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>78</b>
3.2.1 Ensaios de Inchamento .....	78
3.2.2 Espessura Média das Membranas .....	85
3.2.3 Termogravimetria (TGA) .....	86
3.2.3 Análises por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	93
3.2.4 Ângulo de Contato .....	95
3.2.5 Ensaios Mecânicos .....	100

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	105
<b>3.3 CONCLUSÕES.....</b>	<b>107</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>
<b>4 AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO E DA SELETIVIDADE DAS MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS PARA SEPARAÇÃO DE ETANOL/ÁGUA (EtOH/H<sub>2</sub>O).....</b>	<b>117</b>
<b>4.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>117</b>
4.1.1 Ensaio de permeação.....	117
4.1.2 Seletividade.....	121
<b>4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>123</b>
4.2.1. Ensaio de Permeação .....	123
4.2.2 Seletividade.....	125
<b>4.3 CONCLUSÕES.....</b>	<b>128</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>130</b>
<b>5 CONCLUSÕES FINAIS .....</b>	<b>133</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>136</b>

## **DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO**

### **AUMENTO DA SELETIVIDADE COM A INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE EM MEMBRANAS DE PDMS/TEOS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**

#### **➤ Por quê?**

- Uso de fontes renováveis;
- Aprimorar a técnica de síntese de membranas hidrofóbicas de menor custo;
- Melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e a polaridade das membranas;
- Aumentar a seletividade e o fluxo de permeado para substâncias com maior afinidade com a membrana nanocompósita;
- Necessidade de melhorar a eficiência do processo de pervaporação;
- Busca pela redução de custos operacionais, inovação tecnológica e aplicação industrial;

#### **➤ Quem já fez?**

- Até o momento, não há registros de patentes referente ao aumento da seletividade com a incorporação de nanocristais de celulose em membranas de PDMS/TEOS para aplicação em processo de pervaporação;

#### **➤ Hipóteses**

- É possível produzir uma membrana hidrofóbica com adição de nanocristais de celulose;
- O método de sonicação por ultrassom é eficiente para a dispersão dos nanocristais de celulose na matriz polimérica;

- De que forma a adição de concentrações maiores de nanocristais de celulose melhora ou afeta as propriedades mecânicas, a polaridade e a morfologia;
- A adição dos nanocristais de celulose nas membranas pode influenciar na seletividade e no fluxo total;
- Qual será o comportamento das membranas de PDMS/TEOS com a adição dos nanocristais de celulose;

➤ **Métodos experimentais**

- Dispersão dos nanocristais de celulose em solventes pelo método de sonicação por ultrassom;
- Síntese de membranas pelo método sol-gel;
- Caracterização das membranas sem e com a adição dos nanocristais de celulose;
- Ensaio de permeação e avaliação da seletividade para as membranas nanocompósitas na separação de misturas binárias (etanol/água);

➤ **Respostas**

- Determinar os melhores parâmetros e condições para a síntese de membranas nanocompósitas;
- Identificar o melhor Ensaio quanto a polaridade e as propriedades mecânicas;
- Avaliar a permeabilidade e a seletividade das membranas;
- Definir a melhor membrana com adição de nanocristais de celulose;
- Aplicar em processos industriais;



## **ESTRUTURA DO DOCUMENTO**

Esse documento está organizado na forma de Capítulos. O Capítulo 1 apresenta a introdução e os objetivos. No Capítulo 2 encontra-se os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica sobre os assuntos abordados. O Capítulo 3 abordará os materiais e métodos para a síntese e a caracterização das membranas, os resultados obtidos para esta etapa, bem como as conclusões parciais. O Capítulo 4 descreve os materiais e métodos, os resultados e discussões, bem como as conclusões para a avaliação de permeação e da seletividade das membranas no sistema de pervaporação. No Capítulo 5 estão apresentadas as conclusões finais.



## 1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas (PSM) se tornaram uma tecnologia atraente e novas pesquisas estão sendo desenvolvidas nesta área, pelos benefícios apresentados como alta seletividade, facilidade de escalonamento, flexibilidade de operação e baixa demanda energética. Entre os PSM, a pervaporação (PV) é considerada uma alternativa em crescimento e com aplicação em diversas áreas. Dentre as aplicações do processo de pervaporação, vale destacar o controle da poluição pela remoção de compostos orgânicos contaminantes de águas (KUJAWA; CERNEAUX; KUJAWSKI, 2015; ALIABADI; AROUJALIAN; RAISI, 2012; ALMEIDA, 2007), recuperação de álcoois (KUJAWSKA et al., 2016; CHANG C. L; CHANG M. 2004; CHAI et al., 2015; TOTH; MIZSEY, 2015; WU et al., 2015; SANO et al., 1994), recuperação de aromas ou compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas diluídas (SOARES, 2017; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2013 MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011).

É considerável a quantidade de pesquisas sobre a separação ou recuperação de etanol em solução aquosa, além disso, a separação de componentes com características físico-químicas semelhantes exige processos altamente dispendiosos e, muitas das vezes, pouco eficientes. Atualmente, o grande desafio é desenvolver membranas de pervaporação que sejam altamente seletivas e permeáveis, mas também com maior resistência mecânica e estáveis para aplicações industriais. Entretanto, a pesquisa no Brasil ainda é incipiente e carece de investimentos no que diz respeito à produção de membranas e seu uso nos processos de pervaporação. Deste modo, abordar um tema de difícil compreensão tanto relativo aos fenômenos envolvidos na síntese das membranas, como aos envolvidos particularmente na incorporação de nanocristais de celulose, formando um nanocompósito, apresenta importância no cenário atual.

Os nanocompósitos poliméricos são definidos como materiais formados por uma matriz polimérica (fase contínua) e compostos de partículas dispersas com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (fase dispersa). Estes materiais usualmente apresentam propriedades mecânicas bastante atrativas, superiores aos

compósitos convencionais e maior resistência térmica (MOON et al., 2011). Geralmente, quem lhe confere estas características são as nanopartículas incorporadas na matriz polimérica, mais usualmente, os nanocristais de celulose (CNC).

Os CNC obtidos a partir de fontes renováveis, têm despertado grande interesse, em especial as relacionadas com nanoestruturas, que tem proporcionado a criação de novos materiais para aplicações nas mais diversas áreas, com destaque na produção de embalagens, construção civil, entre outros. Devido a sua característica hidrofílica, os nanocristais de celulose apresentam melhor dispersão em água, no entanto, o maior desafio é a dispersão em outros solventes com polaridades distintas e uma alternativa vem sendo utilizada, a sonicação por ultrassom.

Portanto, com o intuito de justificar a presente proposta deste estudo, realizou-se uma pesquisa nas coleções internacionais e nacionais de patentes, PATENTSCOPE. Na Tabela 1 estão expostos os registros encontrados, sendo que, foram constatadas somente três patentes relacionadas com membranas nanocompósitas, uma vez que não foram encontrados depósitos de patentes referente a incorporação de nanocristais de celulose em membranas de poli(dimetilsiloxano) – PDMS e tetraetoxisilano -TEOS para aplicação em processo de pervaporação. Diante disso, comprova-se que o tema selecionado é inovador para a área proponente, de grande interesse tecnológico e industrial.

**Tabela 1:** Registros de patentes encontradas no PATENTSCOPE com as palavras-chave: membranas nanocompósitas.

<b>Título da patente</b>	<b>Ano de publicação</b>	<b>País de Origem</b>
Membranas nanocompósitas e métodos de fabricação e utilização das mesmas	2011	Brasil
Processo de obtenção de membranas nanocompósitas de polissulfona com argila bentonita sódica para microfiltração e membranas nanocompósitas resultantes	2011	Brasil
Membranas poliméricas contendo nanotubos de SiO <sub>2</sub> funcionalizados aplicadas à nanofiltração de águas e processos de preparação	2016	Brasil

A realização desta pesquisa é pioneira no Laboratório do Grupo de Energia e Ciências dos Materiais do Instituto de Química da UFBA e tem a finalidade de “abrir as portas” para um tema com elevada relevância nas áreas dos processos de materiais poliméricos e processos com membranas, permitindo que outros estudos sejam elaborados e conduzidos. Neste contexto, este projeto tem como objetivo principal a síntese de membranas nanocompósitas, melhorando suas características mecânicas e aprimorando a seletividade com a adição de nanocristais de celulose obtidos de fontes renováveis.

### **1.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste estudo é preparar, caracterizar e aplicar as membranas à base de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), reticuladas por tetraetoxissilano (TEOS) e com adição de nanocristais de celulose obtidos de fontes renováveis em processo de pervaporação.

## 1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar e definir os parâmetros (razão PDMS/TEOS, concentração de nanocristais de celulose e a temperatura) para a síntese das membranas nanocompósitas de acordo com a técnica sol-gel;
- Caracterizar as membranas quanto a morfologia, polaridade e propriedades mecânicas;
- Avaliar o desempenho das membranas (fluxo permeado e a seletividade) no processo de pervaporação para misturas de etanol/água (EtOH/H<sub>2</sub>O).

## REFERÊNCIAS

- ALIABADI, M.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A. Removal of styrene from petrochemical wastewater using pervaporation process. *Desalination*, v. 284, p. 116–121, 2012.
- ALMEIDA, K. M. Aplicação dos Processos de Pervaporação e Fenton para Remoção de Estireno e Reuso de Água de Processo. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, v. 42, p. 1240-1253, 2009.
- CALLISTER Jr, W. D.; Composites. In: *Materials Science and Engineering. An. Introduction*. John Wiley & sons, New York, 4ª ed., cap.17, p. 510-548. 1997.
- CHAI, L. et al. Pervaporation separation of ethanol–water mixtures through B-ZSM-11 zeolite membranes on macroporous supports. *Journal of Membrane Science*, v. 491, p. 168–175, 2015.
- CHANG C. L; CHANG M. S. Preparation of multi-layer silicone/PVDF composite membranes for pervaporation of ethanol aqueous solutions. *J Membr Sci* 238:117–122, 2004.
- CHENG, X., PAN, F., WANG, M., LI, W., SONG, Y., LIU, G., JIANG, Z. Hybrid membranes for pervaporation separations. *Journal of Membrane Science*, 541(May), 2017.
- KUCHARSKI, M.; STELMASZEK, J. - "Separation of Liquid Mixtures by Pervaporation"; *Ind. Chem. Eng.*, v. 7. P. 618, 1967.
- KUJAWA, J.; CERNEAUX, S.; KUJAWSKI, W. Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 474, p. 11–19, 2015.
- KUJAWSKA, A. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 159, p. 68–80, 2016.
- LI, L., XIAO, Z., TAN, S., PU, L., ZHANG, Z. Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, n. 243, p. 177-187, 2004.
- LI, S., SRIVASTAVA, R., PARNAS, R.S. Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri layer PDMS composite membrane. *Journal of Membrane Science*, n.363, p. 287–294, 2010.

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. *Journal Of Food Engineering*, [s.l.], v. 105, n. 1, p.98-104, jul. 2011.

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. *Journal Of Membrane Science*, [s.l.], v. 428, p.371-379, fev. 2013.

NOUR, M., BEREAN, K., GRIFFIN, M. J., MATTHEWS, G. I., BHASKARAN, M., SRIRAM, S., KALANTAR-ZADEH, K. Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, n. 161, p. 982-988, 2012.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C. MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils: Degumming by polymeric membranes. *Separation and Purification Technology*, 23, p. 417– 422, 2001.

ONG, Y. K., SHI, G. M., LE, N. L., TANG, Y. P., ZUO, J., NUNES, S. P., & CHUNG, T. S. Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003>

PATTERSON, J. M. and Tsai, S.; Reinforcement. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Mark, H.F.; Bikales, N. M.; Overbeyer, C. G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & sons, Inc, New York, vol. 14, p. 391-410. 1989.

PENG P, SHI B, LAN Y. A review of membrane materials for ethanol recovery by pervaporation. *Sep Sci Technol* 2010.

RAO, H., LIU, F., ZHANG, Z. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane. *Journal of Membrane Science*, n. 303, p. 132-139, 2007.

SANO T, YANAGISHITA H, KIYOZUMI Y, MIZUKAMI F AND HARAYA K. Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation. *J Membr Sci* 95:221–228, 1994.

SHACKELFORD, J. F.; Composites. In: *Introduction to Materials Science for Engineers*. Prentice Hall International, 4<sup>a</sup> ed., cap. 10, p. 392-426. 1998.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. *O Papel*, v. 70, p. 34-52, 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p.661-671, 2009.



SOARES, L. S. Pervaporação para recuperação de compostos orgânicos voláteis do resíduo do processamento destras 9Crassostrea gigas). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2017. Tese (Doutorado).

SLATER CS, HICKEY PJ; JURICIC FP. Pervaporation of aqueous ethanol mixtures through poly(dimethyl siloxane) membranes. Sep Sci Technol 25:1063–1077, 1990.

TOTH, A. J.; MIZSEY, P. Methanol removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modelling. Chemical Engineering Research and Design, v. 98, p. 123–135, 2015.

WU, H. et al. Acetone–butanol–ethanol production using pH control strategy and immobilized cells in an integrated fermentation– pervaporation process. Process Biochemistry, v. 50, n. 4, p. 614–622, 2015.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo encontra-se os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica sobre os assuntos abordados neste estudo.

### 2.1 Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) têm recebido atenção crescente ao longo dos últimos anos, uma vez que se pode recuperar componentes com alto valor de mercado, mas também pelos benefícios apresentados como alta seletividade, facilidade de escalonamento, flexibilidade de operação, eliminação do desperdício de água e baixa demanda energética, quando comparados aos processos convencionais (extração, destilação, entre outros).

Atualmente, a tecnologia de separações por membranas vem se destacando e cada vez mais surgem novas aplicações na indústria de alimentos, de biotecnologia, farmacêutica, petroquímica, sendo que, há muitos desafios a serem superados (CHENG et al., 2017; ONG et al., 2016; KUMAR et al., 2013; BAKER, 2004; OCHOA et al., 2001, MULDER, 2000; PETRUS, 1997).

Os estudos sistemáticos sobre membranas começaram no século XVIII, porém a primeira aplicação significativa foi ao término da segunda guerra mundial em 1945, quando foram desenvolvidos filtros para a produção de água potável; mais tarde esta tecnologia viria a ser explorada e desenvolvida pela Millipore Corporation, a primeira e maior produtora de membranas de microfiltração dos EUA (BAKER, 2004). Segundo Nobrega et al. (1991), determinadas separações, no entanto, só se tornaram possíveis com a chegada dos PSM, isso graças a alta especificidade desses processos, que utilizam membranas com características cada vez mais definidas e controladas. Os PSM têm sido propostos como alternativas mais econômicas aos processos convencionais de separação (extração, destilação, entre outros), pois estes demandam investimentos elevados em equipamentos e possuem operação mais complexa (DI LUCCIO, 2001).

A escolha do PSM adequado deve ser feita considerando-se as características dos componentes e as propriedades que serão explorados para se promover a

separação (RAMOS, 2012). Esses processos diferem entre si quanto ao tipo de membrana utilizada na separação, as condições de operação e a força motriz promotora do movimento (LOPES, 1999). O transporte através das membranas é determinado pela força motriz (pressão e/ou gradiente de concentração) agindo sobre os componentes individuais devido a sua mobilidade e concentração na interface com a membrana. De acordo com Mulder (1996), a mobilidade é determinada pelo tamanho molecular do penetrante e a estrutura física do material na interface, enquanto que a concentração do penetrante na interface da membrana é principalmente determinada pela afinidade química entre o penetrante e a membrana.

O desempenho de uma membrana pode ser influenciado por sua composição química, temperatura, pressão, fluxo de alimentação, por interações entre componentes da alimentação e a superfície das membranas (COUTINHO et al., 2009). Alguns parâmetros básicos são requeridos para os PSM, como elevado fluxo, boa estabilidade mecânica e boa seletividade para as substâncias que se deseja separar. A alta seletividade está geralmente relacionada a propriedades da membrana, como o tamanho de poro, resistência hidráulica e baixa permeabilidade (CHEN et al., 2006). Um resumo das características e aplicações dos principais processos de separação por membranas pode ser observada através da Tabela 2.

**Tabela 2:** Processos de separação por membranas.

<b>Processo</b>	<b>Força Motriz</b>	<b>Material Retido</b>	<b>Material que Permeia</b>	<b>Membrana</b>
Microfiltração	$\Delta P$ (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão bactérias Massa molar > 500000 Da	Água e sais dissolvidos	Porosa
Ultrafiltração	$\Delta P$ (1 – 7 atm)	Coloides, macromoléculas Massa molar > 5000 Da	Água, sais solúveis de baixa massa molar, açúcares	Porosa
Nanofiltração	$\Delta P$ (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média entre 500 e 2000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Porosa/densa
Osmose Inversa	$\Delta P$ (15-50 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água	Densa
Diálise	$\Delta C$	Moléculas de massa molar maior que 5000 Da	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Porosa
Eletrodiálise	$\Delta V$	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Porosa
Permeação de Gases	$\Delta P$ e $\Delta C$ (0,5 – 0,2 atm)	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Densa
Pervaporação	Gradiente de pressão de vapor	Líquido	Vapor	Densa

Permeação de vapor	Gradiente de potencial químico	Vapor	Vapor	Densa
Destilação por membranas	Gradiente de pressão de vapor	Líquido	Vapor	Porosa

---

Fonte: Modificado de Habert et al. 2006.

$\Delta P$  = diferencial de pressão.

$\Delta C$  = diferencial de concentração.

$\Delta V$  = diferencial de potencial elétrico.

Dentre os PSM, o processo de pervaporação, vem se destacando com aplicações em diversas áreas. Este processo requer membranas densas e com alta seletividade, no entanto, essas membranas são consideradas de alto custo e com baixa resistência mecânica, sendo necessário a utilização de um suporte para maior eficiência. Este estudo tem como objetivo a síntese de membranas poliméricas com a incorporação de nanocristais de celulose para o aumento da seletividade na recuperação de etanol pelo processo de pervaporação. A seguir veremos com mais detalhes este processo de separação com membranas que vem ganhando cada vez mais ênfase e despertando o interesse industrial.

### **2.1.1 Processo de pervaporação (PV)**

O processo de pervaporação (PV) já é conhecido desde o início do século XX. No entanto, somente no final da década de 80 este processo obteve aceitação da indústria química, sendo reconhecido como uma alternativa viável para separação e recuperação de misturas líquidas (FLEMING, 1992). As primeiras observações do fenômeno de pervaporação foram feitas por Kober em 1917, utilizando filmes de nitrato de celulose em soluções aquosas de albumina e tolueno. Na década de 1950, Heisler foi o primeiro a publicar um trabalho quantitativo de pervaporação envolvendo membranas de celulose para a desidratação de etanol. O avanço da pervaporação em aplicações industriais foi realizado em 1982 pela GFT (Gesellschaft für Trennverfarrung, Hamburgo, Alemanha). Depois disso, a pervaporação desenvolveu-se rapidamente em aplicações de grande escala e várias empresas, incluindo a PolyAn GmgH na Alemanha, a Sulzer Chemtech na Suíça e a SMART Chemical Company Ltd. no Reino Unido passaram a produzir membranas comerciais de pervaporação (LUIS et al., 2013, GALLEGO-LIZON et al., 2002).

Atualmente, mais de 100 aparatos de pervaporação foram estabelecidos mundialmente e as principais aplicações relatadas pela literatura são na recuperação de produtos voláteis, desidratação de solventes orgânicos de baixo peso molecular e concentração de produtos sensíveis. No caso de separação de misturas azeotrópicas, soluções com pontos de ebulição similares, compostos termicamente sensíveis, misturas orgânicas e biológicas, bem como na remoção de compostos orgânicos diluídos em soluções aquosas, a pervaporação tem sido considerada uma tecnologia

promissora (ONG et al., 2016). Alguns destes estudos, estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Trabalhos publicados utilizando o processo de pervaporação.

<b>Linha de pesquisa</b>	<b>Autores</b>
Fracionamento de líquidos orgânicos	Habert 1971; Pierzinski 1973; Campello 1981; Figueiredo 2004, Oliveira 2008
Mecanismo de transferência de massa no processo de pervaporação	Pereira 1995
Uso da pervaporação em processos híbridos para a desidratação de óleo de correntes industriais	Chamberlain et al. 1995
Produção de etanol e frutose em biorreatores integrado a processos com membranas	Di Luccio 2001
Filmes densos a base de poliuretano para separação de misturas de líquidos orgânicos bicomponentes e multicomponente	Cunha 1997 e 2001; Ramos 2012
Remoção de compostos orgânicos contaminantes de águas	Almeida 2007. Kujawa; Cerneaux; Kujawski 2015; Aliabadi; Aroujalian; Raisi 2012
Busca de novos polímeros naturais para síntese de membranas para a desidratação de etanol por pervaporação	Fernandes 2010



Preparo e caracterização de membranas de matriz mista de PDMS com carvão ativado para separação de soluções aquosas por pervaporação

Gonçalves 2015

Soluções binárias contendo: acetona - água, butanol - água, etanol – água e acetato de etila – água

Pessoa 1983; Kujawska et al., 2016; Mafi et al., 2012; Chang C. L.; Chang M. 2004; Mafi et al., 2012; Chang C. L.; Chang M. 2004; Sano et al., 1994

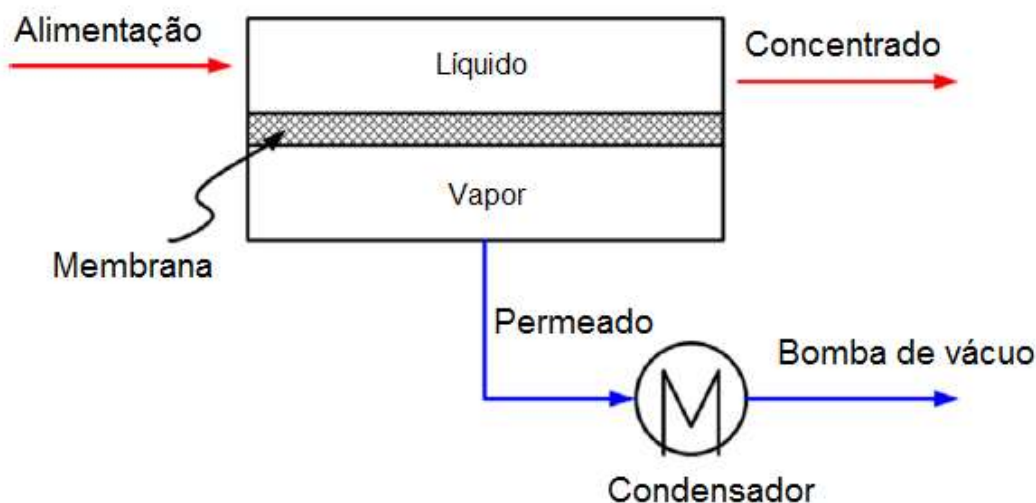
Recuperação de compostos orgânicos voláteis por pervaporação

Shepherd 2000; Pereira et al., 2005; Figoli et al., 2010; Martinez, Sanz e Beltrán 2014; Dawiec et al., 2015; Soares 2017

---

Segundo Di Luccio (2001), a pervaporação pode ser definida como um processo de separação onde uma mistura líquida é vaporizada parcialmente e seletivamente através de uma membrana densa de polímero. A corrente de alimentação flui ao longo de um dos lados da membrana, uma fração desta alimentação permeia a membrana, passando para o estado vapor no lado do permeado, que é mantido sob vácuo ou sob a corrente de um gás inerte. O permeado é recolhido depois de condensado e será enriquecido no componente que tem maior afinidade com a membrana, como representado na Figura 1. A corrente não permeada apresenta redução na concentração deste componente.

**Figura 1:** Representação esquemática do processo de pervaporação.



Fonte: Adaptado de Ong et al. 2016.

No caso da pervaporação, a diferença de potencial químico é expressa pela diferença de pressão parcial entre os dois lados da membrana (BASILE et al., 2015). A pressão parcial da alimentação está fixa pela sua temperatura e composição. Desta forma, o único modo de aumentar a força motriz ao transporte é diminuir a pressão parcial do lado do permeado. Isto pode ser alcançado de diferentes maneiras. Uma delas consiste em manter o lado do permeado sob pressão reduzida, por remoção contínua dos vapores permeados através de uma bomba. Outra alternativa é fazer a passagem contínua, pelo lado do permeado, de um gás cuja pressão de vapor seja bem pequena. Outra opção é conectar-se um condensador bem próximo à saída do permeado para a condensação de todos os vapores que permeiam a membrana.

Outro modo de operação é a combinação de outros dois descritos acima, onde se faz vácuo do lado do permeado, conectando-se à linha um condensador (Figura 1). Todo vapor que passa pela membrana é condensado, enquanto a bomba de vácuo age retirando os gases não condensáveis do compartimento do permeado, especialmente ar, que pode entrar no lado do permeando, prejudicando o transporte dos vapores que vêm da membrana até o condensador (DI LUCCIO, 2001).

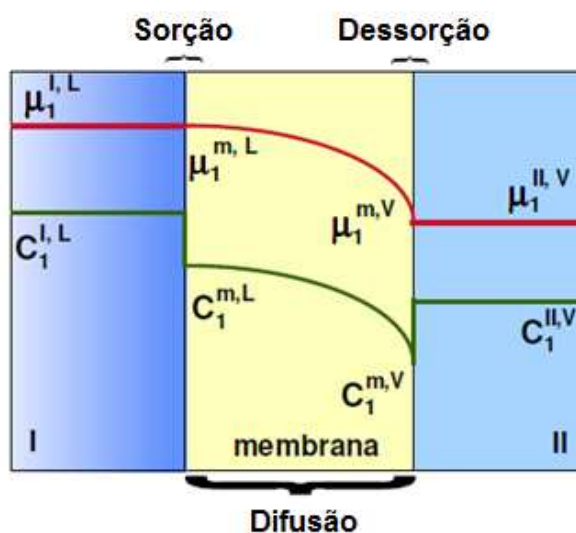
Segundo Nobrega et al. (1991), diferente dos outros processos de separação com membranas, o fracionamento na pervaporação ocorre com mudança de fase. Desta forma, pelo menos a entalpia de vaporização deve ser fornecida, uma vez que as espécies permeantes passam para o estado vapor somente após a permeação através da membrana. Esta energia é retirada da alimentação, o que leva a temperatura do líquido em contato com a membrana a diminuir. Portanto, para se manter a eficiência da separação pode-se operar com a corrente de alimentação a temperatura tão alta quanto possível, podendo-se assim alcançar a força motriz máxima para o transporte. Cabe ressaltar ainda a alta sensibilidade do processo à pressão do lado do permeado. Deve-se então assegurar a pressão constante neste compartimento, evitando-se vazamentos, que podem levar à perda de eficiência do processo.

Ainda segundo Di Luccio (2001), em alguns casos, quando o soluto ao qual a membrana é mais seletiva se encontra em baixas concentrações, o fenômeno da polarização de concentração é mais significativo. Na pervaporação esse fenômeno se caracteriza pelo desenvolvimento de uma camada limite devido à queda de concentração do soluto mais diluído próximo à superfície da membrana. Assim, além da resistência da membrana, haverá a resistência à transferência de massa devido à difusão do soluto mais diluído na camada limite, levando à queda do desempenho da separação, caracterizada pela diminuição dos fluxos de permeado e da seletividade.

O modelo mais aceito para o transporte através de uma membrana de pervaporação é o de sorção-difusão, que foi proposto por Binning 1961. Ele é composto por três etapas sucessivas, conforme pode-se visualizar na Figura 2.

- 1) Sorção seletiva dos permeantes na camada superficial da membrana;
- 2) Difusão dos permeantes através da membrana;

## 3) Dessorção dos permeantes no lado do permeado.

**Figura 2:** Representação esquemática do modelo sorção-difusão.

Fonte: Adaptado Di Luccio, 2001.

Os principais parâmetros para a avaliação da eficiência de separação de uma membrana em pervaporação são o fluxo de permeado ( $J$ ) e a seletividade ( $\alpha$ ). Ambos são influenciados pelas etapas de sorção e difusão, e são controlados essencialmente pela membrana. A diferença de afinidade entre polímero que constitui a camada seletiva e os solutos será responsável pela seletividade da membrana. O fluxo depende da mobilidade dos solutos no material polimérico. Desta forma, quanto mais fina for a camada seletiva, maior será o fluxo de permeado (DI LUCCIO, 2001).

A etapa de dessorção é desprezível desde que a pressão parcial do componente no permeado seja baixa suficiente. Além disto, esta etapa é suficientemente rápida para não influenciar significativamente a resistência global à transferência de massa (NAWAWI, 1997).

Segundo Fernandes (2010), a sorção é uma etapa termodinâmica determinada pela natureza química do polímero constituinte da membrana e do permeante. A difusão é uma etapa cinética determinada pela estrutura física do polímero e pelo tamanho das moléculas do permeante. Na maioria dos casos, a difusão é considerada a etapa limitante do processo por ser mais lenta que a sorção. A transferência de

massa que ocorre em uma membrana para um determinado componente “*i*” pode ser descrita pela primeira lei de Fick (Equação 1):

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dX} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $J_i$  representa o fluxo do componente “*i*”;  $D_i$  é o coeficiente de difusão,  $dC_i/dX$  é o gradiente da concentração dos componentes através de uma membrana com espessura ( $\ell$ ). Se a concentração da superfície da membrana nos lados de alimentação e permeado forem  $C_{i1}$  e  $C_{i2}$  ( $C_{i1} > C_{i2}$ ), respectivamente, esta equação pode ser reescrita como:

$$J_i = D_i \frac{C_{i1} - C_{i2}}{\ell} \quad (\text{Equação 2})$$

Além disso, para as membranas poliméricas, as concentrações  $C_{i1}$  e  $C_{i2}$  são descritas utilizando o coeficiente de solubilidade  $S_i$  como função de cada pressão parcial,  $p_{i1}$  e  $p_{i2}$ :

$$C_{i1} = S_i p_{i1} \quad (\text{Equação 3})$$

$$C_{i2} = S_i p_{i2} \quad (\text{Equação 4})$$

Por isso, a Equação 2 é dada como:

$$J_i = D_i S_i \frac{p_{i1} - p_{i2}}{\ell} = P_i \frac{p_{i1} - p_{i2}}{\ell} \quad (\text{Equação 5})$$

A permeabilidade ( $P_i$ ) do componente *i* que atravessa uma membrana pode ser expressa em termos de fatores de solubilidade e difusividade, que são conceitos definidos para o mecanismo de solução-difusão, dada pela Equação 6.

$$P_i = S_i D_i \quad (\text{Equação 6})$$

Uma limitação da equação de Fick está no fato de que esta teoria foi definida para sistemas binários e ideais. Para evitar este problema, várias adaptações a esse modelo podem ser encontradas, onde os autores inserem expressões para a dependência da difusividade com a concentração, ou ainda expressões que prevê o acoplamento de fluxos (MULDER 1991 apud DI LUCCIO, 2001; NEEL, 1995).

A elaboração de modelos de transporte para descrever o processo de pervaporação torna-se então complexa, uma vez que a solubilidade de um componente em uma mistura líquida na membrana será diferente da solubilidade deste mesmo componente quando puro, devido aos efeitos de não idealidade (DI LUCCIO, 2001). Existem várias publicações propondo diferentes modelos para a predição de fluxo na pervaporação de diferentes tipos de misturas (HEINZ, 1994; JI, 1994; WIJMANS, 1993; YEOM, 1992; MULDER, 1984). No entanto, a descrição detalhada de modelos existentes para a pervaporação não faz parte do objetivo deste estudo. A descrição da pervaporação ficará limitada ao equacionamento básico para o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo.

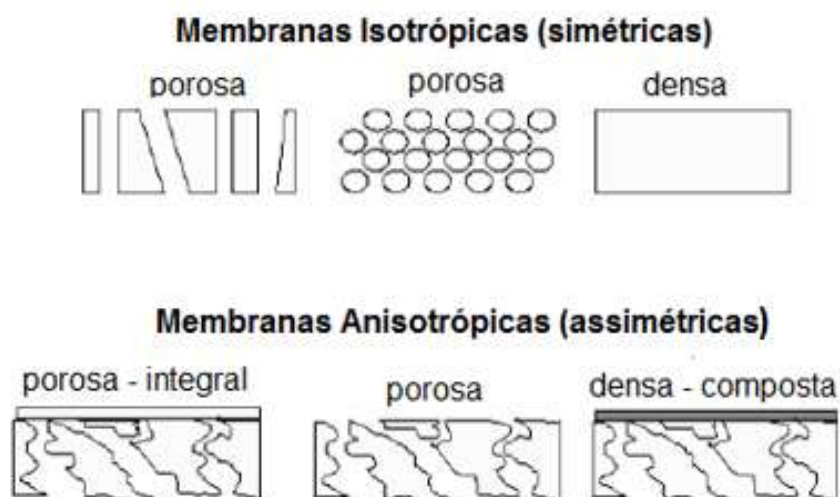
Neste estudo as membranas foram avaliadas quanto a permeabilidade e a seletividade pelo processo de pervaporação, mantendo-se constantes os parâmetros de processo, tais como: a temperatura de processo, a composição da alimentação, a pressão do permeado e a pressão de alimentação.

## **2.2 Membranas para Pervaporação**

Rautenbach (1989), define membrana como uma barreira seletiva ao transporte de matéria e energia entre duas fases. Uma definição complementar seria apresentada pelos autores Habert et al. 2006 que definem membrana como uma barreira entre duas fases e que, em presença de um gradiente de potencial, permite a passagem das espécies presentes com velocidades distintas. As membranas podem ser encontradas em duas geometrias: planas e cilíndricas. As planas apresentam configuração em espiral ou placa e já as cilíndricas, apresentam configuração tubular, capilar ou de fibra oca. Quanto à morfologia, as membranas são classificadas como densas ou porosas, como pode ser observado na Figura 3. No

entanto, as membranas utilizadas no processo de pervaporação (PV) apresentam morfologia densa e geometria plana.

**Figura 3:** Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia das membranas sintéticas.



Fonte: Adaptado Habert et al. 2006.

Em geral, existem três tipos de materiais que constituem as membranas: materiais poliméricos, inorgânicos e os híbridos. Os polímeros são usados em primeiro lugar e mais amplamente como materiais de membrana de pervaporação devido ao seu baixo custo, fácil processamento, boa estabilidade mecânica e propriedades de transporte ajustáveis. No entanto, as membranas poliméricas são limitadas pelo seu baixo desempenho de resistência à sujidade, baixa estabilidade química e térmica e, em particular, o efeito de compensação intrínseco entre a permeabilidade e a seletividade.

Em comparação, as membranas inorgânicas têm algumas superioridades distintas, como maior estabilidade química e térmica, maior resistência ao inchamento do solvente e propriedades mecânicas mais favoráveis. Muitas vezes, as membranas inorgânicas funcionam bem em altas temperaturas sob diferentes composições alimentares e concentrações. No entanto, as membranas inorgânicas têm óbvias restrições inerentes, tais como fracas propriedades de formação de película, alta

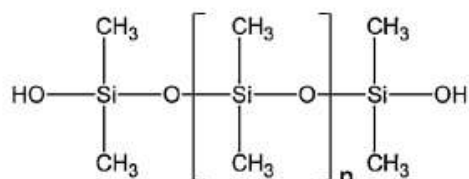
fragilidade e, portanto, são mais difíceis de serem fabricadas em grande escala e livres de defeitos.

As membranas híbridas podem herdar atributos superiores de ambas as membranas poliméricas e inorgânicas, integrando polímero com materiais inorgânicos/híbridos, sendo essas vigorosamente exploradas nos últimos anos. As membranas híbridas têm os recursos típicos da 4M: interações múltiplas, estruturas multiescala, multifase e múltiplas funcionalidades (LI et al., 2013). Diferentes interações entre a matriz polimérica e enchimentos, tais como ligação de hidrogênio, interação  $\pi$ - $\pi$ , força de van der Waals, ligação covalente ou ligação iônica, podem ser incorporados em membranas híbridas. As estruturas das membranas híbridas vão da nano à macro escala e são constituídas pela fase de polímero, fase inorgânica e fase de interface polímero-inorgânico. Diferentes combinações de polímeros e cargas as tornam em múltiplas funcionalidades (CHENG et al., 2017).

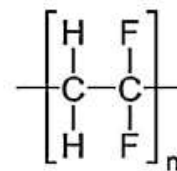
Dentre estas, as membranas usadas no processo de pervaporação apresentam características hidrofílicas, hidrofóbicas e organofílicas. Neste estudo foram preparadas membranas hidrofóbicas a partir do elastômero poli(dimetilsiloxano) (PDMS), sendo este o polímero mais utilizado entre os demais. Outros polímeros hidrofóbicos são usados com menor frequência, no preparo das membranas, são eles: o poli(fluoreto de vinilideno (PVDF), o polímero de microporosidade intrínseca 1 (PIM-1) e o poli(trimetilsililpropino) (PTMSP). A estrutura química desses polímeros hidrofóbicos, são mostradas na Figura 4.



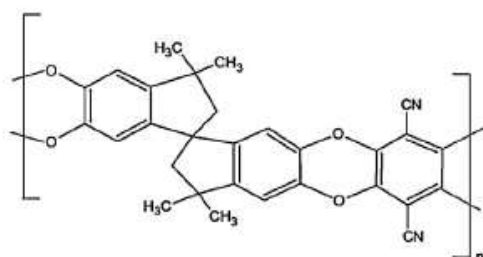
**Figura 4:** Polímeros hidrofóbicos mais usados na síntese de membranas utilizadas no processo de pervaporação.



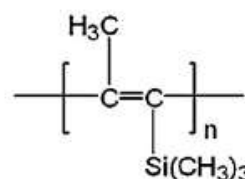
**Poli(dimetilsiloxano) - (PDMS)**



**Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF**



**Polímero de microporosidade intrínseca 1 - (PIM-1)**



**Poli(trimetilsililpropino) - (PTMSP)**

Fonte: Adaptado Ong et al. 2016.

O poli(dimetilsiloxano) – PDMS, vem sendo amplamente estudado e frequentemente considerado como o material de referência nesta aplicação, devido ao seu baixo custo, que é um fator de elevada importância, a biocompatibilidade, facilidade de produção, baixa toxicidade e ainda devido ao fato de ser facilmente manuseado à temperatura ambiente (NOUR et al., 2012; AINLA 2008; RAO et al., 2007). É composto por uma cadeia de Si-O, substituída por grupos metila e é essa configuração que confere grande flexibilidade ao material (RAO et al., 2007). As membranas à base de PDMS são preparadas via processo de reticulação e geralmente o fluxo de permeação dessas membranas é baixo.

As membranas de poli(dimetilsiloxano) - (PDMS), destacam-se nos processos de pervaporação, principalmente na separação ou recuperação de álcoois (ONG et al., 2017; CHENG et al., 2017; LI et al., 2010; PENG et al., 2010; SLATER et al., 1990). De acordo com Garcia et al. (2008), membranas hidrofóbicas de PDMS são mais permeáveis a compostos orgânicos do que a água, causando uma diminuição da concentração dos compostos em uma camada limite líquida. Então, o fenômeno de polarização por concentração ocorre. Conforme o modelo de resistências em série,

quando a resistência da camada limite é dominante, a transferência de massa através da membrana aumenta com a vazão devido a uma redução na espessura da camada limite. Entretanto, se as condições hidrodinâmicas são otimizadas, a resistência da membrana deve ser o passo limitante no processo de separação por pervaporação.

O PV torna-se viável na remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas quando a concentração de compostos orgânicos é relativamente baixa. Ao contrário da desidratação, a remoção de compostos orgânicos diluídos de soluções aquosas via processo de pervaporação requer a permeação preferencial de compostos orgânicos com tamanhos de moléculas maiores através da membrana. Assim, a membrana tem que ser feita de materiais organofílicos ou hidrofóbicos para aumentar a afinidade dos compostos orgânicos em relação a ela (ONG et al., 2016). O desempenho das membranas produzidas a partir de polímeros hidrofóbicos, para a recuperação de compostos orgânicos, é mostrado na Tabela 4.

A incorporação de materiais inorgânicos ou híbridos adequados na matriz polimérica pode aumentar tanto a seletividade da solubilidade quanto a seletividade da difusividade dos penetrantes através das membranas. A seletividade da solubilidade das membranas favorece as moléculas que têm forte afinidade com os materiais das membranas (CRESPO, BODDEKER, 1994). Assim sendo, várias pesquisas na área procuram melhorar a seletividade em relação a um componente específico ou às propriedades de formação de membranas (NOUR et al., 2012).

Neste contexto, neste estudo foi investigado a influência da incorporação dos nanocristais de celulose nas membranas constituída pelo polímero PDMS e reticuladas com TEOS. O objetivo foi produzir membranas planas, com característica hidrofóbica para separação de etanol em solução aquosa pelo processo de pervaporação. A morfologia das membranas está diretamente relacionada à técnica de preparo, onde veremos a seguir.

**Tabela 4:** Membranas poliméricas para recuperação de solventes orgânicos.

<b>Mistura da solução (em massa)</b>	<b>Membrana</b>	<b>Configuração</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fluxo (g/m<sup>2</sup>h)</b>	<b>Seletividade (orgânico/água)</b>	<b>Referência</b>
EtOH/H <sub>2</sub> O (5/95)	Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	–	20-90	–	9–10	VANE, 2005
EtOH/H <sub>2</sub> O (4/96)	Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com suporte de poliamida	Plana	45	1850	8,5	PENG et al., 2010
BuOH//H <sub>2</sub> O (1/99)	Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com suporte de macroporos cerâmicos	Fibra oca	40	1282	43	DONG et al., 2014
EtOH/H <sub>2</sub> O (5/95)	Poli(fluoreto de vinilideno) PVDF	Fibra oca	50	3500-8800	5–8	SUKITPANEENI, CHUNG, 2011
BuOH//H <sub>2</sub> O (1/99)	Poli(trimetilsililpropino) (PTMSP) com celofane	Plana	70	1000	70	FADEEV et al., 2001
EtOH/H <sub>2</sub> O (10/90)	Poli(trimetilsililpropino) (PTMSP)	Plana	50	800	17	GONZÁLEZ et al., 2004
EtOH/H <sub>2</sub> O (10/90)	Polímero de microporosidade intrínseca 1 (PIM-1)	Plana	60	1400	9	ADYMKANOV et al., 2008

Fonte: Adaptado Ong et al., (2016).

## 2.2.1 Métodos comuns de produção de membranas

Existem dois métodos de produção de membranas: o método físico (mistura física) e os métodos químicos (método sol-gel, método de polimerização *in situ*, método de estiramento, método de adesão, inversão de fases). Dentre todos, o método de mistura física e o método sol-gel são os dois métodos mais comumente usados para a síntese de membranas. Neste estudo foi escolhido o método de sol-gel para o preparo das membranas, conforme veremos a seguir.

### 2.2.1.1 Método sol-gel

O método sol-gel é bastante usado no preparo de membranas devido à sua facilidade de operação como a baixa temperatura e é considerada uma tecnologia limpa. Este método, exibe algumas vantagens competitivas: (1) a concentração, a proporção do polímero e do precursor são fáceis de controlar na solução; (2) a mistura molecular na solução de fundição em membrana permite que os enchimentos se dispersem homogêaneamente na rede polimérica, levando assim à diminuição dos vazios da interface; (3) os enchimentos podem formar ligações covalentes com a matriz polimérica durante o processo de hidrólise e poli condensação do precursor inorgânico, aumentando assim a resistência ao inchaço.

O termo “sol” é utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais (de 1 a 100 nm) de um sólido em um fluido. E o “gel” pode ser visto como uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. As reações de sol-gel envolvem duas etapas consecutivas: hidrólise de precursores inorgânicos para produzir grupos hidroxila e a poli condensação dos grupos hidroxila para formar uma rede tridimensional (TRIPATHI, SHAHI, 2011).

A hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos, juntamente com a solidificação simultânea de cadeias poliméricas, levam à formação de membranas híbridas com matriz polimérica e nano preenchimentos. Alguns parâmetros como a concentração do polímero, agente reticulante, a temperatura e o solvente utilizado,

podem afetar a morfologia e a estrutura da rede durante o processo de síntese da membrana.

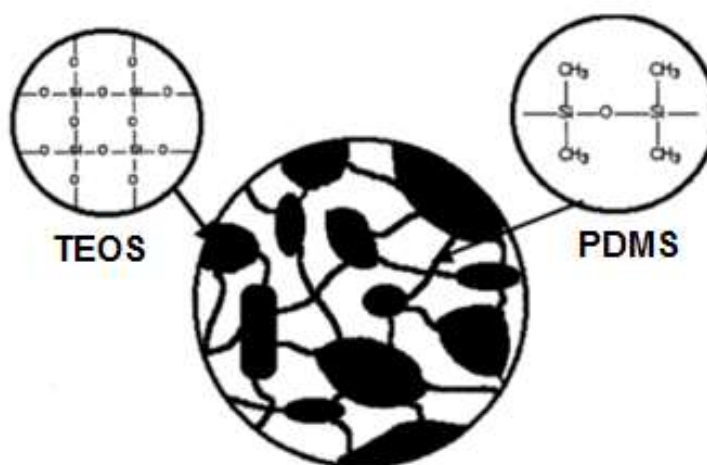
No processo sol-gel, os agentes reticulantes a base de sílica são os mais usados devido a sua disponibilidade (PARDO et al., 2011). Um grande número de precursores de silano, como o tetraetoxissilano (TEOS), podem não apenas fornecer componentes inorgânicos, mas também servem como reticulantes, melhorando consideravelmente a compatibilidade interfacial e reduzindo o efeito interfacial não ideal (SABETGHADAM, 2010; MA et al., 2009; OHSHIMA et al., 2005; KARIDURAGANVAR et al., 2005; KULKARNI et al., 2004; URAGAMI et al., 2002).

A natureza do catalisador, ácido ou básico, influencia fortemente a cinética de reação, assim como a estrutura final do gel (NAM et al., 2001; LEE, 1999). Se a hidrólise for catalisada por base, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo (JOSÉ, 2005).

As partículas funcionalizadas sintetizadas e a modificação química dos enchimentos não são fáceis de alcançar. Além disso, a taxa de reação do processo sol-gel é difícil de controlar, o que leva a uma baixa uniformidade e controle das partículas inorgânicas sob certas condições. Em outras palavras, a cinética do processo sol-gel é difícil e um fator crucial na fabricação de membranas ideais, pois a taxa de hidrólise e condensação dos precursores álcoois inorgânicos e a taxa de solidificação das cadeias poliméricas devem ser bem compatíveis (DANKS, HALL, 2016).

Na Figura 5 é possível observar a matriz polimérica formada a partir do polímero PDMS e reticuladas com TEOS, através do processo sol-gel.

**Figura 5:** Ilustração esquemática da matriz polimérica de PDMS reticulada com TEOS.



Fonte: Adaptado José, 2005.

Portanto, neste estudo foram preparadas membranas pelo método sol-gel a partir do polímero hidrofóbico PDMS, reticuladas com TEOS e com a incorporação dos nanocristais de celulose (CNC) obtidos de fibras de eucalipto, resultando assim, em uma membrana nanocompósita.

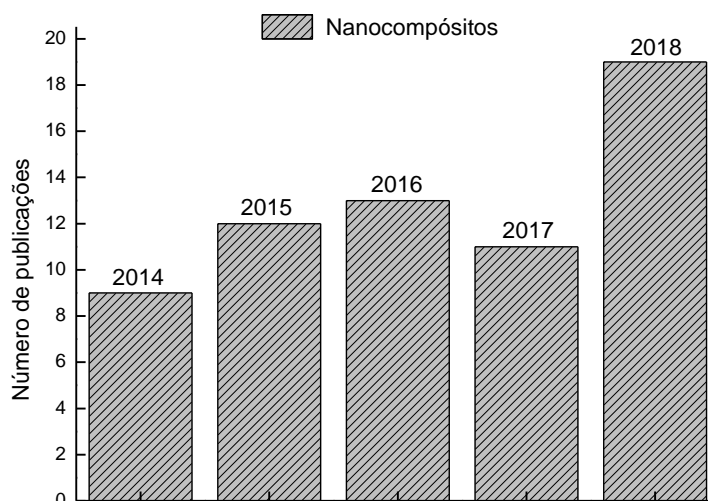
### 2.3 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são definidos como materiais formados por uma matriz polimérica (fase contínua) e compostos de partículas dispersas com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (fase dispersa). Estes materiais usualmente apresentam propriedades mecânicas bastante atrativas e superiores aos compósitos convencionais, e melhores propriedades térmicas (MOON et al., 2011). A melhoria nas propriedades do material ocorre devido ao fato de que as interações na interface entre matriz/reforço tendem a aumentar em escala nanométrica e isto faz com que haja um aumento nas propriedades do material (MORAES et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2011).

Na Figura 6 é possível observar que nos últimos quatro anos, houve um crescimento de registros de patentes no Brasil com os nanocompósitos, nos últimos.

A pesquisa foi realizada no banco de dados PATENTSCOPE em outubro de 2018 e isso demonstra o grande interesse tecnológico no desenvolvimento de tecnologias inovadoras.

**Figura 6:** Registros de patentes encontrados no banco de dados PATENTSCOPE com a palavra nanocompósitos nos últimos quatro anos.



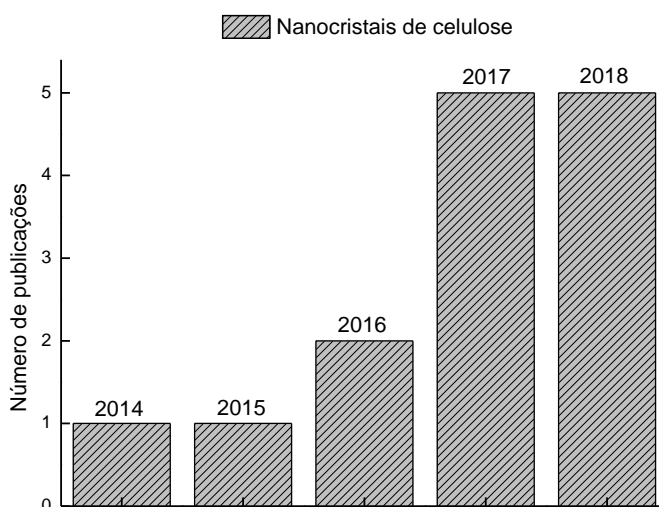
Neste contexto de nanocompósitos poliméricos, as membranas poliméricas nanocompósitas têm sido bastante estudadas e um fator importante a ser considerado na produção de membranas poliméricas são as variações nas condições de preparação das membranas, onde podem ocorrer mudanças significativas nas morfologias. Além disso, esses materiais vêm sendo também usados como suporte poroso na preparação de membranas densas (TAN, 2001; SEA, ANDO, KUSAKAE, MOROOKA, 1998; JAVAID, HUGHEY, VRUTBANGKUL, FORD, 2001) alterando completamente sua eficiência e aplicação industrial (THÜRMER, 2010).

Como exemplo de cargas em dimensões nanométricas têm-se os nanocristais de celulose, nanoesferas de sílica, nanotubos de carbono, nanopartículas de argila, negro de fumo e grafeno (BRITO et al., 2013; ARAÚJO et al., 2013; LIMA et al., 2012).

Muitos esforços têm sido direcionados para obtenção e uso de nanocristais obtidos a partir de polissacarídeos, tais como celulose (MATHEW, 2002). Neste contexto, na Figura 7 é possível observar que nos últimos quatro anos houve um crescente interesse nesta área no Brasil, com o aumento de registros de patentes

depositadas nos bancos de dados utilizando os nanocristais de celulose. Ao realizar a pesquisa no PATENTSCOPE em outubro de 2018, nota-se que não há registros de patentes com a utilização de nanocristais de celulose obtidos de fibras de eucalipto, tornando ainda mais relevante este estudo.

**Figura 7:** Registros de patentes encontrados no banco de dados PATENTSCOPE utilizando nanocristais de celulose.



Os nanocristais são importantes estruturas de dimensões nanométricas presentes nas fibras de celulose e obtidos pelo processo de hidrólise ácida. Com uma estrutura perfeita e bastante rígida eles podem ser empregados na obtenção de muitos materiais compósitos, substituindo os derivados de petróleo, por se tratar de uma fonte renovável que está se tornando cada vez mais escassa. Esta grande vantagem no isolamento dos nanocristais, ligada a criação de novos materiais, será usada em uma enorme quantidade de aplicações devido à sua versatilidade e ampla aplicabilidade, pois suas propriedades e comportamento podem ser facilmente ajustados pelas mudanças na composição do reforço e da matriz.

Para se obter estas suspensões, normalmente a celulose é submetida ao processo de branqueamento para purificação e remoção de outros constituintes. O material resultante é então desintegrado em água e a suspensão resultante é submetida ao tratamento com ácido para remoção da fase amorfa (SAMIR, 2005). As dimensões dos nanocristais de celulose (NC) dependem fundamentalmente da fonte



de celulose, que pode ser tanto de origem vegetal (algodão, sisal, eucalipto, palha de trigo, beterraba, batata), animal (tunicina, quitina) ou bacteriana (PEREIRA et al., 2014; DUFRESNE et al., 2013; LIN et al., 2012; KLEMM et al., 2011). Os NCs são definidos como partículas com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica que apresentam domínios cristalinos (NETO, 2013). A literatura reporta os nanocristais de celulose com diferentes termos tais como: cristalitos de celulose, cristais de celulose, *nanowhiskers* de celulose, celulose nanocristalina, entre outros (PENG et al., 2011; SHI et al., 2011).

Sua estrutura altamente ordenada pode conferir alta resistência e mudanças significativas em algumas propriedades como: elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade (HABIBI et al., 2010 apud MIRANDA, 2016). Isso ocorre porque, com a extração da celulose em escala nanométrica, a maioria dos defeitos associados à estrutura hierárquica de um organismo vegetal podem ser removidos, produzindo a base de construção para a preparação de uma nova geração de materiais, como os nanocompósitos baseados em celulose (MOON et al., 2011; HABIBI et al., 2010). As nanopartículas geralmente agregam rigidez a uma matriz polimérica e um dos motivos desse efeito, é a grande área de contato entre carga e matriz proporcionado pela carga nanoestruturada (CAO et al., 2008).

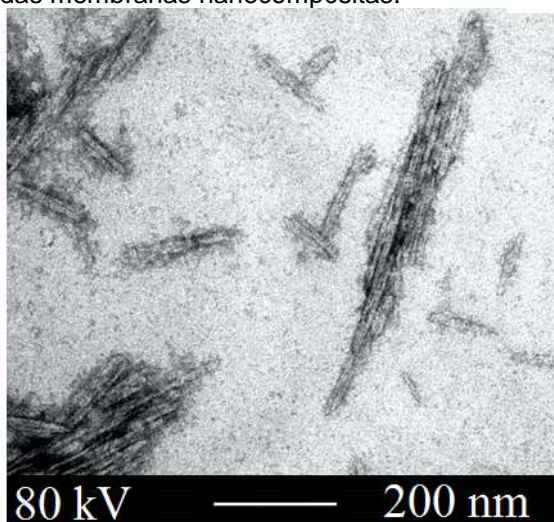
Em virtude dessas propriedades mencionadas, os NCs têm despertado grande interesse, em especial as relacionadas com nanoestruturas, que tem proporcionado a criação de novos materiais para aplicações nas mais diversas áreas, tais como, medicina, eletrônica, química, biologia, ciência dos materiais, bem como a de embalagens biodegradáveis, membranas com porosidades controladas e nanocompósitos biocompatíveis. No entanto, apesar de possuírem propriedades excepcionais ligadas a uma diversidade de aplicações, os nanocristais demonstram diferentes limitações que restringem o desenvolvimento de novos produtos à base destas nanopartículas (PEREIRA, 2014). Como os nanocristais são menores que 500 nm os nanocompósitos obtidos geram filmes transparentes ou translúcidos, o que aumenta muito o seu potencial de aplicação.

Segundo Azeredo (2009), o reforço de uma matriz polimérica com estas estruturas fornece um aumento de propriedades para o material através da aderência do reforço, que permite a transferência da carga externa aplicada (a resistência

depende de fatores como, adesão fibra-matriz, orientação da fibra). A fibra fornece resistência e rigidez ao compósito enquanto a matriz preenche os espaços vazios deixados pela fibra, dando sustentação à estrutura formada. Resumidamente, fibra e polímero combinam algumas propriedades físicas e mecânicas para gerar um novo material com novas propriedades (SILVA et al., 2009).

Na Figura 8 é possível observar a imagem por microscopia eletrônica de transmissão – MET, dos nanocristais de celulose obtidos de Eucalipto e que foram incorporados na matriz polimérica neste estudo. A celulose de eucalipto é um material de grande interesse acadêmico e industrial por se tratar de um recurso natural não fóssil, renovável e biodegradável. Por tais características e por sua estrutura nanofibrilar, a celulose apresenta grande potencial como material de reforço (KLEMM et al., 2009). Além disso, esses materiais vêm sendo também usados como suporte poroso na preparação de membranas densas (TAN, 2001; JAVAID et al., 2001; SEA et al., 1998).

**Figura 8:** Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose de Eucalipto utilizados na síntese das membranas nanocompósitas.



Fonte: Ribeiro, 2018.

A obtenção de suspensões coloidais estáveis em água é possível devido às repulsões eletrostáticas existentes entre os grupamentos de sulfato introduzidos na superfície dos NC durante a hidrólise com ácido sulfúrico (REVOL et al., 1992). Devido à estabilidade dos nanocristais em solução aquosa, a água é o meio preferido para a

obtenção de nanocompósitos envolvendo o uso de nanocristais. Este fato, além de dificultar o emprego de técnicas convencionais de processamento de materiais poliméricos como a extrusão, pode ainda comprometer o seu desempenho como reforço, já que há uma forte tendência a aglomerações quando empregados a seco e em grandes concentrações. Isto acaba limitando suas aplicações principalmente com matrizes hidrofóbicas. Já no caso de matrizes hidrossolúveis, estas podem ser dissolvidas em água e misturadas à suspensão de nanocristais (SAMIR, 2005; ANGLÉS, 2000).

Entretanto, essas melhorias só podem ser alcançadas quando as partículas são devidamente dispersas em uma matriz polimérica (MATTA et al., 2011). Em razão disso, outras alternativas estão sendo estudadas para a melhoria da dispersão dos nanocristais de celulose em diferentes solventes e para melhor dispersão quando adicionados na matriz polimérica. É então, que surgem outros métodos como alternativa e dentre eles, o método de sonicação por ultrassom, que vêm ganhando destaque nesta área, conforme veremos a seguir.

## **2.4 Sonicação por Ultrassom**

O estudo do uso de ultrassom é de extrema importância para se garantir boa dispersão dos nanocristais de celulose, tanto em suspensão quanto em matrizes poliméricas, por isso tem sido reportado por vários pesquisadores como pré-requisito para alcançar resultados desejáveis quando da aplicação dessas nanopartículas como materiais de reforço mecânico (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). Segundo Xing et al. (2010), o termo ultrassom é usado para descrever ondas sonoras com frequência entre 20 kHz e 10 MHz, que estão acima dos limites de audibilidade humana (16 Hz a 16 kHz), e o mecanismo primário dos efeitos químicos sonoros vêm da cavitação acústica, ou seja, da formação, crescimento e colapso de bolhas. Durante a cavitação, o colapso de bolhas produz intenso aquecimento local (temperaturas maiores que 5000 K), altas pressões (em torno de 50 MPa) e tempos de vida muito curtos, por isso a cavitação ultrassônica em sistemas sólido-líquido tende a produzir: (a) danos à superfície nas interfaces sólido-líquido pelo choque de ondas e microjatos; (b) geração de colisões de alta velocidade entre partículas em suspensão e (c) a fragmentação de

sólidos frágeis para aumentar a área superficial (XING et al., 2010; SUSLICK; PRICE, 1999)

A sonicação produz um importante efeito na redução das dimensões do tamanho da partícula, sendo que esta redução pode ser controlada através de diferentes variáveis como a energia do ultrassom, concentração da amostra e tempo do tratamento (SUSLICK, 1988).

Neste contexto, este estudo além da síntese de membranas nanocompósitas, será avaliado a utilização da técnica de sonicação por ultrassom para melhorar a dispersão dos nanocristais de celulose na matriz polimérica, usando como solvente o álcool isopropílico.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, K. M. Aplicação dos Processos de Pervaporação e Fenton para Remoção de Estireno e Reuso de Água de Processo. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- ARAKI, M.S.; COUTINHO, C.M.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. *Separation and Purification Technology*, v. 71, p. 13 - 21, 2010.
- ARAÚJO, J. R. Compósitos de Polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2009.
- AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, v. 42, p. 1240-1253, 2009.
- BAKER, R.W. *Membrane Technology and Applications*. 2ª ed., Menlo Park, California, USA. John Wiley & Sons, Ltd. p.545, 2004.
- BASSETTI, F. J., Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2002. Tese (Doutorado).
- BASILE, A.; FIGOLI, A.; KHAYET, M. *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications*. Cambridge: Elsevier, 2015.
- BINNING RC, LEE RJ, JENNINGS JF, MARTIN EC. Separation of liquid mix-tures by permeation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1961.
- BÖDDEKER KW, BENGTON G, BODE E. Pervaporation of low volatility aromatics from water. *J. Membr. Sci.* 1990.
- BÖDDEKER KW, BENGTON G, PINGEL H. Pervaporation of isomeric butanols. *J. Membr. Sci.* 1994.
- BÖDDEKER KW, BENGTON G, PINGEL H, DOZEL S. Pervaporation of high boilers using heated membranes. *Desalination* 1993.
- BRITO, L. M. et al. Desenvolvimento de Nanocompósitos à Base de Amido de Batata. *Polímeros*, v. 23, p. 771-777, 2013.
- CALLISTER Jr, W. D.; *Composites*. In: *Materials Science and Engineering*. An. Introduction. John Wiley & sons, New York, 4ª ed., cap.17, p. 510-548. 1997.

CHENG, X., PAN, F., WANG, M., LI, W., SONG, Y., LIU, G., JIANG, Z. Hybrid membranes for pervaporation separations. *Journal of Membrane Science*, 541(May), 329–346. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.009>.

CRESPO J. G, K.W. BÖDDEKER, *Membrane Processes in Separation and Purification*, Springer, Netherlands, 1994.

COUTINHO, C.M.; CHIU, M.C.; BASSO, R.C.; RIBEIRO, A.P.B.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. *Food Research International*, v.42, p.536-550, 2009.

CUNHA, V. S. *Membranas de Poliuretano para Pervaporação de Misturas de Líquidos Orgânicos*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1997.

DANKS A. E, S.R. HALL, Z. SCHNEPP, The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* V. 3, p. 91–112, 2016.

D'ALMEIDA, A. et al. Thermal analysis of less common lignocellulose fibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 405-408, 2008.

DI LUCCIO M, BORGES C.P; ALVES T.L.M., Economic analysis of ethanol and fructose production by selective fermentation coupled to pervaporation: effect of membrane costs on process economics. *Desalination* 147:161–166, 2002.

DUFRESNE, A. et al. Cellulose-reinforced Composites: From Micro to Nanoscale. *Polímeros*, v. 23, p. 277-286, 2013.

FIGOLI, A. et al. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME GC/Ion Trap Mass Spectrometry. *Desalination*, [s.l.], v. 250, n. 3, p.1113-1117, jan. 2010.

FLEMING, H. L. Consider membrane pervaporation. *Chemical Engineering Process*, July, pp. 46-53. 1992.

GARCIA, V.; DIBAN, N.; GORRI, D.; KEISKI, R.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Separation and concentration of bilberry impact aroma compound from dilute model solution by pervaporation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, p. 973-982, 2008.

GOU, L., LEE, J. H., BEAUCAGE, G. J. *Non-Cryst. Solids*, v. 61, p. 243, 1999.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, p. 388-397, 2007.

HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., Processos de separação com membranas. Apostila, COPPE /UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

HABERT A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA, R. Processo de Separação por Membranas, 1º edição, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.

HEINZ, A., STEPHAN, W. A Generalized Solution-Diffusion Model of the Pervaporation Process through Composite Membranes. Part I: Prediction of Mixtures Solubilities in the Dense Active Layer Using UNIQUAC Model. *Journal of Membrane Science*, v. 89, p. 143, 1994.

HU, Y., CHUNG, Y. J. MACKENZIE, J. D. *Journal Materials Science*, v. 28, 1993.

HU, Y., MACKENZIE, J. D. *Journal Materials Science*, v. 27, 1992.

HUANG HJ, RAMASWAMY S, LIU Y. Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass. *Sep Purif. Technol*, 2014.

JAVAID, A., HUGHEY, M. P., VARUTBANGKUL, V., FORD, D. M. *Journal of Membrane Science*, v. 141, p. 187, 2001.

JI, W. SIKDAR, S. K., HUANG, S. T. Modelling of Multicomponent Pervaporation for Removal of Volatile Organic Compounds from Water. *Journal of Membrane Science*, v. 93, p. 1, 1994.

JOSÉ, N. M; PRADO, L. A. S de ALMEIDA. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Quím. Nova* vol.28 no.2 São Paulo Mar./Apr. 2005.

JOSÉ, N.M. Preparação e caracterização de membranas à base de material híbrido organo-inorgânico e avaliação da permeabilidade a gases. Campinas: Instituto de Química da Unicamp, 2001. Tese (Doutorado).

KARIDURAGANAVAR M. Y, S.S. KULKARNI, A.A. KITTUR, Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol)-silicone based hybrid membranes, *J. Membr. Sci.* 246, 2005.

KULKARNI S. S, A.A. KITTUR, M.I. ARALAGUPPI, M.Y.KARIDURAGANAVAR, Synthesis and characterization of hybrid membranes using poly(vinyl alcohol) and tetraethylorthosilicate for the pervaporation separation of water-isopropanol mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 2004.

KUMAR, P., SHARMA, N., RANJAN, R., KUMAR, S., BHAT, Z. F., & JEONG, D. K. Perspective of membrane technology in dairy industry: A review. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 26(9), p. 1347–1358. <https://doi.org/10.5713/ajas.2013.13082>.

- LEE, K. K.; TENG, M. Y., HSU, T. N., LAI, J. Y. A study of pervaporation of aqueous ethanol solutions by modified polyurethane membranes. *Journal of Membrane Science*, v.162, pp. 173-180, 1999.
- LI, L., XIAO, Z., TAN, S., PU, L., ZHANG, Z. Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, n. 243, p. 177-187, 2004.
- LI, B., XU, D., JIANG, Z., ZHANG, X., LIU, W., DONG, X. Pervaporation performance of PDMS-Ni<sup>2+</sup>/Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline. *Journal of Membrane Science*, n. 332, p. 293-301, 2008.
- LI Y. G.; HE, S.; WANG, S.; YU, F.; PAN, H.; WU, Z.; JIANG. Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes, *J. Mater. Chem. A1*. 2013.
- LIMA, A. M. F et al. Electrical conductivity and thermal properties of functionalized carbon nanotubes/polyurethane composites. *Polímeros*, v. 22, p. 117-124, 2012.
- LUIS P, J. DEGREVE, B. VAN DER BRUGGEN, Separation of methanol-n-butyl acetate mixtures by pervaporation: potential of 10 commercial membranes, *J. Membr. Sci.* 429, 2013.
- MAFI, A.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Computational fluid dynamics modeling of mass transfer for aroma compounds recovery from aqueous solutions by hydrophobic pervaporation. *Journal of Food Engineering*, [s.l.], v. 119, n. 1, p.46-55, nov. 2013.
- MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. *Journal Of Food Engineering*, [s.l.], v. 105, n. 1, p.98-104, jul. 2011.
- MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. *Journal Of Membrane Science*, [s.l.], v. 428, p.371-379, fev. 2013.
- MA J, M. ZHANG, L. LU, X. YIN, J. CHEN, Z. JIANG, Intensifying esterification reaction between lactic acid and ethanol by pervaporation dehydration using chitosan- TEOS hybrid membranes, *Chem. Eng. J.* 155, p. 800–809, 2009.
- MACKENZIE, J. D., HUANG, Q., IWAMOTO, T. J. *Sol-gel Sci. and technol.*, v. 7, p. 151, 1996.
- MATHEW. A. P. A. *Dufresne, Biomacromolecules*, v. 3, p. 609. 2002.
- MIRANDA, C. S. Desenvolvimento de bionanocompósitos a partir de nanowhiskers de celulose da fibra de gravatá e lignina na matriz de amido e PBAT/amido. 2015.



153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

MULDER, M. H. V., SMOLDERS, C. A. On the Mechanism of Separation of Ethanol/water mixtures by pervaporation. I – Calculations of Concentration Profiles. *Journal of Membrane Science*, v. 17, p. 289, 1984.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2<sup>a</sup> ed., Enschede, The Netherlands. Kluwer Academic Publishers. 1996.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MORAES, S. B. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Quim. Nova*, v. 37, p. 18-21, 2014.

NAM, O. H., MAITI, P., OKAMOTO, M., KOTAKA, T., HASEGAWA, N., USUKI, A. *Polymer*, v. 42, 2001.

NÉEL, J. "Pervaporation". In: Noble, R. D., Stern, S. A. (eds), *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, v.2., chapter 5, New York, USA, Elsevier. 1995.

NOBREGA, R.; GARCIA, M. E. F.; HABERT, A. C. Síntese e caracterização de membranas poliméricas para uso na desidratação de etanol por pervaporação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.1, n.1, p.18-26, 1991.

NOGUEIRA, F.T.P. *Integração dos mercados internos e externos de café*. Tese (Doutorado em Economia Aplicada) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.

NOGUEIRA, T. et al. Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization. *Composites: Part A*, v. 42, p. 1025–1030, 2011.

NOUR, M., BEREAN, K., GRIFFIN, M. J., MATTHEWS, G. I., BHASKARAN, M., SRIRAM, S., KALANTAR-ZADEH, K. Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, n. 161, p. 982-988, 2012.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C. MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils: Degumming by polymeric membranes. *Separation and Purification Technology*, 23, p. 417– 422, 2001.

OHSHIMA T, M. MATSUMOTO, T. MIYATA, T. URAGAMI, Structural design of P(BMA-co-VTES)/TEOS hybrid membranes for removal of benzene from water by pervaporation, *Macromol. Chem. Phys.* 206, 2005.

OLIVEIRA, T. A. C., SCARPELLO, J. T. E LIVINGSTON, A. G. Pervaporation-

Biological Oxidation Hybrid Process for Removal of Volatile Organic Compounds from Wastewaters. *Journal of Membrane Science*, v. 195, p. 75-88, 2002.

OLIVEIRA, A., CABRAL, L.M.C., BIZZO, H.R., ARRUDA, N.P., FREITAS, S.P. Identification and recovery of volatile organic compounds (VOCs) in the coffee-producing wastewater. *Journal of Water Resource and Protection*. 6, p. 375-380, 2014.

OLIVEIRA, J. C. Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

ONG, Y. K., SHI, G. M., LE, N. L., TANG, Y. P., ZUO, J., NUNES, S. P., & CHUNG, T. S. Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57, p.1–31, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003>.

PARDO R, M. ZAYAT, D. LEVY, Photochromic organic-inorganic hybrid materials, *Chem. Eng. Sci.* 40. p. 672–687, 2011.

PATTERSON, J. M. and Tsai, S.; Reinforcement. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Mark, H.F.; Bikales, N. M.; Overbeyer, C. G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & sons, Inc, New York, vol. 14, p. 391-410. 1989.

PENG M, VANE LM, LIU SX. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. *J. Hazard. Mater.*, 2003.

PENG P, SHI B, LAN Y. A review of membrane materials for ethanol recovery by pervaporation. *Sep. Sci. Technol.*, 2010.

PEREIRA, C. C.; RUFINO, J. R. M.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R.; CABRAL, L. M. C.; BORGES, C. P. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation. *J. Food. Eng.*, v. 66, p. 77-87, 2005.

PEREIRA, C. C.; RIBEIRO JR. C. P.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. *J. Memb. Sc.*, v. 274, n. 1-2, p. 1-23, 2006.

PEREIRA, FABIANO VARGAS. EVERTON LUIZ DE PAULA, JOÃO PAULO DE MESQUITA, ALESSANDRA DE ALMEIDA E LUCAS VALDIR MANO. Bio-based nanocomposites obtained by incorporation of cellulose nanocrystals into biodegradable polymers through casting, layer-by-layer or electrospinning methods. *Quim. Nova*, v. 37, p. 1209-1219, 2014.

PETRUS, J. C. Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de suco de frutas. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, 1997. Tese (Doutorado).

RAISI, A.; AROUJALIAN, A.; KAGHAZCHI, T. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice. *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 322, n. 2, p.339-348, set. 2008.

RIZVI, S. S.H. Separation, Extraction and Concentration Processes In The Food, Beverage And Nutraceutical Industries, 2013

RAO, H., LIU, F., ZHANG, Z. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane. *Journal of Membrane Science*, n. 303, p. 132-139, 2007.

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

SABETGHADAM A, T. MOHAMMADI. PVA-APTEOS/TEOS hybrid sol-gel pervaporation membrane for dehydration of ethanol, *Compos. Interfaces* v. 17. p. 223–228, 2010.

SAMIR, M.A.S.A., ALLOIN, F., DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*. v. 6, p. 612-626, 2005.

SEA, B. K., ANDO, K., KUSAKABE, K., MOROOKA, S. *Journal of Membrane Science*, v. 73, p. 146, 1998.

SHACKELFORD, J. F.; Composites. In: *Introduction to Materials Science for Engineers*. Prentice Hall International, 4ª ed., cap. 10, p. 392-426. 1998.

SHEPHERD, A. G. Projeto, construção e avaliação de módulos de fibras-ocas para recuperação por pervaporação de aromas de suco de laranja. Tese M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2000.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. *O Papel*, v. 70, p. 34-52, 2009.

SLATER CS, HICKEY PJ; JURICIC FP. Pervaporation of aqueous ethanol mixtures through poly(dimethyl siloxane) membranes. *Sep Sci Technol* 25:1063–1077, 1990.

SUN, L. B.; XU, Z. Pervaporation of ethanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes. *Desalination*, [s.l.], v. 322, p.159-166, ago. 2013

SUKITPANEENIT P, CHUNG TS. Molecular design of the morphology and pore size of PVDF hollow fiber membranes for ethanol-water separation employing the modified pore-flow concept. *J Membr Sci*, 2011.

SUSLICK, K. S.; CRUM, L. A. In *Encyclopedia of Acoustics*; Crocker, M. J., Ed.; John Wiley & Sons: p. 271-282, 1997.

TAN, X., LIU, S., LI, K. *Journal of Membrane Science*, v. 87, p. 188, 2001.

THÜRMER, M. B. Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul. 2010. Dissertação (mestrado).

TRIPATHI B.P., V.K. SHAHI, Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Prog. Polym. Sci.* 36, p. 945–979, 2011.

URAGAMI T, K. OKAZAKI, H. MATSUGI, T. MIYATA, Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and tetraethoxysilane, *Macromolecules*. v. 35, p. 9156–9163, 2002.

VANE LM. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J Chem Technol Biotechnol*, 2005.

WIJMANS, J.G.; BAKER, R. W. A Simple Predictive treatment of the Permeation Process in Pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 79, p. 101, 1993.

WU, H. et al. Acetone–butanol–ethanol production using pH control strategy and immobilized cells in an integrated fermentation– pervaporation process. *Process Biochemistry*, v. 50, n. 4, p. 614–622, 2015.

YEOM, C. K.; HUANG, R. Y. M. Modeling of the Pervaporation Separation of Ethanol-Water Mixtures through Crosslinked Polyvinyl alcohol membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 67, pp. 39-55, 1992.

### 3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS

Neste capítulo serão apresentados todos os materiais e metodologias utilizadas na síntese e na caracterização das membranas nanocompósitas.

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

##### 3.1.1 Materiais

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

Os nanocristais em solução (88-99%), (comprimento médio de 192 nm e diâmetro de 9 nm) obtidos a partir de fibras de eucalipto (*Eucalyptus grandis*), foram adquiridos previamente hidrolisados (via ácida) do Laboratório de Produtos Florestais, Universidade de Maine, Madison, EUA e sonicados com álcool isopropílico.

Para os ensaios de inchamento foi usado o *n*-hexano, P.A, (Vetec Química Fina Ltda).

##### 3.1.2 Métodos

###### 3.1.2.1 Modelo experimental e análise estatística

A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi empregada para definir os melhores parâmetros na síntese das membranas nanocompósitas. Com base em três variáveis experimentais com dois níveis, constituído por oito ensaios lineares nos níveis -1 e +1 e três ensaios no ponto central, totalizando 11 ensaios, conforme observa-se na Tabela 5. As variáveis de processo estudadas foram razão PDMS/TEOS (% em massa), concentração de nanocristais de celulose de eucalipto (CNC) (% em massa) e temperatura do processo de síntese (°C). As variáveis de

resposta foram o ângulo de contato ( $^{\circ}$ ) e a resistência mecânica (N). O software Statistica<sup>®</sup> 7.0 (Statsoft Inc.) foi utilizado para auxiliar no modelo e análise estatística dos dados experimentais, adotando em todos os casos estudados um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). O modelo proposto para os ensaios experimentais foi validado pela análise de variância (ANOVA).

**Tabela 5:** Modelo experimental para os ensaios.

<b>Ensaio</b>	<b>Razão PDMS/TEOS (% em massa)</b>	<b>CNC (% em massa)</b>	<b>Temperatura (<math>^{\circ}</math>C)</b>
1	80/20 (+1)	5 (+1)	60 (+1)
2	80/20 (+1)	5 (+1)	40 (-1)
3	50/50 (-1)	5 (+1)	60 (+1)
4	80/20 (+1)	1 (-1)	60 (+1)
5	50/50 (-1)	5 (+1)	40 (-1)
6	80/20 (+1)	1 (-1)	40 (-1)
7	50/50 (-1)	1 (-1)	60 (+1)
8	50/50 (-1)	1 (-1)	40 (-1)
9	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)
10	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)
11	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)

O presente estudo tem como finalidade produzir uma nova membrana com adição de nanocristais de celulose, avaliar o seu comportamento e sua eficiência, para tal fim, na Tabela 6 encontra-se o planejamento para as membranas sem adição de nanocristais de celulose, os controles.

**Tabela 6:** Planejamento para os controles.

<b>Controles</b>	<b>Razão PDMS/TEOS (% em massa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	80/20 (+1)	60 (+1)
2	80/20 (+1)	40 (-1)
3	50/50 (-1)	60 (+1)
4	50/50 (-1)	40 (-1)
5	65/35 (0)	50 (0)

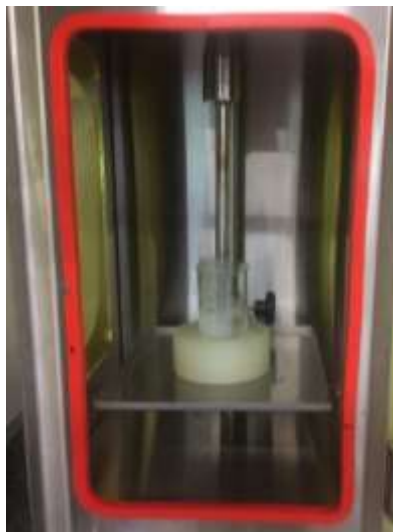
### 3.1.2.2 Síntese das membranas

A matriz polimérica era constituída pelo polímero elastômero poli(dimetilsiloxano) – PDMS e foi reticulada com tetraetoxissilano - TEOS nas proporções de 80/20, 65/35 e 50/50% em massa. Os nanocristais de celulose (CNC) foram adicionados na matriz polimérica após a sonicação, nas concentrações de 1%, 3% e 5% em massa. Variou-se a temperatura, 40, 50 e 60 °C, mantendo constante a agitação e a massa total fixa para todos os experimentos. Durante o processo de preparo das membranas foi adicionado duas gotas do catalisador dibutildilaurato de estanho, Sn, e o solvente utilizado foi o álcool isopropílico.

O aparato experimental para o preparo das membranas, era composto por um sistema de aquecimento com agitador magnético da Tecnal, modelo TE-0851. Quando próximas ao ponto de gel, a mistura foi transferida para moldes revestidos de teflon. Deixou-se por 48 horas à temperatura ambiente para a evaporação do solvente. Todas as membranas receberam um tratamento pós-cura à 60 °C, em estufa a vácuo, por 24 horas para eliminação completa de solvente ou possíveis subprodutos de condensação.

Os nanocristais de celulose foram adicionados em 10 mL de álcool isopropílico e posteriormente sonificados em um equipamento de Ultrassom Eco-Sonics, conforme mostrado na Figura 9. A solução foi mantida em banho de gelo, durante 15 minutos em ciclo (5 min *on* e 1 min *off*). Utilizou-se uma frequência ultrassônica de 20 KHz, com ajuste de potência de 99% e uma micro ponta de titânio de 4 mm de diâmetro.

**Figura 9:** Equipamento de ultrassom usado na sonicação dos nanocristais de celulose.



#### 3.1.2.4 Caracterização das membranas nanocompósitas

Nesta etapa, foram caracterizadas as membranas produzidas sem e com adição de nanocristais de celulose, conforme descritas nos itens anteriores pelos seguintes métodos:

##### 3.1.2.4.1 Determinação do Grau de Inchamento

Para avaliar a eficiência da reticulação, determinou-se o grau de inchamento das membranas nanocompósitas. As amostras, medindo aproximadamente 10 mm x 10 mm foram pesadas e em seguida imersas em 20 mL do solvente *n*-hexano. A variação da massa das amostras em função do tempo foi determinada em uma balança analítica (Shimadzu). Após atingir o equilíbrio do inchamento, as amostras foram secas em estufa a vácuo à 60 °C, por 48 horas, sendo em seguida pesadas novamente.

O cálculo do coeficiente de inchamento no equilíbrio (QI) é descrito conforme a Equação 7:



$$QI = \frac{m_i}{m_s} \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo:

$m_i$  = massa do polímero intumescido;

$m_s$  = massa do polímero seco depois do intumescimento.

A densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ), foi obtida através dos ensaios de inchamento e calculados a partir da Equação de Flory-Rehner (FLORY, 1943), dada pela Equação 8:

$$n^{FR} = \frac{-[v_2 + v_2^2 \times \chi_1 + \ln(1 - v_2)]}{V_1(v_2^{1/3} - 0,5v_2)} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde  $v_2$  é a fração volumétrica do polímero na massa intumescida,  $\chi_1$  é o parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins, sendo estes valores tabelados, e  $V_1$  é o volume molar do solvente. Neste tratamento a massa molar média entre os nós da rede é definida por  $M_c = \rho/n^{FR}$ , onde  $\rho$  é a massa específica do polímero. A capacidade de sorção é definida como  $A = (m_i - m_s)/m_s$ , enquanto que a reticulação efetiva é  $X_y = m_s/m_0$  e a perda de massa  $L_w = (m_0 - m_s)/m_0$ , sendo  $m_0$  a massa do polímero seco antes do intumescimento (GRAZIANO, 1995; HATAKEYAMA, 1994).

Para a determinação dos parâmetros avaliados, a partir da análise do ensaio de inchamento, foi necessário a determinação da massa específica.

#### 3.1.2.4.2 Determinação da Massa Específica

A massa específica foi determinada pela técnica de picnometria com água destilada, que consiste em uma série de quatro pesagens para cada amostra, conforme descrito na Tabela 7.

É importante em todas as etapas, que o exterior do frasco esteja totalmente seco antes de cada pesagem. Também se recomenda não tocar na vidraria com os

dedos desprotegidos, a fim de se evitar o acúmulo de gordura na superfície, o que pode influenciar no resultado. Entre cada pesagem, o picnômetro foi lavado com acetona.

**Tabela 7:** Etapas das pesagens para a determinação da massa específica ( $\rho$ ) pelo método de picnometria.

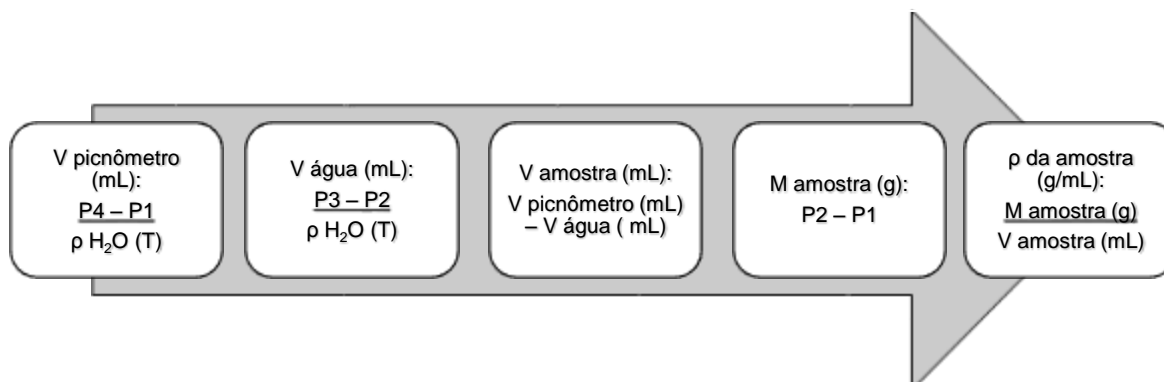
<b>Pesagem</b>	<b>Massa (g)</b>
P1	Picnômetro
P2	Picnômetro + Amostra
P3	Picnômetro + Amostra + Água
P4	Picnômetro + Água

Com as quatro pesagens anotadas, se realiza em seguida uma série de cálculos simples, tomando como base a definição de densidade mostrada pela Equação 9 (CÉSAR, DE PAOLI e ANDRADE, 2004).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 9})$$

Na equação,  $\rho$  é a massa específica,  $m$  é a massa e  $V$  é o volume da substância. Os cálculos estão dispostos na Figura 10. Vale ressaltar que é importante saber a temperatura exata da água, a fim de se usar o valor de massa específica correto nos cálculos.

**Figura 10:** Sequência dos cálculos para a determinação da massa específica ( $\rho$ ).



#### 3.1.2.4.3 Espessura Média das Membranas

A espessura média das membranas foi determinada por um micrômetro digital Mitutoyo. Foram feitas cinco medidas de espessuras em pontos varrendo a superfície das membranas planas. A espessura obtida foi a média destas cinco medições.

#### 3.1.2.4.4 Termogravimetria (TGA)

O comportamento termogravimétrico das membranas foi analisado numa termobalança TG/DTA 6200 da série EXSTAR 6000, com uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre 25 e  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de nitrogênio.

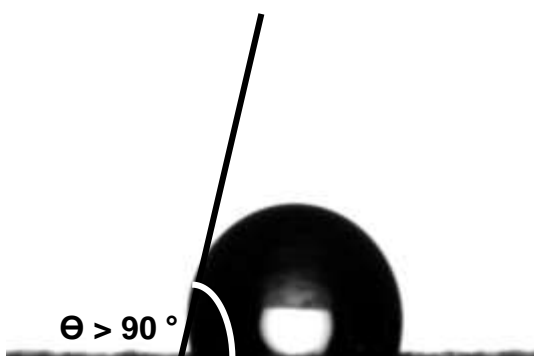
#### 3.1.2.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR)

A determinação da composição química das membranas, foi realizada através da análise de espectroscopia de infravermelho com o método de reflexão total atenuada no espectrofotômetro Bruker (modelo Tensor 27) na faixa de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### 3.1.2.4.6 Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi medido no goniômetro RAMÉ – HART (modelo 250-F1), pelo método da gota sésil, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A medida foi realizada com água ultrapura gotejada por uma seringa manual, à temperatura ambiente, por um intervalo de 10 segundos com leitura dos ângulos a cada 1 segundo, conforme pode-se visualizar na Figura 11. O resultado apresentado corresponde à última leitura (10 segundos) em triplicata.

**Figura 11:** Ângulo de contato formado pelo líquido (água) sobre a superfície sólida (membrana nanocompósita referente ao ensaio 1).



#### 3.1.2.4.7 Ensaio Mecânicos

Para os ensaios de força máxima das membranas foi utilizado o T.A HD plus Texture Analyser, Stable Micro Systems, com velocidade média de  $1 \text{ ms}^{-1}$ , na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os ensaios foram realizados em triplicata, seguindo as normas da Standard Test method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting (ASTM).

#### 3.1.2.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície e da área transversal das membranas nanocompósitas e dos controles, foram recobertas por uma fina camada de ouro, com tensão de 10 kV e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (modelo JEOL JSM-6701F) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.2.1 Ensaio de Inchamento

A determinação do grau de inchamento de um material polimérico envolve a difusão de moléculas de um líquido para o interior do polímero, o que é possível devido à mobilidade dos segmentos locais das cadeias do polímero, que permite armazenar as moléculas do líquido. Na presença de solventes compatíveis, os polímeros reticulados incham, incorporando o solvente no material e os segmentos são forçados a assumir uma conformação mais alongada (FLORY, 1943 apud JOSÉ, 2001).

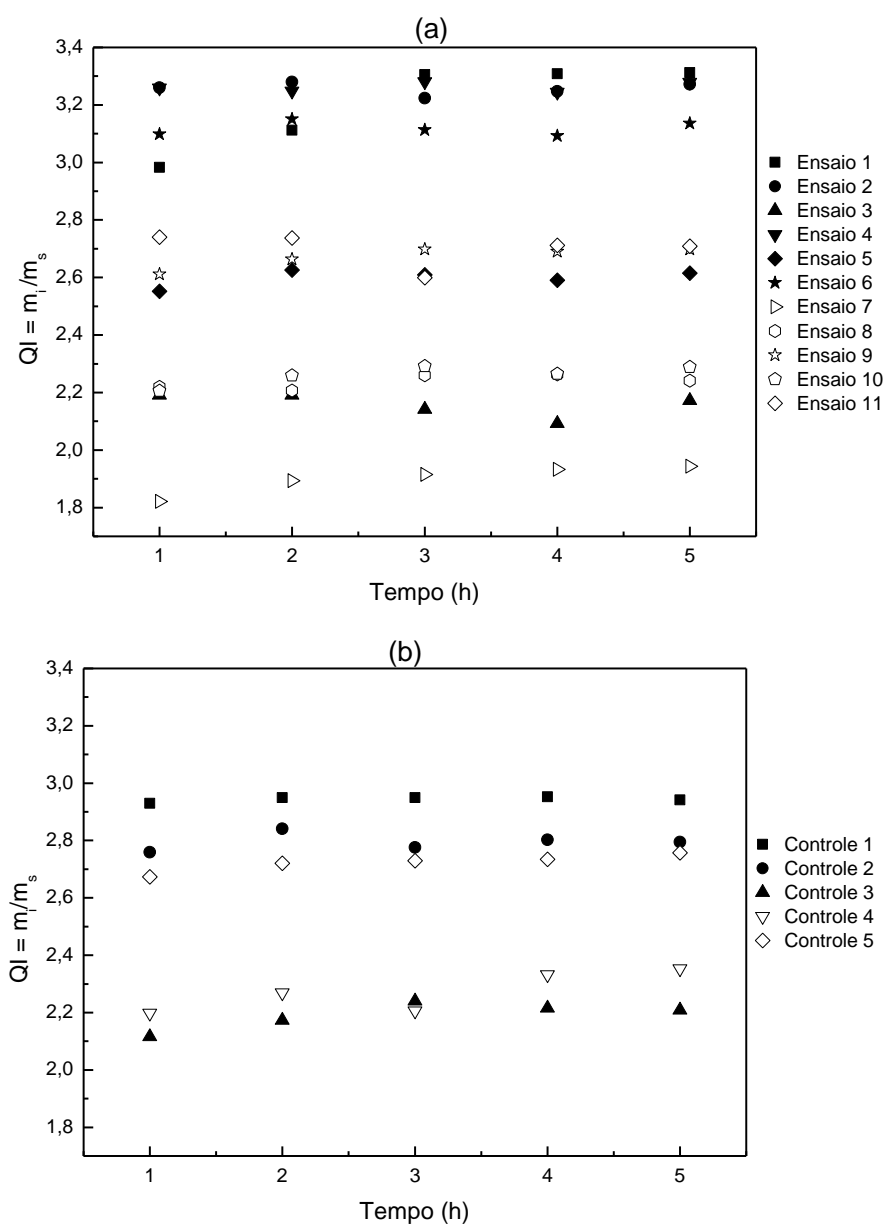
Na Figura 12 – (a) e (b), observa-se o coeficiente de inchamento (QI) em função do tempo para os ensaios e para os controles, respectivamente. Nota-se, que o estado de inchamento no equilíbrio, para os ensaios e os controles foi alcançado aproximadamente após cinco horas. O ensaio 1, ensaio 2, ensaio 4 e o ensaio 6 evidenciaram maiores valores para o coeficiente de inchamento (QI), indicando que o solvente é compatível com a matriz polimérica. Esse resultado é proporcional à quantidade do componente linear, PDMS, presente nas amostras. Com a concentração maior de PDMS, ocorre um aumento da contribuição de segmentos flexíveis do material, o que explica os resultados obtidos. A temperatura de transição vítrea do PDMS é em torno de  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , portanto na temperatura dos experimentos, de aproximadamente  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a amostra encontra-se em torno de  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$  acima da  $T_g$  do componente linear, o que confere alta mobilidade a estes segmentos de cadeia, levando a altos valores de QI (TRIGO, 1992).

Ao analisarmos os resultados obtidos para os controles, nota-se, que o Controle 1, o controle 2 e o controle 5, dos quais suas composições são constituídas de aproximadamente 80% do componente mais apolar, PDMS, os valores para o coeficiente de inchamento (QI) foram mais expressivos, sendo que isso pode ser justificado devido à característica apolar do *n*-hexano.

Por outro lado, o ensaio 7 apresentou o menor valor, isso pode ser justificado à presença de menores concentrações de PDMS, devido à baixa quantidades de

cadeias lineares incorporadas e também, pela maior concentração de TEOS. O TEOS sofre hidrólise e condensação *in situ* levando à formação de oligômeros de sílica, os quais também atuam como reticulantes multifuncionais neste sistema, aumentaram consideravelmente a densidade de reticulação,  $n^{FR}$ . A partir dos resultados obtidos para o QI, foi possível determinar a sorção (A), a perda de massa (Lw), a reticulação efetiva ( $X_y$ ), a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ) e a massa molar média entre os nós da rede ( $M_c$ ) para os ensaios e os controles, conforme veremos a seguir.

**Figura 12:** Determinação do coeficiente de inchamento (QI) para os ensaios (a) e os controles (b).



Nas Tabelas 10 e 11 é possível observar os valores obtidos para a sorção (A) dos ensaios e dos controles, respectivamente.

**Tabela 8:** Valores encontrados para a sorção (A) das membranas nanocompósitas.

<b>Ensaio</b>	<b>Razão PDMS/TEOS (% em massa)</b>	<b>CNC (% em massa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>A (g/g)</b>
1	80/20 (+1)	5 (+1)	60 (+1)	2,31
2	80/20 (+1)	5 (+1)	40 (-1)	2,27
3	50/50 (-1)	5 (+1)	60 (+1)	1,17
4	80/20 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	2,28
5	50/50 (-1)	5 (+1)	40 (-1)	1,61
6	80/20 (+1)	1 (-1)	40 (-1)	2,14
7	50/50 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	0,94
8	50/50 (-1)	1 (-1)	40 (-1)	1,24
9	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	1,70
10	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	1,29
11	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	1,71

**Tabela 9:** Valores encontrados para a sorção (A) dos controles.

<b>Controles</b>	<b>Razão PDMS/TEOS (% em massa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>A (g/g)</b>
1	80/20	60	1,93
2	80/20	40	1,79
3	50/50	60	1,21
4	50/50	40	1,35
5	65/35	50	1,76

Observa-se, que os valores obtidos para a sorção (A) são diretamente proporcionais ao coeficiente de inchamento no equilíbrio (QI), sendo evidenciado pela presença de maiores quantidades do componente linear, PDMS, na matriz polimérica.

Nas Tabelas 12 e 13 são apresentados os valores encontrados para a perda de massa ( $L_w$ ) e reticulação efetiva ( $X_y$ ) dos Ensaio e dos Controles, respectivamente. Segundo Graziano (1995), a perda de massa ( $L_w$ ) corresponde à massa de material não reticulado que é eliminado por extração, quando o solvente é difundido através



da rede polimérica. Portanto, a perda de massa ( $L_w$ ) é inversamente proporcional a reticulação efetiva ( $X_y$ ).

**Tabela 10:** Valores encontrados para a perda de massa ( $L_w$ ) e reticulação efetiva ( $X_y$ ) dos ensaios.

Ensaio	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	CNC (% em massa)	Temperatura (°C)	$L_w$ (g/g)	$X_y$ (%)
1	80/20 (+1)	5 (+1)	60 (+1)	0,042	95,78
2	80/20 (+1)	5 (+1)	40 (-1)	0,042	95,77
3	50/50 (-1)	5 (+1)	60 (+1)	0,036	96,44
4	80/20 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	0,036	96,39
5	50/50 (-1)	5 (+1)	40 (-1)	0,037	96,32
6	80/20 (+1)	1 (-1)	40 (-1)	0,039	96,08
7	50/50 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	0,030	97,05
8	50/50 (-1)	1 (-1)	40 (-1)	0,031	96,88
9	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	0,039	96,08
10	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	0,020	97,98
11	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	0,031	96,93

**Tabela 11:** Valores encontrados para a perda de massa ( $L_w$ ) e reticulação efetiva ( $X_y$ ) dos Controles.

Controles	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	Temperatura (°C)	$L_w$ (g/g)	$X_y$ (%)
1	80/20	60	0,036	96,36
2	80/20	40	0,034	96,56
3	50/50	60	0,024	97,59
4	50/50	40	0,017	98,35
5	65/35	50	0,037	96,31

É possível observar que os ensaios 1 e 2, e os controles 5 e 1, apresentaram maiores perdas de massa ( $L_w$ ), conseqüentemente uma menor reticulação efetiva ( $X_y$ ). Isso pode ser explicado pela proporção maior de PDMS com relação ao TEOS nessas amostras, já que o TEOS atua como reticulante, ou seja, a quantidade do agente reticulante é insuficiente para a quantidade de PDMS disponível, o que resulta em maiores perdas de massa ( $L_w$ ).

Para a determinação da massa molar média entre os nós ( $M_c$ ), foi necessário determinar a massa específica ( $\rho$ ) de cada membrana. As Tabelas 14 e 15 apresentam os resultados encontrados para as massas específicas dos ensaios e dos controles, obtidos através da técnica de picnometria à 25 °C e pressão atmosférica.

**Tabela 12:** Massa específica para todos os ensaios determinados por picnometria em meio aquoso.

Ensaio	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	CNC (% em massa)	Temperatura (°C)	$\rho$ (g/mL)
1	80/20 (+1)	5 (+1)	60 (+1)	0,939
2	80/20 (+1)	5 (+1)	40 (-1)	0,933
3	50/50 (-1)	5 (+1)	60 (+1)	0,947
4	80/20 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	0,869
5	50/50 (-1)	5 (+1)	40 (-1)	0,849
6	80/20 (+1)	1 (-1)	40 (-1)	0,843
7	50/50 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	0,599
8	50/50 (-1)	1 (-1)	40 (-1)	0,948
9	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	0,938
10	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	0,963
11	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	0,949

**Tabela 13:** Massa específica para todos os controles determinados por picnometria em meio aquoso.

Controles	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	Temperatura (°C)	$\rho$ (g/mL)
1	80/20	60	0,911
2	80/20	40	1,069
3	50/50	60	0,792
4	50/50	40	0,929
5	65/35	50	0,901

Nota-se, que os valores da massa específica para as membranas nanocompósitas variou de 0,599 a 0,963 g·mL<sup>-1</sup>. Já para os controles, a massa específica variou de 0,792 a 1,069 g·mL<sup>-1</sup>. No entanto, era esperado um aumento na massa específica, uma vez que a reticulação das cadeias poliméricas através do tratamento térmico e da adição do catalisador levaria também a um aumento da massa específica. Porém, é possível atribuir parte das variações à dificuldade em remover bolhas de ar que ficam entre os pedaços de membrana que são colocadas dentro dos picnômetros, gerando erro nos cálculos.

Após a determinação das massas específicas, calculou-se a massa molar média entre os nós ( $M_c$ ) e a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ) para as membranas. Nas

Tabelas 16 e 17 estão apresentados os valores para os ensaios e os controles, respectivamente.

**Tabela 14:** Valores encontrados para a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ) e para a massa molar média entre os nós ( $M_c$ ) para os ensaios.

Ensaio	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	CNC (% em massa)	Temperatura (°C)	$n^{FR}$ (mol/mL)	$M_c$ (g/mol)
1	80/20 (+1)	5 (+1)	60 (+1)	1,44E-04	6546,10
2	80/20 (+1)	5 (+1)	40 (-1)	1,50E-04	6244,09
3	50/50 (-1)	5 (+1)	60 (+1)	5,01E-04	1875,27
4	80/20 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	1,71E-04	5492,40
5	50/50 (-1)	5 (+1)	40 (-1)	3,41E-04	2757,82
6	80/20 (+1)	1 (-1)	40 (-1)	2,05E-04	4580,62
7	50/50 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	1,29E-03	730,44
8	50/50 (-1)	1 (-1)	40 (-1)	4,51E-04	2083,43
9	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	2,58E-04	3643,78
10	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	4,09E-04	2296,44
11	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	2,49E-04	3768,37

**Tabela 15:** Valores encontrados para a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ) e para a massa molar média entre os nós ( $M_c$ ) para os controles.

Controles	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	Temperatura (°C)	$n^{FR}$ (mol/mL)	$M_c$ (g/mol) (g/mol)
1	80/20	60	2,12E-04	4435,41
2	80/20	40	1,82E-04	5879,35
3	50/50	60	6,52E-04	1214,93
4	50/50	40	4,00E-04	2323,77
5	65/35	50	2,61E-04	3447,92

Observa-se, que entre todos os ensaios analisados, o ensaio 7 se destaca com o maior valor para a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ), conseqüentemente, isso implica em um menor valor para massa molar média entre os nós ( $M_c$ ), já que estas são inversamente proporcionais, levando à formação de estruturas mais compactas com menor mobilidade segmental, com pequenos espaços entre as cadeias poliméricas. A fração de volume livre aumenta quando a cadeia polimérica é rígida (*rod-like polymers*) ou quando há presença de grupos volumosos e apolares na cadeia. A rigidez de cadeia pode ser atribuída a efeitos de exclusão espacial ou a movimentos limitados de rotação dos segmentos poliméricos.

Um comportamento similar foi observado para o controle 3. Nota-se, uma maior densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ), para os ensaios e para os controles que contém concentrações superiores de TEOS, que é responsável pela formação de núcleos reticulantes. Portanto, quantidades superiores de TEOS presente nas amostras resultou em valores maiores para a  $n^{FR}$ , por conseguinte, menores valores para a  $M_c$ , o  $QI$  e a  $A$ .

### 3.2.2 Espessura Média das Membranas

A Tabela 18 apresenta as espessuras médias para as membranas nanocompósitas. O ensaio 5 exibiu a menor espessura média, por outro lado, o ensaio 6 exibiu a maior espessura média, visto que, os valores obtidos variaram de  $0,224 \pm 0,010$  mm até  $0,424 \pm 0,012$  mm.

**Tabela 18:** Espessuras médias ( $\ell$ ) das membranas nanocompósitas e o coeficiente de variação.

Ensaio	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	CNC (% em massa)	Temperatura (°C)	Espessura ( $\ell$ ) (mm)	Coeficiente de Variação (%)
1	80/20 (+1)	5 (+1)	60 (+1)	$0,357 \pm 0,012$	3,31
2	80/20 (+1)	5 (+1)	40 (-1)	$0,334 \pm 0,013$	3,76
3	50/50 (-1)	5 (+1)	60 (+1)	$0,291 \pm 0,015$	5,31
4	80/20 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	$0,309 \pm 0,023$	7,44
5	50/50 (-1)	5 (+1)	40 (-1)	$0,224 \pm 0,010$	4,31
6	80/20 (+1)	1 (-1)	40 (-1)	$0,424 \pm 0,012$	2,81
7	50/50 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	$0,289 \pm 0,013$	4,64
8	50/50 (-1)	1 (-1)	40 (-1)	$0,268 \pm 0,018$	6,61
9	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	$0,332 \pm 0,014$	4,34
10	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	$0,296 \pm 0,014$	4,73
11	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	$0,315 \pm 0,019$	6,15

Na Tabela 19 é possível observar as medidas da espessura média para os controles. O controle 4 apresentou a menor espessura média de  $0,170 \pm 0,011$  mm e o controle 5 apresentou a maior espessura média de  $0,382 \pm 0,038$  mm.

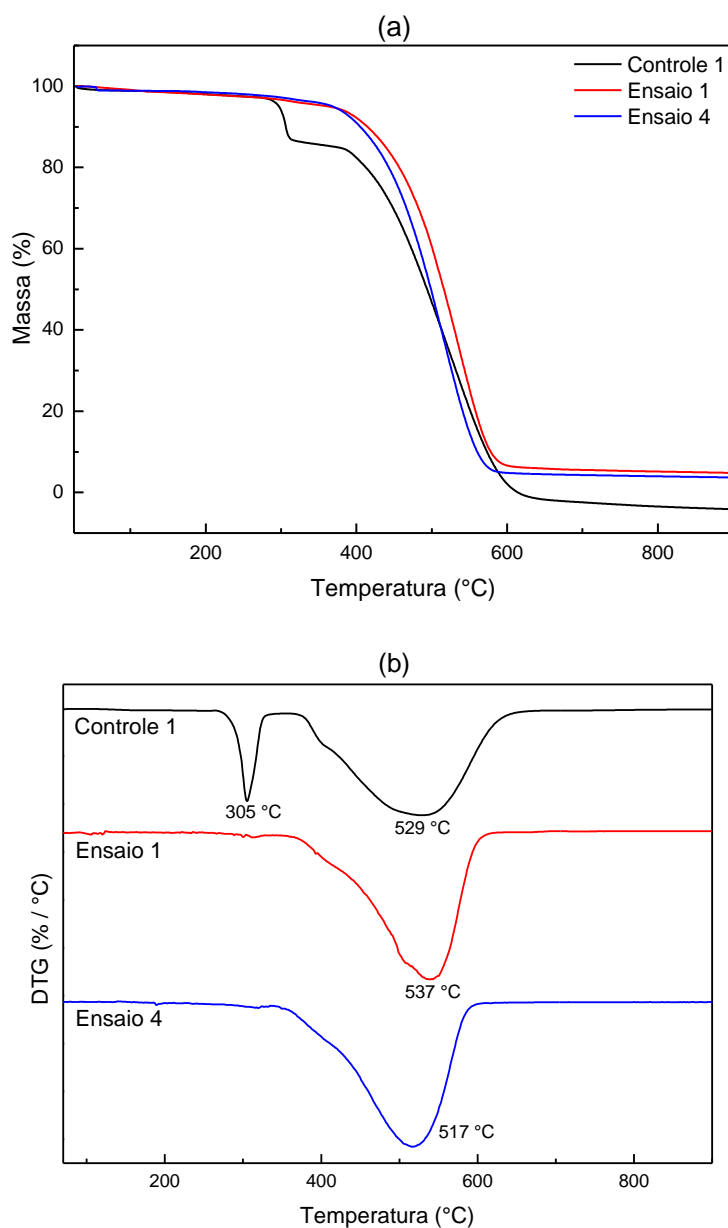
**Tabela 19:** Espessuras médias ( $\ell$ ) dos Controles e o coeficiente de variação.

Controles	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	Temperatura (°C)	Espessura ( $\ell$ ) (mm)	Coeficiente de variação (%)
1	80/20	60	$0,304 \pm 0,024$	7,89
2	80/20	40	$0,306 \pm 0,080$	2,56
3	50/50	60	$0,262 \pm 0,011$	4,22
4	50/50	40	$0,170 \pm 0,011$	6,32
5	65/35	50	$0,382 \pm 0,038$	9,84

### 3.2.3 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar as possíveis mudanças na estabilidade térmica das membranas causada pela adição dos nanocristais de celulose. As curvas da perda de massa (%) em relação à temperatura e a derivada para o controle 1, ensaios 1 e 4, estão apresentadas na Figura 13 – (a) e (b).

**Figura 13:** Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b).

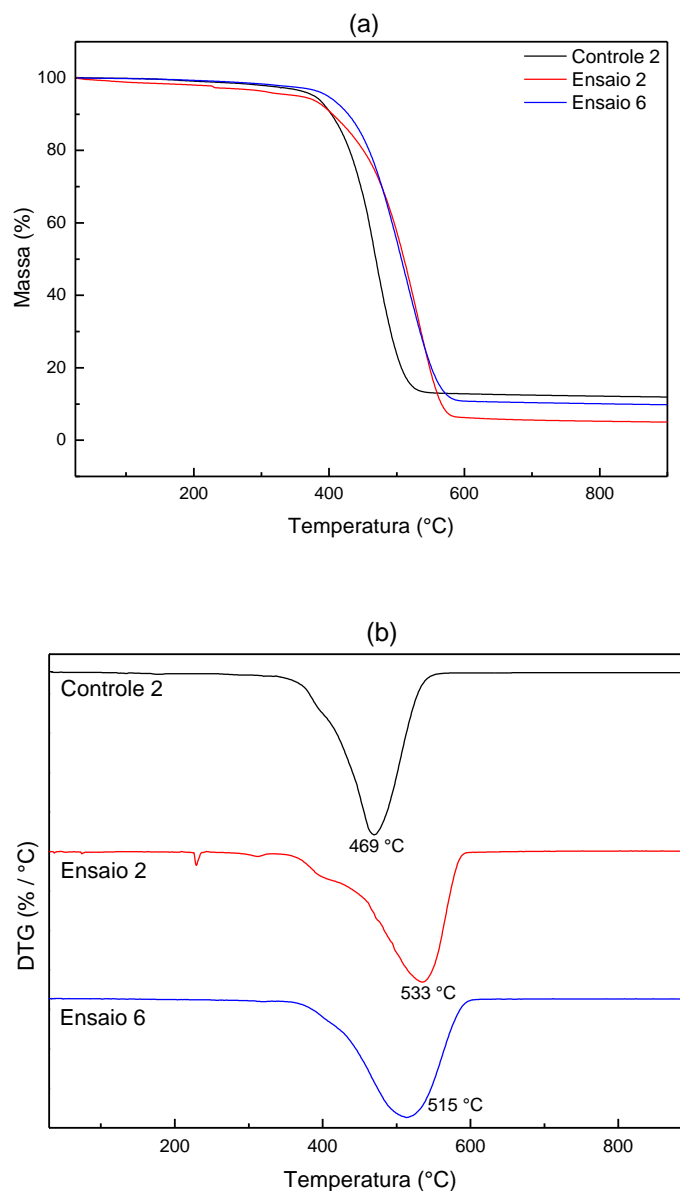


A membrana referente ao controle 1, apresentou um primeiro evento próximo de 280 °C. Essa pequena perda inicial, pode ser atribuída à saída de resíduos de solvente ou ainda pela presença de monômeros, que compõem o polímero. Outro evento foi identificado próximo de 360 °C, esse evento pode estar correlacionado com a concentração maior de PDMS nessa amostra. Segundo JOVANOVIĆ et al. (1998), o PDMS apresenta uma degradação térmica que geralmente inicia em torno de 350 - 400 °C relativa aos grupos CH<sub>3</sub> presentes como ramificações das cadeias principais contendo Si e O. Em seguida, ocorre a degradação da cadeia principal que pode partir de 405 °C, para PDMS com terminações vinílicas até os 550 °C para terminações de grupos metil-silil. Alguns fatores, como terminações em grupos silanóis podem ocasionar a queda de até 50 °C nessas temperaturas de degradação. A degradação de grupos orgânicos ligados ao Si pode resultar em produtos gasosos, ocasionando a queda de temperatura mencionada. Esses fatores poderiam explicar a queda de massa que se observou a partir dos 280 °C e que persistiu até a degradação das cadeias principais observadas em 360 °C.

Observa-se, o primeiro evento de degradação (Tonset) para os ensaios 1 e 4 entre 350 - 360 °C, estando próximo ao valor encontrado para a membrana controle 1. Portanto, a adição dos nanocristais de celulose praticamente não interferiu no perfil da curva de degradação.

Na Figura 14 – (a) e (b), estão expostas as curvas termogravimétricas e as respectivas curvas derivadas para o controle 2 e os ensaios 2 e 6.

**Figura 14:** Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b).

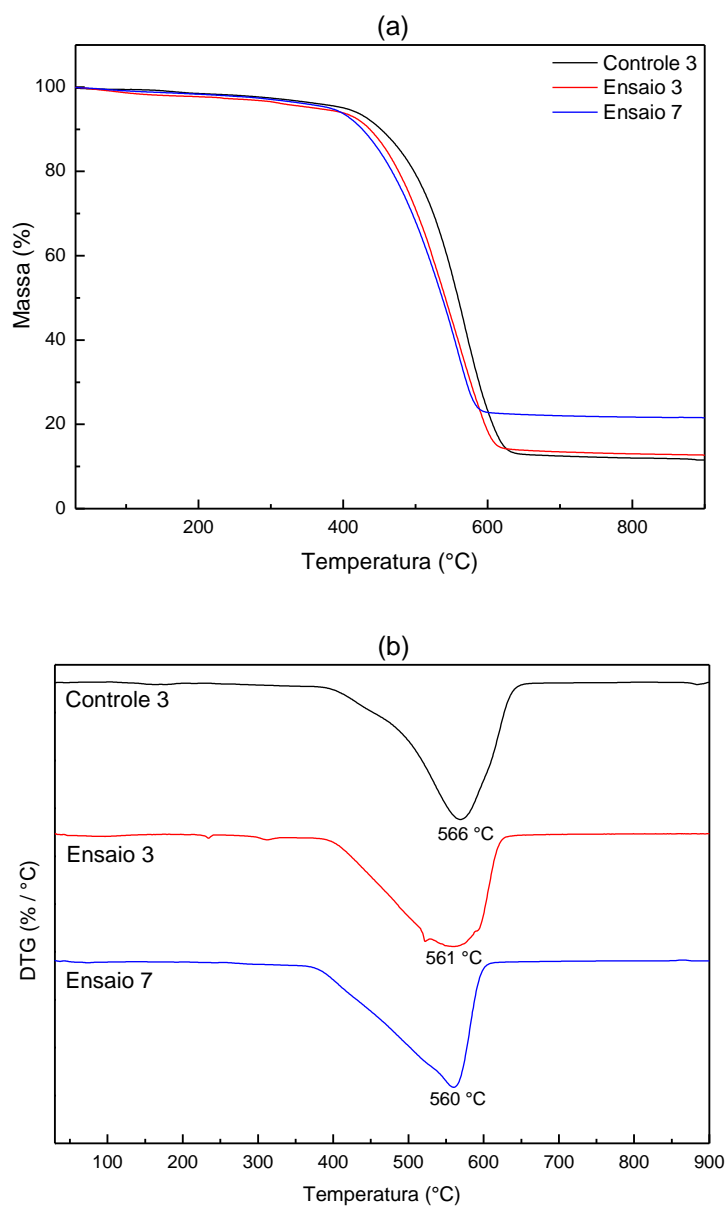


É possível perceber que a temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ), para os ensaios 2 e 6, foi entre 350 – 370 °C, porém o ensaio 6 demonstrou um leve aumento na estabilidade térmica. Novamente, os valores das temperaturas de degradação podem estar associados às concentrações superiores de PDMS nestas amostras.

Na Figura 15 - (a) e (b), estão expostas as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para o controle 3 e para os ensaios 3 e 7.



**Figura 15:** Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b).

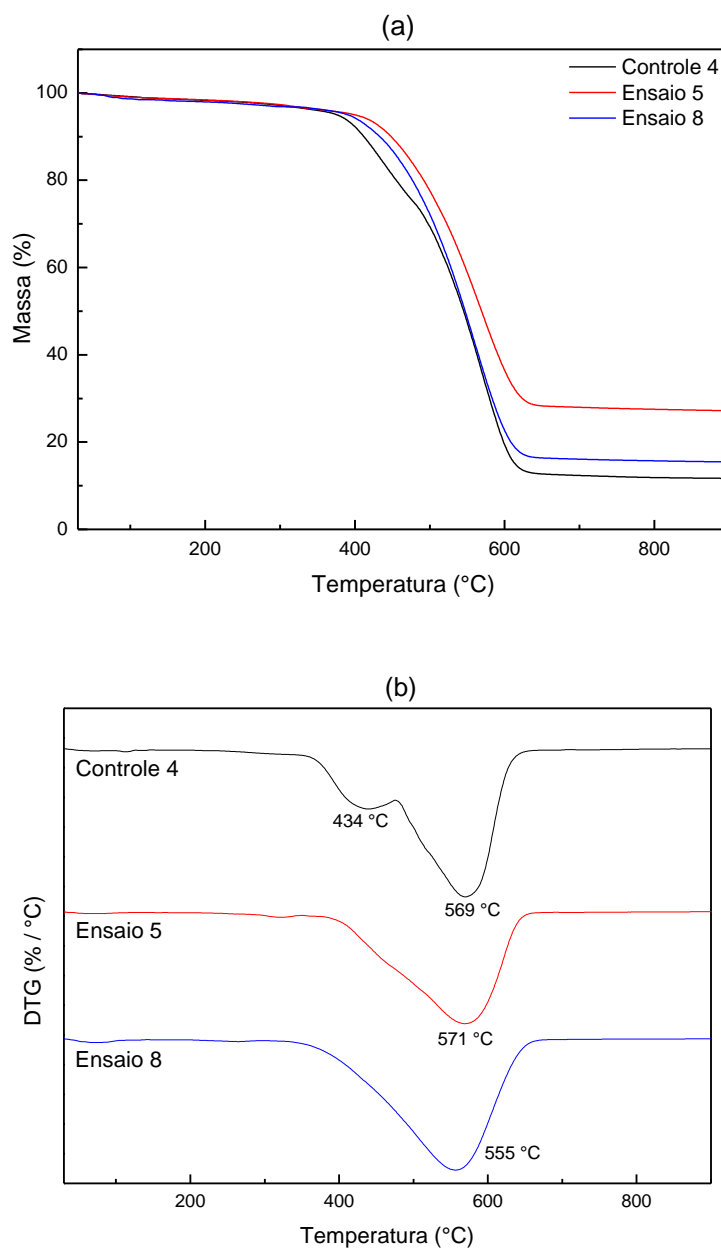


Nota-se, que não há diferenças significativas entre as curvas termogravimétricas e em suas respectivas derivadas para o controle 3 e para os ensaios 3 e 7. A temperatura inicial de degradação, (Tonset), foi superior a 400 °C. Com o auxílio das derivadas é possível identificar estes eventos, no qual o controle 3,

apresentou um leve aumento na estabilidade térmica. Por outro lado, a quantidade de resíduos provenientes desta degradação, a 800 °C, foi maior para o ensaio 7.

Na Figura 16 – (a) e (b) estão apresentadas as curvas termogravimétricas e suas derivadas para o controle 4, o ensaio 5 e 8.

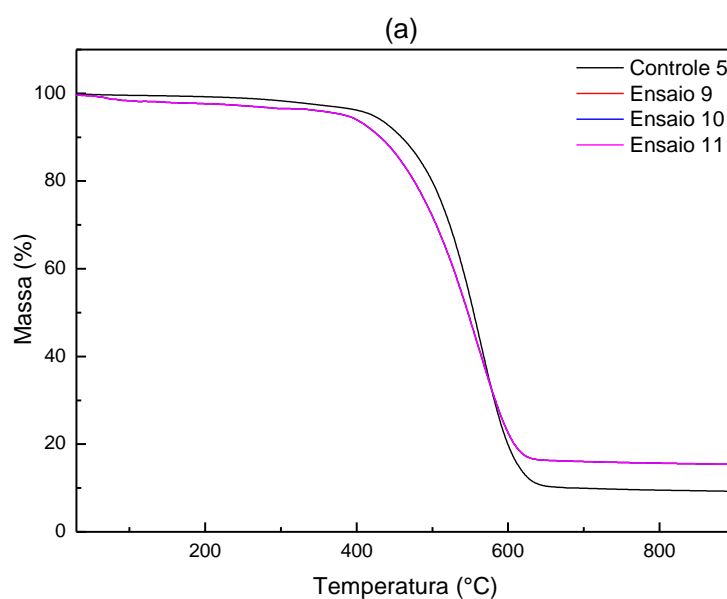
**Figura 16:** Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b).

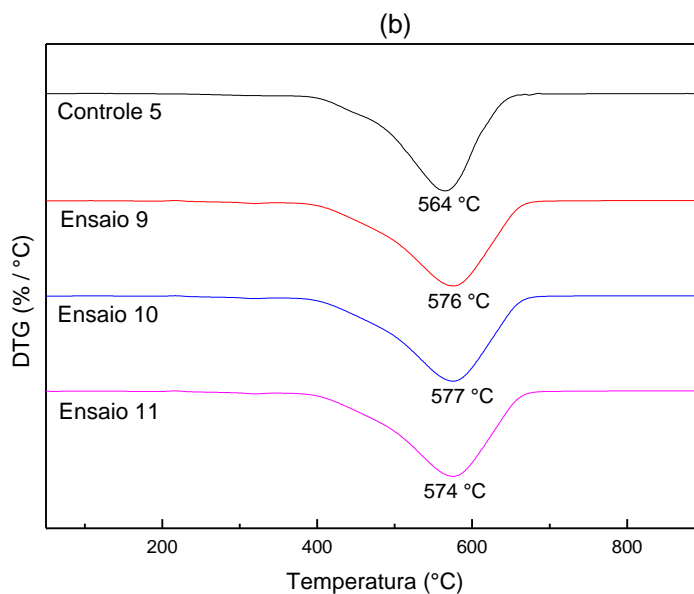


As temperaturas iniciais de degradação, bem como as temperaturas para as perdas de massa, para o controle 4, ensaio 5 e 8, estão apresentadas na Figura 16 – (a) e (b). O ensaio 5 apresentou a maior estabilidade térmica com a temperatura inicial de degradação de aproximadamente 402 °C, isso uma vez que, o TEOS sofre hidrólise e condensação in situ levando à formação de oligômeros de sílica, os quais também atuam como reticulantes multifuncionais neste sistema, atribuindo a estas membranas, maior estabilidade térmica, esses resultados são similares aos resultados obtidos por José (2005). Esta explicação é reforçada pela análise densidade de reticulação das membranas, evidenciado pelos ensaios de inchamento.

As curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas, estão apresentadas na Figura 17 - (a) e (b), para o controle 5 e para os ensaios 9, 10 e 11. A temperatura inicial de degradação (Tonset) também foi superior a 400 °C. Uma provável explicação para este fato é que nessas membranas, mais ricas em oligômeros de sílica, tenha restado uma quantidade maior de grupos silanóis (=Si-OH) residuais no material, os quais são excelentes nucleófilos e aceleram os processos de rearranjos das cadeias de PDMS, promovendo a exclusão de ciclos voláteis, com conseqüente perda de massa.

**Figura 17:** Curvas termogravimétricas representando a perda de massa (%) em relação à temperatura (a) e a DTG representando a temperatura inicial de degradação (b).





Segundo Marques (2007), membranas produzidas com PDMS e reticuladas por TEOS, apresentam um único estágio de perda de massa de 350 a 570 °C com Tmáx em 488 °C, sendo esse atribuído à despolimerização do PDMS com a participação de grupos laterais Si-OH remanescentes (THOMAS, 1969; MICHALCZYK, 1993). Embora o PDMS tenha sido reticulado pelo TEOS, a alta mobilidade das cadeias e os grupos finais Si-OH remanescentes (final da cadeia reticulada ou da hidrólise do TEOS) contribuem para degradação da rede de PDMS. O mecanismo de despolimerização consiste em reações intra e intermoleculares e os principais produtos dessa reação são oligômeros voláteis cíclicos e lineares. Os oligômeros resultantes mais abundantes são os trímeros com decréscimo irregular dos tetrâmeros, pentâmeros, hexâmeros e oligômeros mais pesados (CAMINO, 2000). Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo são condizentes e vão de encontro com os resultados relatados na literatura. Assim sendo, fica evidente que a adição dos nanocristais de celulose não ocasionou mudanças na estabilidade térmica e nas temperaturas de degradação das membranas.

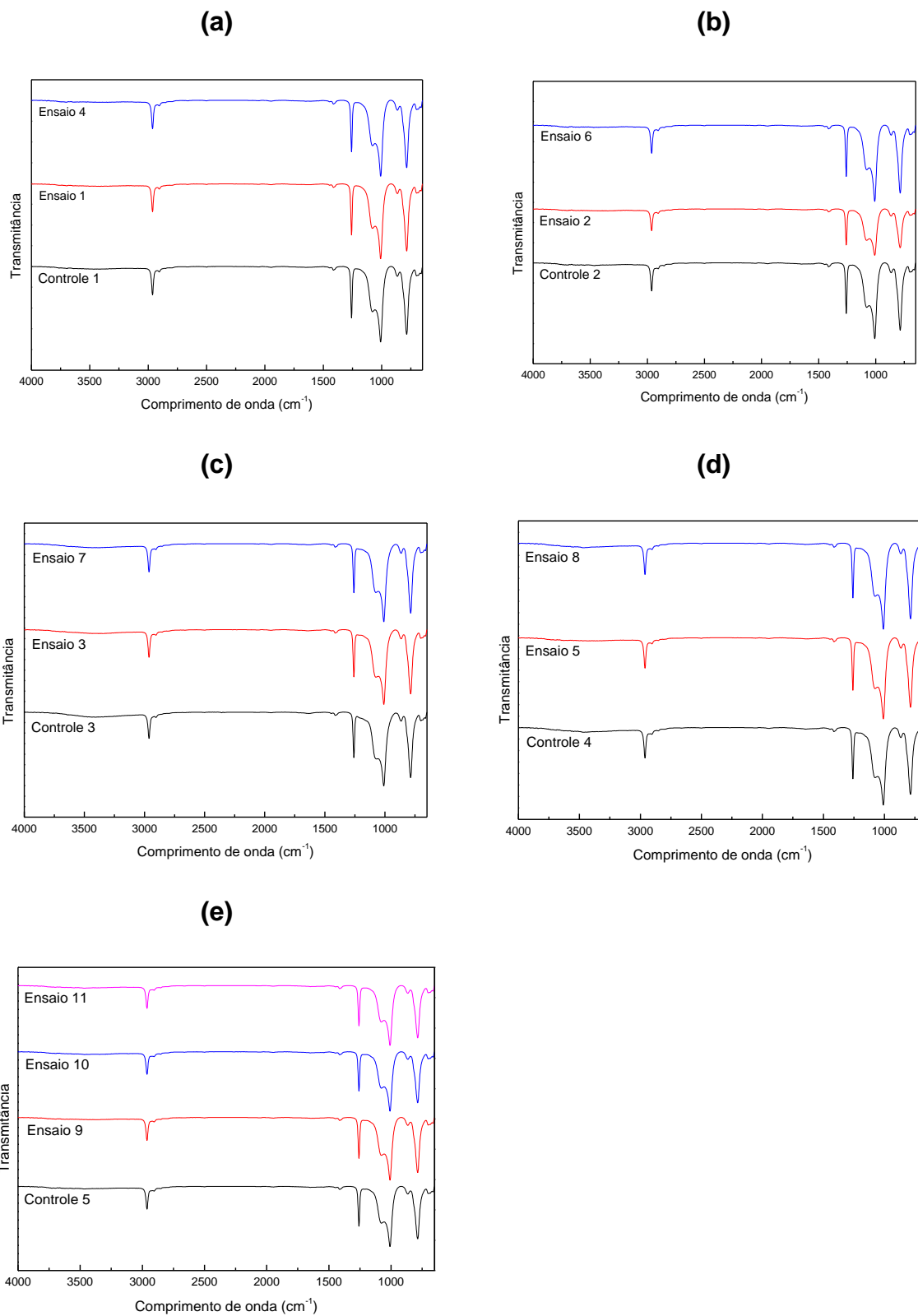
### 3.2.3 Análises por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de FTIR para os controles e os ensaios estão apresentados na Figura 18. Em todas as amostras analisadas, observou-se que não existe absorção a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , região típica de estiramento simétrico de hidroxilas do PDMS não reticulado, indicando que houve reticulação do polímero. Foram observadas bandas na região de  $2960$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$  características de estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H de carbono alifático.

Foram observadas bandas a  $1480$ ,  $1300$  e  $1260\text{ cm}^{-1}$ , usualmente associadas a deformações assimétricas e simétricas de ligações C-H, típicas de grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ . Uma banda dupla ou duas bandas parcialmente sobrepostas foram observadas a  $1080$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , características de estiramento das ligações Si-O-Si da cadeia principal do PDMS. Bandas a  $865$ ,  $795$  e  $699\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento da ligação Si-CH<sub>3</sub>.

Considerando as membranas nanocompósitas e os controles, foram observadas bandas de absorção nas mesmas regiões citadas anteriormente, indicando que não houve variação significativa dos espectros com a adição dos nanocristais de celulose. Este resultado indicou que a presença do PDMS e do reticulante predominam, não sendo possível visualizar as bandas características dos nanocristais de celulose.

**Figura 18:** (a) Espectros de infravermelho para o controle 1 e para os ensaios 1 e 4, (b) espectros de infravermelho para o controle 2 e para os ensaios 2 e 6, (c) espectros de infravermelho para o controle 3 e para os ensaios 3 e 7, (d) espectros de infravermelho para o controle 4 e para os ensaios 5 e 8, (e) espectros de infravermelho para o controle 5 e para os ensaios 9, 10 e 11.



### 3.2.4 Ângulo de Contato

O delineamento fatorial  $2^3$  analisou o efeito de cada variável independente através do ângulo de contato, como principal objetivo de verificar se houve o aumento da polaridade das membranas nanocompósitas pela determinação do modelo estatístico e das funções de resposta. Na Tabela 18 estão expostos os resultados obtidos para o ângulo de contato das membranas nanocompósitas após a variação da razão PDMS/TEOS, a concentração de nanocristais de celulose (CNC) e temperatura de acordo com os níveis -1, 0, +1.

**Tabela 16:** Valores obtidos para a análise do ângulo de contato para os ensaios.

Ensaio	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	CNC (% em massa)	Temperatura (°C)	Ângulo de contato (°)
1	80/20 (+1)	5 (+1)	60 (+1)	105,87 ± 1,32
2	80/20 (+1)	5 (+1)	40 (-1)	104,70 ± 2,41
3	50/50 (-1)	5 (+1)	60 (+1)	102,82 ± 0,12
4	80/20 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	102,87 ± 0,64
5	50/50 (-1)	5 (+1)	40 (-1)	103,80 ± 3,41
6	80/20 (+1)	1 (-1)	40 (-1)	98,84 ± 2,51
7	50/50 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	100,08 ± 2,55
8	50/50 (-1)	1 (-1)	40 (-1)	89,76 ± 4,67
9	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	99,04 ± 2,17
10	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	95,77 ± 3,41
11	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	101,30 ± 0,45

O valor do ângulo de contato para as membranas nanocompósitas oscilou entre  $89,76 \pm 4,67^\circ$  e  $105,87 \pm 1,32^\circ$ , visto que, o ensaio 1 exibiu o maior ângulo.

Na Tabela 19 estão expostos os resultados obtidos para o ângulo de contato das membranas sem adição de nanocristais de celulose (controles).

**Tabela 17:** Valores obtidos para a análise do ângulo de contato para os controles.

<b>Controles</b>	<b>Razão PDMS/TEOS (% em massa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Ângulo de contato (°)</b>
1	80/20	60	101,36 ± 0,51
2	80/20	40	97,54 ± 0,50
3	50/50	60	104,50 ± 0,57
4	50/50	40	82,76 ± 2,18
5	65/35	50	91,38 ± 0,70

O valor do ângulo de contato para os controles variou de 82,76 ± 2,18° até 104,50 ± 0,57° e as condições de maior ângulo foi para o controle 3.

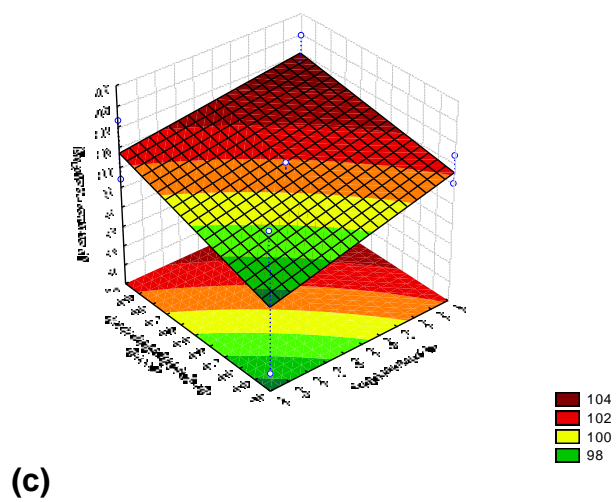
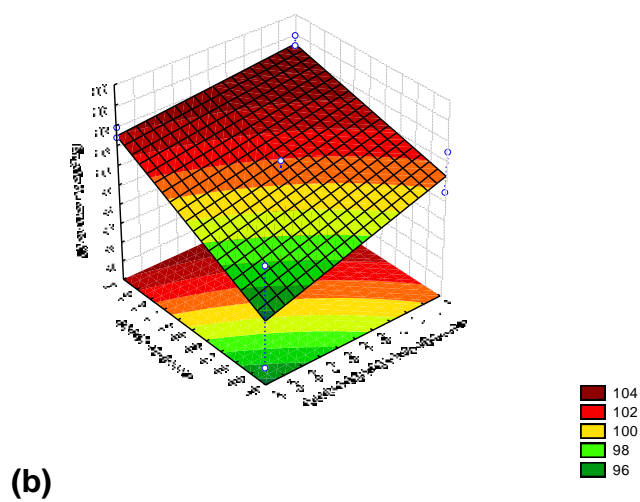
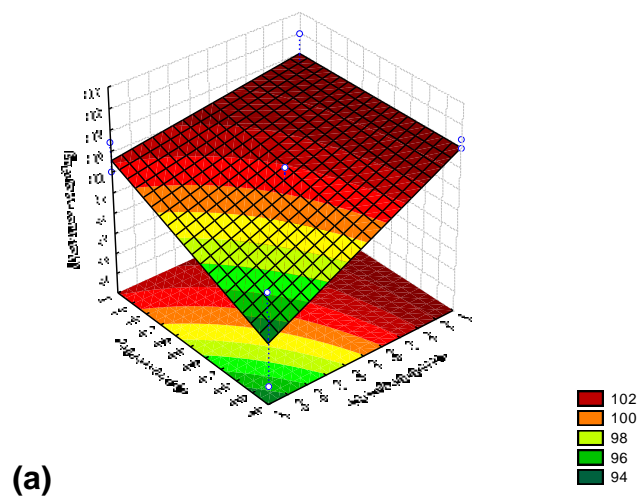
Através da análise estatística dos dados apresentados na Tabela 18, foi possível determinar o modelo polinomial de primeira ordem relacionando as variáveis estudadas, e está mostrado na Equação 10.

$$\text{Ângulo de contato (°)} = 100,74 + 3,20 * (\text{CNC}) \quad (\text{Equação 10})$$

O modelo linear permitiu construir as superfícies de respostas apresentadas na Figura 19, relacionando as variáveis estudadas. Na Figura 19 (a) é possível observar que houve a influência da CNC, mostrando que os valores do ângulo de contato são dependentes desta variável nos níveis superiores e nenhuma dependência das demais variáveis.



**Figura 19:** Superfícies de resposta para o ângulo de contato ( $^{\circ}$ ) relacionando as variáveis estudadas: a CNC e a temperatura (a), a razão PDMS/TEOS e a CNC (b), a temperatura e a razão PDMS/TEOS (c).



O modelo linear determinado pelas superfícies de resposta foi avaliado pela análise de variância (ANOVA) e conforme pode-se visualizar na Tabela 20, o modelo se ajustou de forma eficaz e é capaz de prever o intervalo de dados. Os resultados mostraram que o modelo para o ângulo de contato foi preditivo dentro das condições estudadas considerando o ângulo de contato como resposta, uma vez que o F-calculado para a razão de regressão (10,93) foi maior que o valor de F-tabelado a 95% de confiança ( $F_{0,95;7,3} = 8,89$ ). Portanto, o modelo matemático é estatisticamente significativo e adequado para representar a relação entre a resposta (ângulo de contato) e as variáveis.

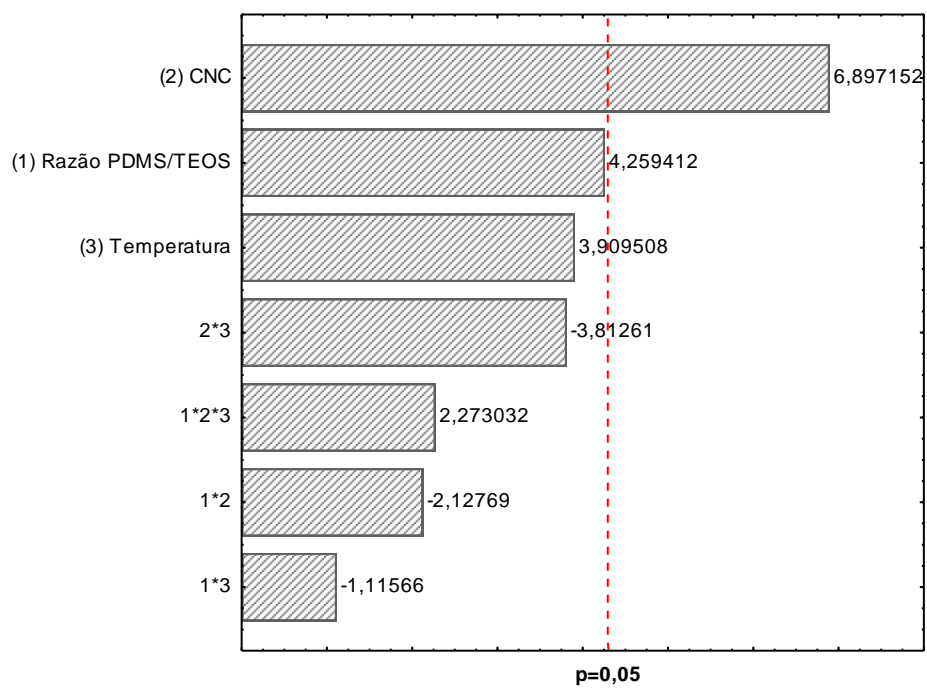
**Tabela 18:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo ajustado para a resposta ângulo de contato.

Fator	SS	DF	MS	p	F-calculado	F-tabelado <sup>a</sup>	R
(1) Razão PDMS/TEOS (% em massa)	31,30	1	31,30	0,0509			
(2) CNC (% em massa)	82,08	1	82,08	0,0204			
(3) Temperatura (°C)	26,37	1	26,37	0,0596			
1*2	7,81	1	7,81	0,1672			
1*3	2,15	1	2,15	0,3806			
2*3	25,08	1	25,08	0,0624			
1*2*3	8,91	1	8,91	0,1509			
Falta de ajuste	3,75	1	3,75	-			
Erro puro	3,45	2	1,73	-			
Regressão	183,71	7	26,24	-	10,93	8,89	0,98
Residual	7,20	3	2,40	-			
Total SS	190,91	10	-	-			

SS soma dos quadrados; DF graus de liberdade; MS quadrados médios; p probabilidade; R coeficiente de correlação, <sup>a</sup>F-tabelado (0,95;7,3).

Os valores de  $p < 0,05$  implicam que os termos do modelo são significativos. Nota-se, que entre as variáveis estudadas, a CNC (2) apresentou efeito significativo, enquanto as demais variáveis e a interação entre elas não apresentaram ser significativas para o ângulo de contato dentro do intervalo estudado. Esses resultados são melhor visualizados no Diagrama de Pareto (Figura 20), que avalia o efeito padronizado de cada variável e a interação entre elas. A variável CNC é significativa dentro do intervalo de confiança utilizado (95%), enquanto os demais efeitos incluindo interações não foram estatisticamente significativos. Com isso, apenas o efeito CNC foi considerado para a construção do modelo (Equação 10).

**Figura 20:** Diagrama de Pareto indicando os efeitos das variáveis estudadas para o ângulo de contato das membranas nanocompósitas ( $p < 0,05$ ).



### 3.2.5 Ensaio Mecânicos

Foi avaliado o efeito de cada variável independente através da força máxima de tração utilizando um delineamento fatorial  $2^3$  com o objetivo de verificar se ocorreu mudanças na propriedade mecânica das membranas nanocompósitas, na determinação do modelo estatístico e das funções de resposta. Na Tabela 21, pode-se visualizar os resultados obtidos para os ensaios mecânicos das membranas nanocompósitas.

**Tabela 19:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo ajustado para a resposta ensaio mecânico.

Ensaio	Razão PDMS/TEOS (% em massa)	CNC (% em massa)	Temperatura (°C)	Força Máxima (N)
1	80/20 (+1)	5 (+1)	60 (+1)	3,04 ± 0,71
2	80/20 (+1)	5 (+1)	40 (-1)	1,31 ± 0,17
3	50/50 (-1)	5 (+1)	60 (+1)	3,93 ± 0,19
4	80/20 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	2,15 ± 0,28
5	50/50 (-1)	5 (+1)	40 (-1)	2,41 ± 0,22
6	80/20 (+1)	1 (-1)	40 (-1)	1,82 ± 0,29
7	50/50 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	4,09 ± 0,11
8	50/50 (-1)	1 (-1)	40 (-1)	3,12 ± 0,65
9	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	2,63 ± 0,11
10	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	2,50 ± 0,06
11	65/35 (0)	3 (0)	50 (0)	2,57 ± 0,06

O valor da força máxima para as membranas nanocompósitas variou  $1,31 \pm 0,17$  N a  $4,09 \pm 0,11$  N e as condições de maior resistência mecânica foi para o ensaio 7, indicando um melhor desempenho nos baixos níveis da razão PDMS/TEOS, CNC e alto nível para a temperatura.

A Tabela 22 apresenta os valores obtidos para o ensaio mecânico dos controles.

**Tabela 20:** Valores obtidos para a análise do ângulo de contato para os controles.

<b>Controles</b>	<b>Razão PDMS/TEOS (% em massa )</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Força Máxima (N)</b>
1	80/20	60	2,95 ± 0,68
2	80/20	40	2,06 ± 0,27
3	50/50	60	3,54 ± 0,15
4	50/50	40	2,91 ± 0,63
5	65/35	50	2,56 ± 1,19

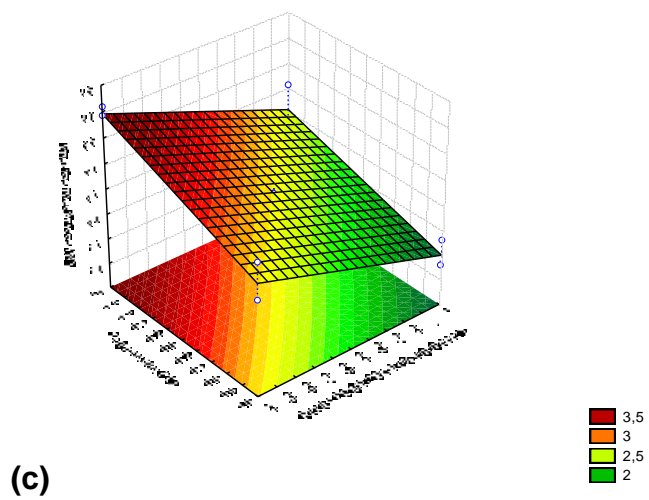
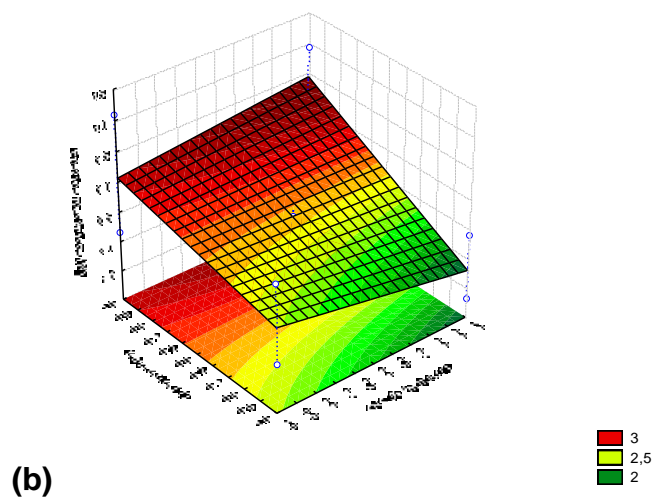
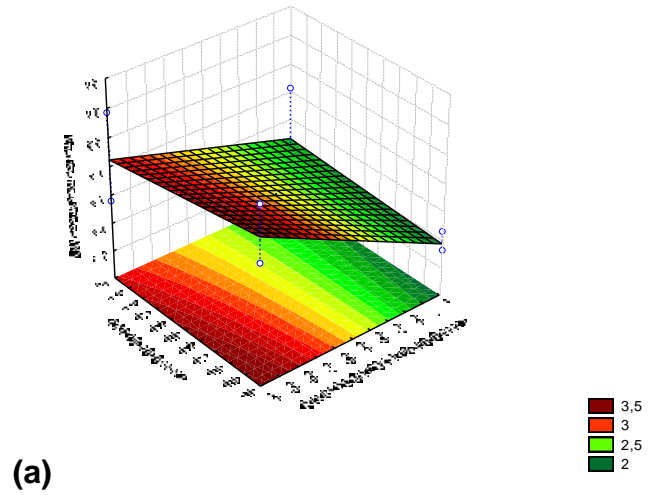
Os valores para a força máxima dos controles variaram de  $2,06 \pm 0,27$  N até  $3,54 \pm 0,15$  N e as condições de maior ângulo foi para o controle 3, indicando um melhor desempenho nos níveis inferiores da razão PDMS/TEOS e nos níveis superiores da temperatura.

Através da análise estatística dos dados apresentados na Tabela 21 foi possível determinar o modelo polinomial de primeira ordem relacionando as variáveis estudadas, e está mostrado na Equação 11.

$$\text{Ensaio mecânico (N)} = 2,68 - 0,66 * (1) - 0,060 * (2) + 0,57 * (3) + 0,16 * (1)(2) + 0,24 * (2)(3) + 0,10 * (1)(2)(3) \quad (\text{Equação 11})$$

O modelo linear permitiu construir as superfícies de resposta apresentadas na Figura 21, relacionando as variáveis estudadas. Na Figura 21 (a) é possível observar a influência da razão PDMS/TEOS e da CNC, mostrando que os valores da força máxima são dependentes destas variáveis. No caso dos níveis inferiores da razão PDMS/TEOS e da CNC ocasiona um significativo aumento na variável de resposta. A Figura 21 (b) e (c) permite visualizar a influência da temperatura, mostrando que os valores da resistência mecânica são dependentes desta variável nos níveis superiores e nenhuma dependência das demais variáveis.

**Figura 21:** Superfícies de resposta para os ensaios mecânicos (N) relacionando as variáveis estudadas: a razão PDMS/TEOS e a CNC (a), a CNC e a temperatura (b), a razão PDMS/TEOS e a temperatura (c).



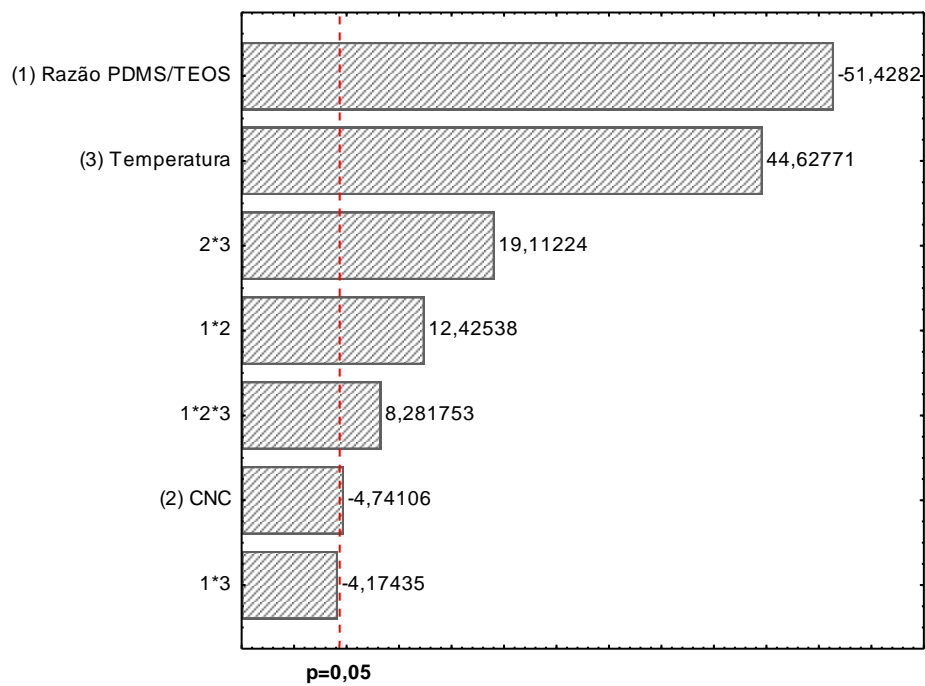
O modelo linear determinado pelas superfícies de resposta foi avaliado pela análise de variância ANOVA e é mostrada na Tabela 23, o modelo se ajustou de forma eficaz e é capaz de prever o intervalo de dados. Os resultados mostraram que o modelo foi preditivo dentro da faixa das condições estudadas considerando a força máxima como resposta, uma vez que o F-calculado para a razão de regressão (34,93) foi aproximadamente quatro vezes maior que o valor de F-tabelado a 95% de confiança ( $F_{0,95;7,3} = 8,89$ ). O modelo matemático é estatisticamente significativo e adequado para representar a relação entre a resposta (ensaio mecânico) e as variáveis. Além disso, vale destacar a falta de ajuste que foi de 0,08 mostrando que o modelo se ajusta muito bem.

**Tabela 21:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo ajustado para a resposta ensaio mecânico.

Fator	SS	DF	MS	p	F-calculado	F-tabelado <sup>a</sup>	R
(1) Razão PDMS/TEOS (% em massa)	3,44	1	3,44	0,0004			
(2) CNC (% em massa)	0,03	1	0,03	0,0417			
(3) Temperatura (°C)	2,59	1	2,59	0,0005			
1*2	0,20	1	0,20	0,0064			
1*3	0,02	1	0,02	0,0529			
2*3	0,47	1	0,47	0,0027			
1*2*3	0,09	1	0,09	0,0143			
Falta de ajuste	0,08	1	0,08	-			
Erro puro	0,003	2	0,001	-			
Regressão	6,84	7	0,98	-	34,17	8,89	0,99
Residual	0,09	3	0,03	-			
Total SS	6,93	10	-	-			

Os valores de  $p < 0,05$  implicam que os termos do modelo são significativos. Nota-se, que entre as variáveis estudadas, todas apresentaram efeitos significativos, inclusive a interação entre elas, com exceção da interação 1\*3 que não apresentou efeito significativo para os ensaios mecânicos dentro do intervalo de confiança utilizado (95%). Esses resultados são melhor visualizados no Diagrama de Pareto (Figura 22), que avalia o efeito padronizado de cada variável e a interação entre elas. Desta forma, a interação entre as variáveis que não apresentou efeitos significativos sobre a variável de resposta, foi desconsiderada para a construção do modelo (Equação 11).

**Figura 22:** Diagrama de Pareto indicando os efeitos das variáveis estudadas para o ensaio mecânico das membranas nanocompósitas ( $p < 0,05$ ).

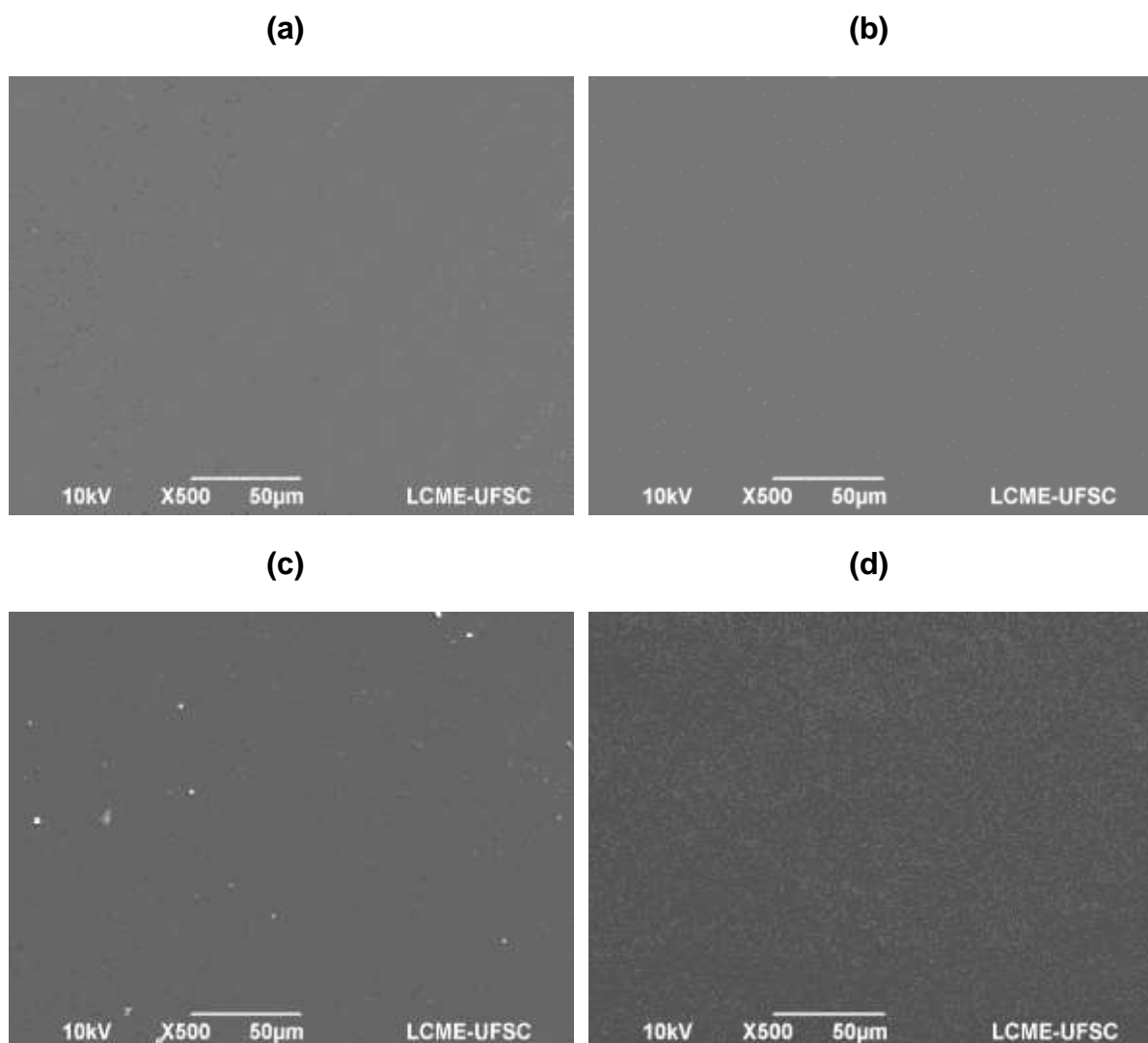




### 3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

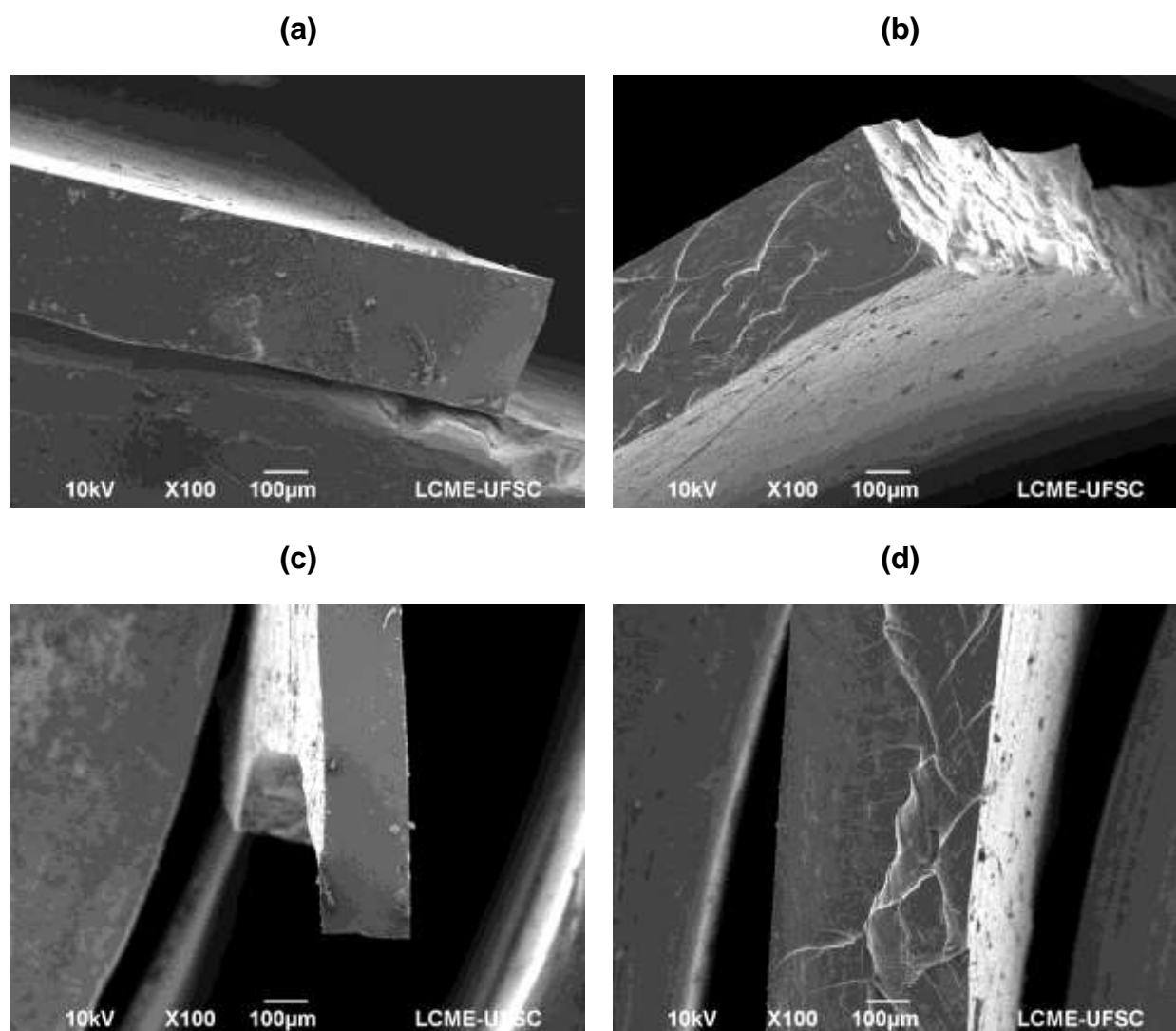
De acordo com a Figura 23, é possível observar que a textura homogênea, sem evidências de poros presente nas imagens é característica de membranas com morfologia densa. A partir das imagens obtidas da superfície das membranas, não foi possível observar separação de fases entre os nanocristais de celulose e o silicone, nem aglomeração dos nanocristais de celulose.

**Figura 23:** Fotomicrografias da superfície das membranas: (a) controle 1 e com ampliação de 500X, (b) ensaio 1 e com ampliação de 500X, (c) controle 3 e com ampliação de 500X, (d) ensaio 7 e com ampliação de 500X.



Ao visualizar a área transversal das membranas com 100 vezes de aumento, Figura 24, nota-se a presença de pequenos grumos distribuídos uniformemente por toda a imagem, mas não foi possível dizer se estes seriam fragmentos do silicone não dissolvido ou nanocristais de celulose. Não foi possível também notar diferenças ou relações diretas entre as imagens e a quantidade de carga presente em cada membrana.

**Figura 24:** Fotomicrografias das membranas: (a) área transversal para o controle 1 e com ampliação de 100X. (b) área transversal do ensaio 1 e com ampliação de 100X, (c) área transversal do controle 3 e com ampliação de 100X, (d) área transversal do ensaio 7 e com ampliação de 100X.



### 3.3 CONCLUSÕES

Portanto, nota-se que houve um aumento para o coeficiente de inchamento no equilíbrio (QI) para todas as amostras, indicando que o solvente é compatível com a matriz polimérica. Conseqüentemente, o ensaio 1, o ensaio 2, o ensaio 4 e o ensaio 6 evidenciaram maiores valores para o QI e para a sorção (A), indicando maior interação do solvente com estas membranas. Os resultados encontrados para os controles, seguem a mesma tendência das membranas nanocompósitas, sendo que o controle 1, o controle 2 e o controle 5, resultaram em valores superiores para o QI e para a A, dos quais suas composições também são constituídas de 80% de PDMS, isso pode ser justificado devido à característica apolar do *n*-hexano.

É possível observar que os ensaios 1 e 2, e os controles 5 e 1, apresentaram maiores perdas de massa ( $L_w$ ), conseqüentemente uma menor reticulação efetiva ( $X_y$ ). Isso pode ser explicado pela proporção maior de PDMS com relação ao TEOS nessas amostras, já que o TEOS atua como reticulante, ou seja, a quantidade do agente reticulante é insuficiente para a quantidade de PDMS disponível, o que resulta em maiores perdas de massa ( $L_w$ ).

Dentre todos os ensaios analisados, o ensaio 7 se destaca com o maior valor para a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ), conseqüentemente, isso implica em um menor valor para massa molar média entre os nós ( $M_c$ ), já que estas são inversamente proporcionais, levando à formação de estruturas mais compactas com menor mobilidade segmental, com pequenos espaços entre as cadeias poliméricas. Um comportamento similar foi observado para o controle 3 e percebe-se, uma maior densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ) para os ensaios e para os controles que contém concentrações superiores de TEOS, que é responsável pela formação de núcleos reticulantes, ou seja, quantidades superiores de TEOS presente nas amostras resultou em valores maiores para a  $n^{FR}$ , por conseguinte, menores valores para a  $M_c$ , o QI e a A.

Os valores obtidos para as espessuras médias das membranas nanocompósitas variaram de  $0,224 \pm 0,010$  mm até  $0,424 \pm 0,012$  mm, do qual o ensaio 5 exibiu a menor espessura média e o ensaio 6 exibiu a maior espessura

média. Já o controle 4 apresentou a menor espessura média de  $0,170 \pm 0,011$  mm e o controle 5 apresentou a maior espessura média de  $0,382 \pm 0,038$  mm.

A análise de TGA para as amostras comprovou que a adição dos nanocristais de celulose, praticamente não interferiu nas propriedades térmicas e no perfil da curva de degradação.

Os testes de FTIR evidenciaram as características do PDMS e do TEOS, indicando que não houve variação significativa dos espectros com a adição dos nanocristais de celulose nas membranas nanocompósitas.

Os valores do ângulo de contato para as membranas nanocompósitas variaram de  $89,76 \pm 4,67^\circ$  a  $105,87 \pm 1,32^\circ$  visto que, o ensaio 1 exibiu o maior ângulo. O modelo linear permitiu construir as superfícies de respostas e foi possível observar que houve a influência da CNC, mostrando que os valores do ângulo de contato são dependentes desta variável nos níveis superiores e nenhuma dependência das demais variáveis. O modelo linear determinado pelas superfícies de resposta foi avaliado pela análise de variância (ANOVA), se ajustando de forma eficaz e é capaz de prever dentro do intervalo de dados estudados.

Os valores da resistência mecânica para as membranas nanocompósitas variaram de  $1,31 \pm 0,17$  N a  $4,09 \pm 0,11$  N e as melhores condições de maior resistência mecânica foi para o ensaio 7. Os resultados obtidos indicam que as variáveis estudadas apresentaram efeito significativo, inclusive as interações entre elas, com exceção da interação 1\*3 que não apresentou efeito significativo para o ensaio mecânico dentro do intervalo estudado (95%). O modelo linear determinado pelas superfícies de resposta foi avaliado pela análise de variância ANOVA, sendo que, o modelo se ajustou muito bem e é capaz de prever dentro do intervalo de dados estudados.

Quanto à morfologia, as imagens de MEV indicaram membranas com característica densa, com uma distribuição uniforme dos nanocristais de celulose, não havendo aglomeração ou separação de fases e indicando que o método de sonicação por ultrassom foi efetivo.

## REFERÊNCIAS

- AMBROSI, A. Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a separação de gases. Porto Alegre: Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012. Dissertação (Mestrado).
- APTEL P, CHALLARD N, CUNY J, NEEL J. Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures. *J Membr Sci.*1. p. 271, 1976.
- ADNADJEVIC B, JOVANOVIC J.; GAJINOV S. Effect of different physicochemical properties of hydrophobic zeolites on the pervaporation properties of PDMS-membranes. *JMembr Sci* 136:p. 173–179, 1997.
- AOKI T, YAMAGIWA K, YOSHINO E.; OIKAWA E. Temperature sensitive ethanol permselectivity of poly(dimethylsiloxane) membrane by the modification of its surface with copoly(Nisopropylacrylamide/ 1H,1H,2H,2H-perfluorododecyl acrylate). *Polymer* 34: p.1538–1540, 1993.
- AROIJALIAN, A., RAISI, A. – “Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation”. *J. Membr. Sci.*, v.303, p. 154-161, 2007.
- ARAKI, M.S.; COUTINHO, C.M.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. *Separation and Purification Technology*, v. 71, p. 13 - 21, 2010.
- BAKER, R.W. Research needs in the membrane separation industry: looking back, looking forward, *J. Membr. Sci.* p. 134–136, 2010.
- BAUDOT, A.; SOUCHON, I.; MARIN, M. Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds. *J. Memb. Sc.*, v. 158, p. 167-185, 1999.
- BARTON, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameteres and other Cohesion Parameters*, CRC Press Inc., Florida, 1985.
- BASSETTI, F. J., *Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2002. Tese (Doutorado).
- BÖRJESSON, J.; KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance. *J. Memb. Sc.*, v. 119, n. 2, p. 229-239, 1996.

BORGES, C. P. Fabricação de membranas. Apostila: Escola Latino Americana de Processos com Membranas, COPPE I UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.

BOTTINO, A.; CAPANNELI, G.; MONTICELLI, O.; PIAGGIO, P. Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production. *Journal Of Membrana*, v.166, p.23-29, 2000.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B., Planejamento e otimização de experimentos, Editora da Unicamp, Campinas, p.61-177, 1995.

CAMPBELL, D. J., BECKMAN, K. J., CALDERON, C. E., DOOLAN, P. W., MOORE, R. H., ELLIS, A. B., LISENSKY, G. C. Replication and Compression of Bulk Surface Structures with Polydimethylsiloxane Elastomer. *J. Chem. Educ.* v. 76, p. 537, 1999.

CAMINO, G; Lomakin, S.M; Lazzari, M. "Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects", *Polymer* v. 42, p. 2395-2402, 2000.

DONG Z, LIU G, LIU S, LIU Z, JIN W. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery. *J. Membr. Sci.* 2014.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber Editora, p. 208, 2006.

FARBER L. Applications of pervaporation. *Science*, 1935.

GALLEGO-LIZON T, E. EDWARDS, G. LOBIUNDO, L.F. DOS SANTOS, Dehydration of water/t-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric, microporous silica and zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 197, 2002.

GRIMALDI J, J. IMBROGNO, J. KILDUFF, G. BELFORT, New class of synthetic membranes: organophilic pervaporation brushes for organics recovery, *Chem. Mater.* v. 27, 2015.

HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., Processos de separação com membranas. Apostila, COPPE /UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

HEISLER EG, HUNTER AS, SICILLANO J, TREADWAY RH. Solute and temperature effects in the pervaporation of aqueous alcoholic solutions. *Science*, 1956.

HELBERT, W.; CAVAILLÉ, J. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. *Polymer Composites*, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996.

HICKEY PJ, JURICIC FP; SLATER CS. The effect of process parameters on the pervaporation of alcohols through organophilic membranes. *Sep. Sci. Technol* 27:p. 843–861, 1992.

GARRUTI, D. S.; FRANCO, M. R. B.; SILVA, M. A. A. P.; JANZANTI, N. S.; ALVES, G. L. Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L) juice by the Gas chromatography/olfactometry technique. *J. Sci. Food. and Agric.*, v. 83, n. 14, p. 1455-1462, 2003.

GONZALEZ-VELASCO JR, GONZALEZ-MARCOS JA.; LOPEZ- DEHESA C. Pervaporation of ethanol–water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) membranes. *Desalination* v. 149, p. 61–65, 2002.

INTHAVEE W, KANCHANATAWEE S, BOONTAWAN A. Development of a composite tubular membrane for separation of acetone–butanol–ethanol (ABE) from fermentation broth by using pervaporation technique. *Thai J. Agri. Sci.* 2011.

ISCI, A.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. *J. Food. Eng.*, v. 75, p. 36-42, 2006.

JIA M-D, PEINEMANN K-V AND BEHLING R-D, Preparation and characterization of thin-film zeolite–PDMS composite membranes. *J Membr Sci* 73: p. 119–128, 1992.

JOSÉ, N.M. Preparação e caracterização de membranas à base de material híbrido organo-inorgânico e avaliação da permeabilidade a gases. Campinas: Instituto de Química da Unicamp, 2001. Tese (Doutorado).

JULIANO, L. N. Preparação, caracterização e utilização de membranas poliméricas no reuso de água da indústria têxtil. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2004.

KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Applications of pervaporation in food processing. *Trends Food Science & Tech*, v. 7, n. 3, p. 78-83. 1996.

KOPEC R, M. MELLER, W. KUJAWSKI, J. KUJAWA, Polyamide-6 based pervaporation membranes for organic-organic separation, *Sep. Purif. Technol.* 110, 2013.

KOSEOGLU, S.S.; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in the edible oil industry. *Journal of American Oil Chemists' Society*. V. 67, p. 239-249, 1990.

KHULBE, K. C., FENG, C. Y., MATSUURA, T. *Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy*. Springer, Germany, 2008.

KREA M, ROIZARD D, MOULAI-MOSTEFA N.; SACCO D. New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation. *J Membr. Sci.* v. 241:p. 55–64, 2004.

KUJAWSKI W, Pervaporative removal of organics from water using hydrophobic membranes: binary mixtures. *Sep Sci Technol* 35:89–108, 2000.

LI X.; WANG S. Some characteristics of pervaporation for dilute ethanol–water mixtures by alcohol-permselective composite membranes. *Sep. Sci. Technol* v. 31: p. 2867–2873, 1996.

LI S, TUAN VA.; FALCONER JL.; NOBLE RD, Properties and separation performance of Ge-ZSM-5 membranes. *Micropor Mesopor Mater* 58:137–154, 2003.

LIN X, KITA H.; OKAMOTO K-I, A novel method for the synthesis of high performance silicalite membranes. *Chem Commun* : p. 1889–1890, 2000.  
LIN X, KITA H.; OKAMOTO K, Silicalite membrane preparation, characterization, and separation performance. *Ind. Eng. Chem. Res* 40:p. 4069–4078, 2001.

LIU, G., HOU, D., WEI, W., XIANGLI, F., JIN, W., Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, n. 19, v. 1, p. 40-44, 2011a.

LIU, G., WEI, W., WU, H., DONG, X., JIANG, M., JIN, W., Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation–PV coupled process. *Journal of Membrane Science*, n. 373, p. 121–129, 2011b.

MACIEL, M. I.; HANSEN, T. J.; ALDINGER, S. B.; LABOWS, J. N. Flavor chemistry of cashew apple juice. *J. Agric. Food. Chem.*, v. 34, n. 5, p. 923-927, 1986.

MARQUES, S. ROSALVA; LEOD, TATIANA M. C; ASSIS, DAS D. MARILDA; YOSHIDA, I. P. VALÉRIA; SCHIAVON, A. MARCO. Síntese e caracterização de redes poliméricas à base de poli(álcool vinílico) e poli(dimetilsiloxano). *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros*. 2007.

MARQUES, R.P. Síntese Caracterização e aplicações de membranas poliméricas catalíticas à base de PDMS e PVA. São João Del Rei: Universidade Federal de São João Del Rei, 2009. Dissertação (mestrado).

MASON, T.J. A general introduction to sonochemistry. In: MASON, T.J. (Ed.). *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, p.18. 1990.

MASON, T.J. Power ultrasound in food processing- the way forward. In: POVEY, M.J.W.; MASON, T.J. (Eds.). *Ultrasound in food processing*. London: Thomson Science, p.105-126. 1998.



MASUOKA T, IWATSUBO T.; MIZOGUCHI K. Pervaporation membranes for ethanol–water mixture prepared by plasma polymerization of fluorocarbons. II. Perfluoropropane membranes. *J Membr Sci* 69:p. 109–120, 1992.

MEAGHER MM.; HUANG J. Hydrothermal gel process for preparation of silicalite particles and process for preparation of composite membrane. The Board of Regents of the University of Nebraska. US Patent 6,447,856 B1, 2002.

MICHALCZYK, M. J.; FARNETH, W. E.; Vega A. “High-Temperature Stabilization of Cross-Linked Siloxanes Glasses”, *Chemistry of Materials*, v. 5, n.12, pp. 1687-1689, 1993.

MOERMANS B, DE BEUCKELAER W, VANKELECOM IFJ, RAVISHANKAR R, MARTENS JA; JACOBS PA. Incorporation of nano-sized zeolites in membranes. *Chem. Commun.* p. 2467–2468, 2000.

NAGASE Y, MORI S AND MATSUI K. Chemical modification of poly(substituted-acetylene): IV. Pervaporation of organic liquid/water mixture through poly(1-phenyl-1-propyne)/poly(dimethylsiloxane) graft copolymer membrane. *J Appl Polym Sci* 37:p. 1259–1267, 1989.

NAGASE Y, ISHIHARA K AND MATSUI K. Chemical modification of poly(substituted-acetylene): II. Pervaporation of ethanol/water mixture through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly(dimethylsiloxane) graft copolymer membrane. *J Poly Sci Part B* 28:p. 377–386, 1990.

NAGASE Y, TAKAMURA Y; MATSUI K. Chemical modification of poly(substituted-acetylene): V. Alkylsilylation of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and improved liquid separating property at pervaporation. *J Appl. Polym. Sci.* 42: p. 185–190, 1991.

NASIR R, H. MUKHTAR, Z. MAN, D.F. MOHSHIM. Material advancements in fabrication of mixed-matrix membranes, *Chem. Eng. Technol.* v. 36, p. 717–727 2013.

NEEL J, NGUYEN QT, CLEMENT R, LE BLANC L. Fractionation of binary liquid mixture by continuous pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 1983.

NEEL, J. In: R.Y.M. HUANG (Ed.), *Introduction to Pervaporation, Pervaporation Membrane Separation Processes*. Elsevier, Amsterdam, 1991

NIEMISTÖ J, KUJAWSKI W, KEISKI RL. Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions. *J Membr. Sci.*, 2013.

NOBLE, RD; STERN, SA, *Membrana Separations Technology Principles and Applications*, Elsevier p. 23-29-65, 1995.

NUNES, S. P., *Preparação de Membranas*, Apostila: Escola Latino Americana de Processos com Membranas. Rio de Janeiro: UFRJ, 1994.

NUNES SP, PEINEMANN KV. *Membrane technology: in the chemical industry*. Weinheim: Wiley-VCH; 2006.

RAJAGOPALAN, N.; CHERYAN, M. Pervaporation of grape juice aroma. *J. Memb. Sc.*, v. 104, n. 3, p. 243-250, 1995.

REZAKAZEMI M, A.E. AMOOGHIN, M.M. MONTAZER-RAHMATI, A.F. ISMAIL, T. MATSUURA. State-of-the-art membrane based CO<sub>2</sub> separation using mixed matrix membranes (MMMs): an overview on current status and future directions, *Prog. Polym. Sci.* 39. p. 817–861, 2014.

RIBEIRO, A.P.B.; MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; PETRUS, J.C.C.; VIOTTO, A. Solvent recovery from soy bean oil/hexane miscella by polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 282, p. 328 - 336, 2006.

RIBEIRO, RM.; BERGAMASCO, R; GIMENES, M.L, Colour removal from a textile effluent by synthetic membranes. *Proceedings of Enpromer*, v.2, p.1201-1206, 2001.

ROZICKA A, NIEMISTÖ J, KEISKI RL, KUJAWSKI W. Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures. *J Membr Sci.*, 2014.

SÁ, R. M.; MIRANDA, C. S.; JOSE, N. M. Preparation and Characterization of Nanowhiskers Cellulose from Fiber Arrowroot (*Maranta arundinacea*). *MATERIALS RESEARCH*, v. 18, p. 225, 2015.

SADRZADEH, M., AMIRILARGANI, M., SHAHIDI, K., MOHAMMADI, T., Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane. *Journal of Membrane Science*, n. 342, p. 236-250, 2009.

SFORÇA, M. L. *Membranas de poliamida para ultra e nanofiltração*. Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 1995. Dissertação (Mestrado).

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

SOUZA V.C, M.G.N. QUADRI. Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review, *Braz. J. Chem. Eng.* v. 30. p. 683–700, 2013.

THOMAS, T. H.; KENDRICK T. C. "Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres", *Journal of Polymer Science Part A-2 Polymer Physics*, v. 7. pp 537-549, 1969.

TUSEL GF, BRÜSCHKE HEA. Use of pervaporation systems in the chemical industry. *Desalination*, v. 53, p. 327-338, 1985.

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

TSUI, E.; CHERYAN, M.; Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, *Journal of Membrane Science*, v. 237, p.61-69, 2004.

VALIM, M. F.; ROUSSEFF, R. L.; LIN, J. Gas chromatographic-olfactometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. *J. Agric. Food. Chem.*, v.51, n.4, p.1010-1015, 2003.

VANKELECOM IFJ, DEPRE D, DE BEUKELAER S AND UYTTERHOEVEN JB. Influence of zeolites in PDMS membranes: pervaporation of water/alcohol mixtures. *J Phys Chem*: v. 13 p. 193–197, 1995.

VANKELECOM IFJ, DE BEUKELAER S AND UYTTERHOEVEN JB. Sorption and pervaporation of aroma compounds using zeolitefilled PDMS membranes. *J Phys Chem B* 101:p. 5186–5190, 1997.

ZHAN X, LI J, HUANG J, CHEN C. Enhanced pervaporation performance of multi layer PDMS/PVDF composite membrane for ethanol recovery from aqueous solution. *Appl Biochem Biotechnol*, 2010.

ZHANG, L.; CHEN, G. TANG, H.; CHENG, Q.; WANG, S. Preparation and characterization of composite membranes of polysulfone and microcrystalline cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, p. 550-556, 2009.

ZHAO, Y. H.; ZHU, B. K.; MA, X. T.; XU, Y. Y. Porous membranes modified by hyperbranched polymers – I: Preparation and characterization of PVDF membrane using hyperbranched polyglycerol as additive. *Journal of Membrane Science*, v. 290, p. 222-229, 2007.

ZHOU, H., SU, Y., CHEN, X., WAN, Y. Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes. *Separation and Purification Technology*, n. 79, p. 375– 384, 2011.

ZUO, J.Y. et al. The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.16, n.4, p.462-468, 2009.

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

WU, L.G., ZHU, C.L., LIU, M. "Study of a New Pervaporation Membrane. 2.

Performance-Test and Analysis of the New Membrane”, *Journal of Membrane Science*, v.90, n.3, pp.207-212. 1994b.

## 4 AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO E DA SELETIVIDADE DAS MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS PARA SEPARAÇÃO DE ETANOL/ÁGUA (EtOH/H<sub>2</sub>O)

### 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

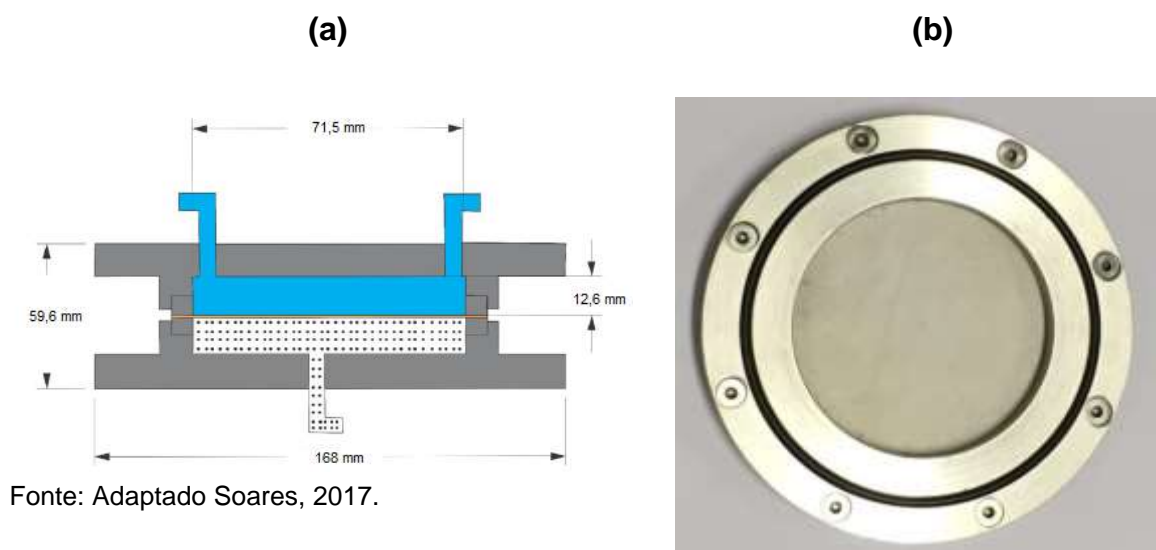
#### 4.1.1 Ensaio de permeação

Para os testes de permeação e para a determinação da seletividade das membranas foi utilizada uma solução modelo constituída de 5% de álcool etílico P.A (NEON) 99,8% e 95% de água ultrapura em massa.

Através da análise estatística que nos permitiu definir as melhores membranas, utilizando as variáveis de respostas, o ângulo de contato e a resistência mecânica, o ensaio 1, o ensaio 7 e seus respectivos controles, foram empregados nos testes de permeabilidade e de seletividade. Também foi utilizada uma membrana comercial composta plana, com camada seletiva de poli(dimetilsiloxano) – PDMS, com características organofílicas, em suporte de poli(tereftalato de etileno) (PET) ( $T_{max} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1 - 12$ ,  $P_{max} = 5\text{ bar}$ ), adquiridas da Pervatech BV (Holanda). As membranas foram colocadas no molde em formato circular com diâmetro de 7,15 cm, resultando em uma área efetiva de permeação de 40,15 cm<sup>2</sup>.

Pode-se visualizar na Figura 25 - (a), a representação esquemática do módulo utilizado para as membranas planas. A parte superior consiste em dois canais para a entrada e saída da solução de alimentação que recircula sobre a membrana. A parte inferior consiste em um canal para escoar o permeado até os cristalizadores pela aplicação de vácuo. Na Figura 25 – (b), é possível observar o módulo utilizado neste estudo para os ensaios de permeação.

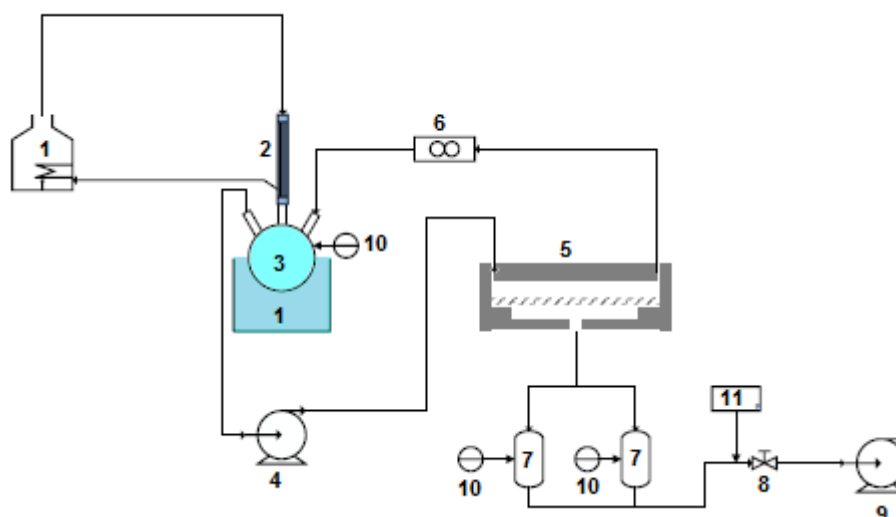
**Figura 25:** Representação esquemática do módulo utilizado para as membranas planas (a) e o suporte visto de cima utilizado nos ensaios de pervaporação (b).



Fonte: Adaptado Soares, 2017.

O diagrama do aparato experimental montado para os testes de pervaporação está representado na Figura 26.

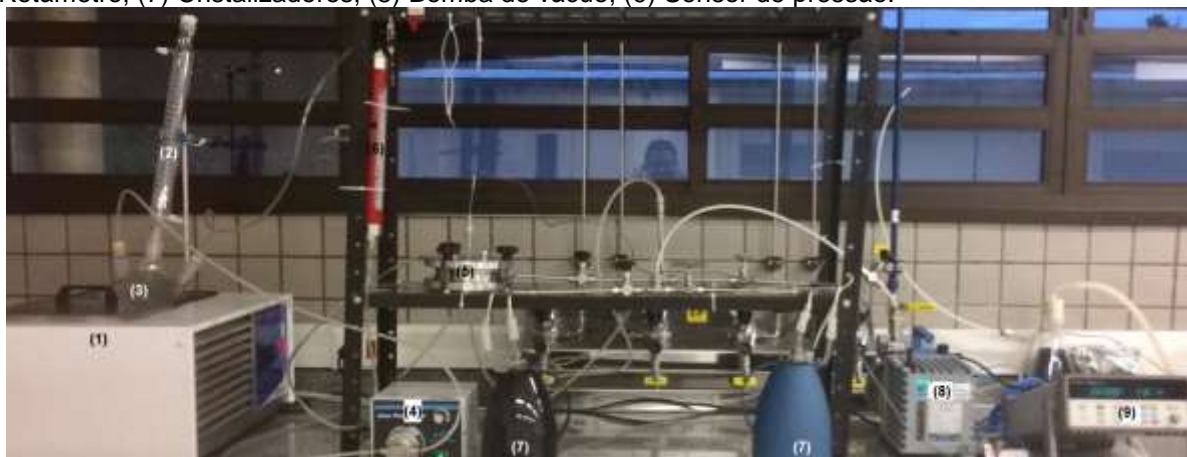
**Figura 26:** Diagrama esquemático do aparato experimental de permeação: banho termostático (1), condensador (2), tanque de alimentação (3), bomba de circulação (4), módulo da membrana (5), rotâmetro (6), cristalizadores (7), válvula agulha (8), bomba de vácuo (9), sensores de temperatura (10), sensor de pressão (11).



Fonte: Adaptado Soares, 2017.

Os testes foram conduzidos em sistemas de pervaporação em escala de bancada. A solução modelo EtOH/H<sub>2</sub>O foi recirculada sobre as membranas (5) utilizando uma bomba de engrenagem de bancada (0,64 mL/rev, Gear pump drive, Cole Parmer) (4). A temperatura da alimentação foi controlada por um banho termostático (TE – 184, Tecnal) (1), no qual o tanque de alimentação estava imerso e foi monitorada por termopares tipo T (10). Um condensador de serpentina (2) foi adaptado ao tanque de alimentação, para evitar perda do etanol para o ambiente. A vazão de alimentação foi monitorada por um rotâmetro (6) (Blaster Controles, Brasil) localizado entre a saída no módulo da membrana e o tanque de alimentação. O permeado foi recolhido em cristalizadores operados em paralelo (7), imersos em nitrogênio líquido. O vácuo foi produzido por uma bomba (RZ 6, Vacuubrand) (8), controlado por uma válvula agulha (Swagelok) e monitorado por um medidor de vácuo tipo pirani (AGP100 – XM, Edwards), ligado a um sistema de aquisição de dados (34970A, Agilent) (9). A Figura 27 apresenta o aparato experimental da unidade de bancada que foi utilizada neste estudo.

**Figura 27:** Aparato experimental utilizado para os testes de pervaporação. (1) Banho termostático; (2) Condensador; (3) Tanque de alimentação; (4) Bomba de circulação; (5) Módulo da membrana; (6) Rotâmetro; (7) Cristalizadores; (8) Bomba de vácuo; (9) Sensor de pressão.



Para garantir que a concentração da alimentação seja considerada constante, utilizou-se uma massa total de 3000 g, sendo composto de 5% de etanol e 95% de água ultrapura em massa. A solução de alimentação foi mantida em temperatura constante (30°C), pressão de vácuo máximo de 220 Pa e recirculada sobre as

membranas nanocompósitas e as membranas Controles, com uma vazão de 1,0 L·m<sup>-1</sup>. Todavia, para a membrana comercial a pressão de vácuo máxima foi de 700 Pa, sendo este o valor máximo que o sistema conseguiu atingir. O permeado foi recolhido em cristalizadores operados em paralelo, imersos em nitrogênio líquido a cada duas horas de processo, determinou-se a massa do permeado em uma balança analítica e logo em seguida mediu-se o índice de refração, conforme veremos no item 4.1.2.

Os parâmetros pressão e temperatura foram mantidos constantes, por se tratar de uma vazão intermediária a utilizada no processo de pervaporação, menor pressão de permeado para garantir maior variação de pressão de vapor, que é a força motriz da pervaporação e menor temperatura a fim de determinar o menor fluxo obtido no processo em questão.

Antes de iniciar os testes de pervaporação para cada membrana, 2 mL da solução modelo foram coletados para determinar a concentração inicial dos componentes. Essa mesma alíquota foi coletada ao final do processo, a fim de averiguar se houve variação na concentração da solução.

A solução de alimentação foi recirculada no aparato durante duas horas na temperatura do experimento, tempo necessário para estabilizar as condições fluidodinâmicas, a temperatura da alimentação e para o condicionamento das membranas. O experimento foi iniciado no momento em que a bomba de vácuo foi ligada, entretanto para garantir o estado estacionário foi determinado o fluxo nas duas primeiras horas do experimento, mas o mesmo não foi considerado na análise do fluxo e da seletividade.

O fluxo de permeado total ( $J_t$ ) representa a vazão do permeado por unidade de área, podendo ser volumétrico, mássico ou molar. O fluxo total de permeado para o etanol foi determinado a partir da Equação 13.

$$J_t = \frac{m_p}{A_m \Delta t} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde o  $J_t$  é o fluxo total de solução ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ),  $m_p$  é a massa de permeado (g) recuperado no intervalo de tempo  $\Delta t$  (h) e  $A_m$  ( $\text{m}^2$ ) é a área efetiva da membrana.



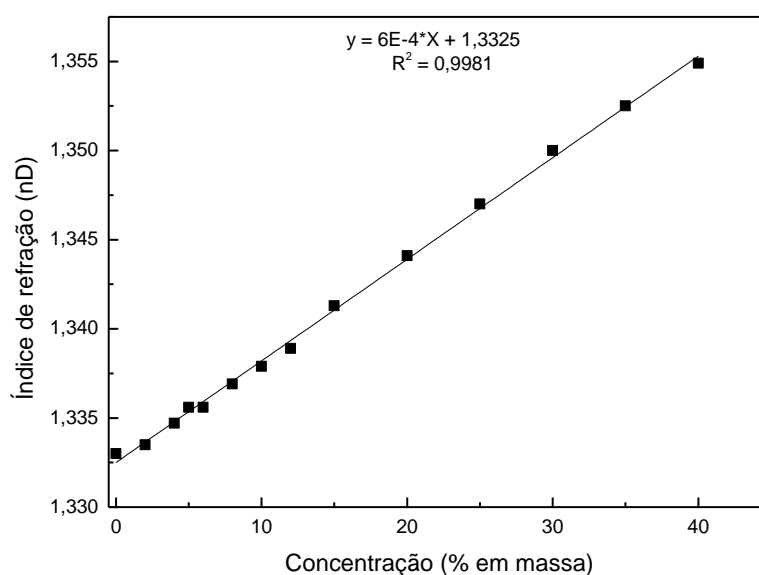
### 4.1.2 Seletividade

A seletividade das membranas foi determinada pelo o índice de refração, através de um refratômetro digital da marca Reichert modelo AR200, na temperatura de referência de 20 °C, com a finalidade de quantificar o etanol. Para tal fim, construiu-se uma curva de calibração com diferentes concentrações da mistura de EtOH/H<sub>2</sub>O para a implementação do método, sendo considerado um método mais econômico quando comparado com os demais, é de fácil acesso e também se mostra ser eficaz para a quantificação do etanol.

A curva de calibração mostrada na Figura 29, corrobora o bom ajuste da equação da reta, com um coeficiente de regressão ( $R^2$ ) maior que 0,99 mostrando que o modelo é confiável. A Equação 12 foi utilizada para determinar a porcentagem de etanol presente na massa do permeado e conseqüentemente, a seletividade das membranas em estudo.

$$y = 0,0006X + 1,3325 \quad (\text{Equação 12})$$

**Figura 28:** Curva de calibração para diferentes concentrações de EtOH/H<sub>2</sub>O na temperatura de referência de 20 °C.



A seletividade expressa quantas vezes o permeado foi enriquecido em determinado soluto em relação ao outro, em comparação com a alimentação. A seletividade foi determinada pelo fator de separação ( $\alpha$ ), o qual pode ser calculado pela Equação 14. O maior valor de  $\alpha$  implica em alta seletividade, segundo MULDER (1996).

$$\alpha_{1,2} = \frac{(Y_1|Y_2)}{(X_1|X_2)} \quad \text{(Equação 14)}$$

Onde  $Y_1$  e  $Y_2$  são as frações mássicas dos componentes 1 e 2 no permeado (fase vapor) e  $X_1$  e  $X_2$  são as frações mássicas dos componentes 1 e 2 na alimentação (fase líquida).

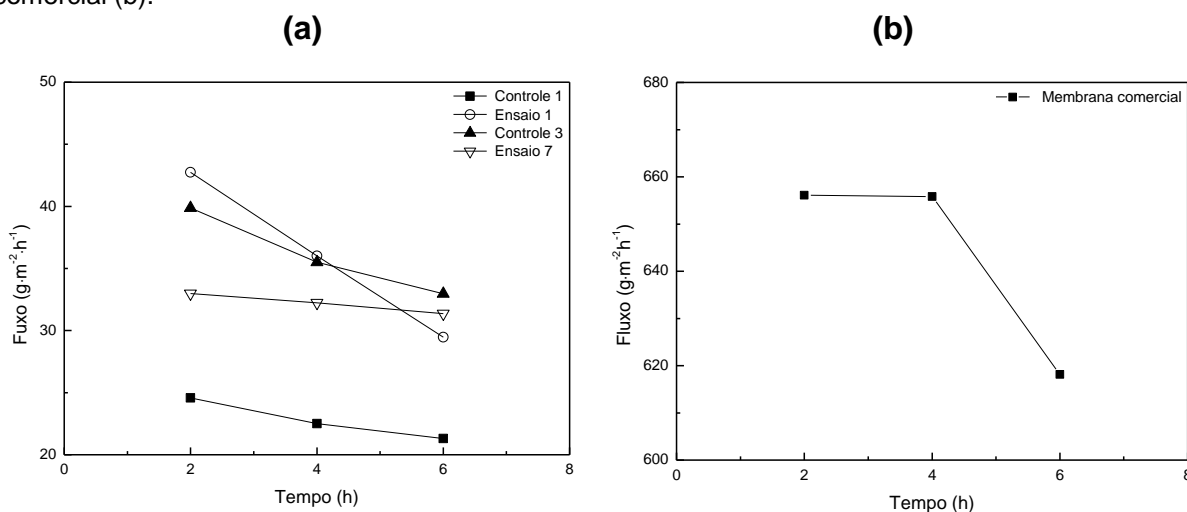
## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.2.1. Ensaio de Permeação

Os parâmetros operacionais influenciam de forma direta no fluxo de permeado e na seletividade no processo de pervaporação. Com a finalidade de avaliar o comportamento e a eficiência das membranas, os parâmetros de processo foram mantidos constantes. A pressão de permeado foi mantida em máximo vácuo (220 Pa) para as membranas nanocompósitas, a uma vazão de alimentação de  $1,0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ , uma concentração de alimentação (5/95% em massa) de EtOH/H<sub>2</sub>O a uma temperatura de 30 °C. É importante destacar, que as membranas nanocompósitas apresentaram boa resistência mecânica, permitindo a realização dos testes de permeação, sem que ocorresse o seu rompimento, no qual, possibilitou o aumento máximo do vácuo no sistema.

É possível observar na Figura 30, o efeito com o passar do tempo sobre o fluxo total para as membranas, do qual, segue uma tendência linear, comportamento já esperado, sendo explicado pelo mecanismo de sorção-difusão que ocorre na pervaporação.

**Figura 29:** Fluxo permeado total para os controles 1 e 3, os ensaios 1 e 7 (a) e para a membrana comercial (b).



Nota-se, que o fluxo de permeado para o ensaio 1 diminui de  $42,75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  para  $29,48 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , enquanto para o controle 1, diminui de  $24,58 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  para  $21,31 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Dentre as membranas nanocompósitas avaliadas, o ensaio 1 contém em sua composição a maior concentração de nanocristais de celulose (5% em massa) e razão PDMS/TEOS (80/20% em massa), assim como evidenciou a menor densidade de reticulação ( $n^{\text{FR}}$ ) entre todas as demais membranas, conforme já vimos no item 3.2.1. Isso implica em uma maior massa molar média entre os nós ( $M_c$ ) e leva a formação de uma rede polimérica menos reticulada, facilitando a permeabilidade, justificando o maior fluxo para esta membrana

Já o fluxo de permeado para o ensaio 7 diminui de  $32,98 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  para  $31,36 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , no entanto, o fluxo para o controle 3 foi superior e diminui de  $39,88 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  para  $32,96 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Por outro lado, vale ressaltar que, a membrana nanocompósita correspondente ao ensaio 7, contém em sua composição a menor concentração de nanocristais de celulose (1% em massa) e razão PDMS/TEOS (50/50% em massa), do qual, apresentou maior densidade de reticulação ( $n^{\text{FR}}$ ), conseqüentemente, isso implica diretamente em uma menor massa molar média entre os nós ( $M_c$ ). Isso pode ser justificado devido a quantidades maiores de TEOS na composição desta membrana nanocompósita, do qual o TEOS sofre hidrólise e condensação *in situ* levando à formação de oligômeros de sílica, os quais também atuam como reticulantes multifuncionais neste sistema, aumentando consideravelmente a densidade de reticulação ( $n^{\text{FR}}$ ). Além disso, a menor massa molar média entre os nós ( $M_c$ ), leva à formação de estruturas mais compactas com menor mobilidade segmental, resultando um menor fluxo de permeado.

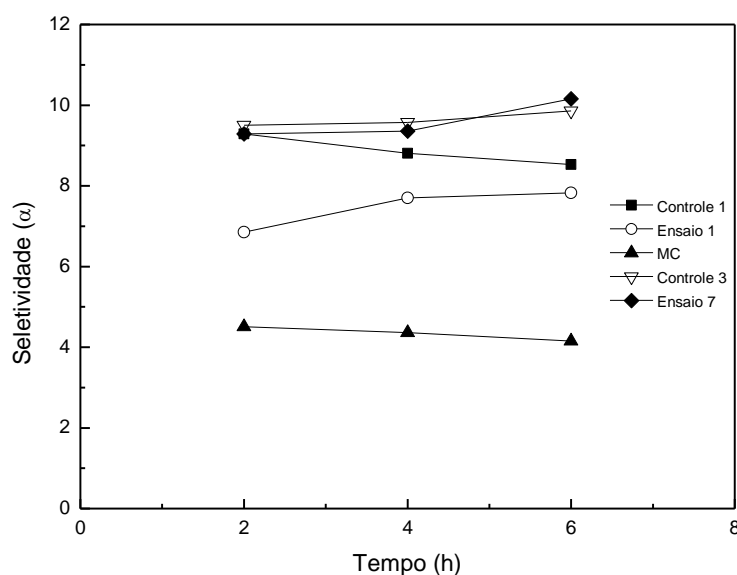
No entanto, o fluxo permeado total para a membrana comercial foi superior quando comparado com o fluxo apresentado pelas membranas nanocompósitas, variando de  $656,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  para  $618,13 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , apresentando o mesmo comportamento do modelo sorção-difusão de pervaporação. Em vista disso, a membrana comercial apresentou um melhor comportamento para o fluxo total, talvez isso pode ser justificado pelas suas características organofílicas.

Portanto, estes resultados apontam que a unidade de pervaporação teve um comportamento esperado para as membranas estudadas, no qual a transferência de massa é governada pelo modelo sorção-difusão.

### 4.2.2 Seletividade

A Figura 31 demonstra os valores preditos e observados para a seletividade dos controles 1 e 3, para os ensaios 1 e 7 e para a membrana comercial.

**Figura 31:** Seletividade para os controles 1 e 3, os ensaios 1 e 7 e para a membrana comercial (MC).



Nota-se na Figura 31, que há uma tendência a um aumento linear da seletividade para o ensaio 1 e os valores obtidos estão entre 7 – 8. Já o controle 1 evidenciou uma maior seletividade, no entanto, apresentou um comportamento contrário, sendo que ocorreu um decréscimo variando entre 9 – 8. Como já vimos anteriormente, o ensaio 1 evidenciou maior fluxo total e isso pode afetar na perda de seletividade. Segundo Tanihara et al. (1995) quando há afinidade excessiva entre o polímero e um componente, ocorre um significativo inchaço das membranas resultando em perda de seletividade e de resistência mecânica.

Todavia, o ensaio 7 evidenciou uma seletividade entre 9 – 11, que estão dentro dos valores para a seletividade do silicone para baixas concentrações de etanol na alimentação. O controle 3, apresentou uma seletividade entre 9 – 10, sem grandes variações. Um comportamento similar foi obtido por Slate et al. (1990) e Vane (2005) usando uma membrana comercial plana de PDMS, embora estes trabalhos tenham variado a temperatura entre 20 – 90 °C., portanto, os valores obtidos para a

seletividade, são condizentes com os encontrados na literatura, mostrando que a membrana nanocompósita é seletiva para separação de etanol.

Como já discutido anteriormente, o ensaio 7, apresentou um menor fluxo de permeado e uma menor massa molar média entre os nós ( $M_c$ ), no entanto, leva à formação de estruturas mais compactas com menor mobilidade segmental, com pequenos espaços entre as cadeias poliméricas, isso pode justificar o aumento da seletividade. Diversos autores propõem que a fração de volume livre aumenta quando a cadeia polimérica é rígida (*rod-like polymers*) ou quando há presença de grupos volumosos e apolares na cadeia. A rigidez de cadeia pode ser atribuída a efeitos de exclusão espacial ou a movimentos limitados de rotação dos segmentos poliméricos. Entretanto, a seletividade aumenta com a redução no espaço disponível entre as cadeias o que pode ser obtido com o aumento das interações inter e intramoleculares pela presença de grupos polares. Para combinar alta seletividade e alta permeabilidade é necessário, então, uma fração de volume livre elevada, mas com pequenos espaços entre as cadeias poliméricas. Cabe salientar que os efeitos que levam ao aumento da seletividade podem causar a diminuição da permeabilidade e vice-versa (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Já a membrana comercial, exibiu um decréscimo nos valores para a seletividade, variando entre 5 – 4, valores bem inferiores aos obtidos com as membranas nanocompósitas. Este resultado corrobora com Blume et al. (1990), que em seu estudo, obteve uma seletividade igual a 6, do qual, utilizou membranas comerciais densas de PDMS, temperatura de 30 °C e 5% em massa de etanol na solução e uma pressão máxima de vácuo de 666 Pa.

Estes valores apresentados para a seletividade, podem ser complementados com a avaliação da concentração de etanol presente na solução inicial e final, determinados através da equação da reta. A concentração de etanol na solução inicial é igual, devido a mesma proporção de etanol e água, porém, após os testes de permeabilidade a solução modelo final apresentou diferentes valores para a concentração de etanol, conforme pode-se visualizar na Tabela 24.

**Tabela 22:** Concentração de etanol na solução inicial e final.

<b>Membrana</b>	<b>Concentração de etanol</b>	
	<b>(% em massa)</b>	
	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>
Ensaio 1	9,50	6,33
Controle 1	9,50	7,55
Ensaio 7	9,50	5,12
Controle 3	9,50	5,67
Comercial	9,50	17,92

Observa-se, que a membrana nanocompósita referente ao ensaio 7, demonstrou uma maior eficiência, resultando em uma concentração menor de etanol na solução final, em vista disso, evidenciou uma maior afinidade para a substância etanol. No entanto, a membrana comercial apresentou menor eficiência para a separação de etanol, resultando em um aumento na concentração de etanol na solução final.

### 4.3 CONCLUSÕES

As membranas nanocompósitas apresentaram uma ótima resistência mecânica, no qual, possibilitou o aumento máximo do vácuo no sistema de até 220 Pa.

O presente estudo demonstrou uma tendência linear na redução do fluxo total com o passar do tempo, o que já era esperado pelo modelo sorção-difusão. Entre as membranas nanocompósitas avaliadas, o ensaio 1 apresentou um fluxo de permeado variando de  $42,75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para  $29,48 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . O maior fluxo para esta membrana, pode ser justificado devido que, em sua composição contém a maior concentração de nanocristais de celulose (5% em massa) e também maior razão PDMS/TEOS (80/20% em massa), resultando em uma menor densidade de reticulação ( $n^{\text{FR}}$ ), isso implica em uma maior massa molar média entre os nós ( $M_c$ ) e leva a formação de uma rede polimérica menos reticulada, facilitando a permeabilidade. Porém, isso pode ter afetado na perda de seletividade resultando em valores inferiores, entre 7 – 8.

Já o fluxo de permeado para o ensaio 7 foi menor, variando de  $32,98 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para  $31,36 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Vale ressaltar que esta membrana nanocompósita, contém em sua composição a menor concentração de nanocristais de celulose (1% em massa) e razão PDMS/TEOS (50/50% em massa). Isso pode ser justificado, devido a quantidades maiores de TEOS, do qual o TEOS sofre hidrólise e condensação *in situ* levando à formação de oligômeros de sílica, os quais também atuam como reticulantes multifuncionais neste sistema, aumentando consideravelmente a densidade de reticulação ( $n^{\text{FR}}$ ). Além disso, a menor massa molar média entre os nós ( $M_c$ ), leva à formação de estruturas mais compactas com menor mobilidade segmental, resultando um menor fluxo de permeado e no aumento da seletividade. Justificando a maior seletividade para esta membrana, dos quais, os valores variaram entre 9 – 11, mostrando que de fato, a referente membrana é eficiente para a separação de EtOH/H<sub>2</sub>O.

Estes valores apresentados para a seletividade, podem ser complementados comparando a concentração de etanol presente na solução inicial e final, determinados através da equação da reta. A membrana nanocompósita referente ao ensaio 7, demonstrou uma maior eficiência, resultando em uma concentração de 5,12



% em massa de etanol na solução final, evidenciando uma maior afinidade para o etanol. Já a membrana comercial apresentou menor eficiência para a separação de etanol, resultando em um aumento na concentração de etanol na solução final para 17,92% em massa.

Portanto, pode-se concluir que, os resultados obtidos neste estudo demonstram ser satisfatórios nas condições testadas, sendo considerados excelentes resultados e viável para a aplicação industrial.

## REFERÊNCIAS

- BOWEN TC, KALIPCILAR H, FALCONER JL.; NOBLE RD. Pervaporation of organic/water mixtures through B-ZSM-5 zeolite membranes on monolith supports. *Journal of Membrane Science*, v. 215, p. 235–247, 2003.
- BRANDÃO, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. M. Mass transport on composite dense PDMS membranes with palladium nanoclusters. *Journal of Membrane Science*, v. 288, p. 112-122, 2007.
- BLUME I, WIJMANS JG; BAKER RW, The separation of dissolved organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 49, p. 253-286, 1990.
- BODDEKER KW, BENGTSON G AND PINGEL H. Pervaporation of isomeric butanols. *Journal of Membrane Science*, v. 54, p. 1–12, 1990.
- CASSANO, A.; FRIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; SINDONA, G.; DRIOLI, E. Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. *Desalination*, v. 189, p. 21-30, 2006.
- CHEN X, PING ZH; LONG YC. Separation properties of alcohol-water mixture through silicalite-I-filled silicone rubber membranes by pervaporation. *J Appl Polym Sci*, v. 67, p. 629-636, 1998.
- DI LUCCIO M, BORGES CP and ALVES TLM, Economic analysis of ethanol and fructose production by selective fermentation coupled to pervaporation: effect of membrane costs on process economics. *Desalination*, v. 147, p. 161–166, 2002.
- HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., *Processos de separação com membranas*. Apostila, COPPE /UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de separação com membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- GONZALEZ-VELASCO JR, GONZALEZ-MARCOS J.A.; LOPEZ- DEHESA C. Pervaporation of ethanol–water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) membranes. *Desalination*, v. 149, p.61–65, 2002.
- ISHIHARA K and MATSUI K, Pervaporation of ethanol–water mixture through composite membranes composed of styrene–fluoroalkyl acrylate graft copolymers and crosslinked polydimethylsiloxane membrane. *J Appl Polym Sci*, v. 34, p.437–440 1987.
- LIU G, WEI W, WU H, DONG X, JIANG M, JIN W. Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation-PV coupled process. *Journal of Membrane Science*, 2011.

LIU Q; NOBLE RD; FALCONER JL.; FUNKE HH. Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 117, p.163–174, 1996.

NYSTRÖM, M; KAIPIA, L; LUQUE, S. Fouling and retention of nanofiltration membranes, *Journal Membranes Science*, v.98, p.249-262, 1995.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESI, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils: Degumming by polymeric membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 23, p. 417– 422, 2001.

OLSSON, J.; TRÄGÅRDH, G. Influence of temperature on membrane permeability during pervaporation aroma recovery. *Separation Science Tech*, v.34, p.1643-1648, 1999.

PEREIRA, FABIANO VARGAS. EVERTON LUIZ DE PAULA, JOÃO PAULO DE MESQUITA, ALESSANDRA DE ALMEIDA E LUCAS VALDIR MANO. Bio-based nanocomposites obtained by incorporation of cellulose nanocrystals into biodegradable polymers through casting, layer-by-layer or electrospinning methods. *Quim. Nova*, v. 37, p. 1209-1219, 2014.

SANO T, YANAGISHITA H, KIYOZUMI Y, MIZUKAMI F AND HARAYA K. Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 95, p. 221–228, 1994.

SANO T, HASEGAWA M, EJIRI S, KAWAKAMI Y.; YANAGISHITA H. Improvement of the pervaporation performance of silicalite membranes by modification with a silane coupling reagent. *Microporous Mater*, v. 5, p. 179–184, 1995.

SOUZA LIMA, M.M., BORSALI, R. RODRIGUEZ Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol. Rapid Commun*, v. 25, p. 771-787, 2004.

SOARES, L. S. Pervaporação para recuperação de compostos orgânicos voláteis do resíduo do processamento de ostras *Crassostrea gigas*). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2017. Tese (Doutorado).

SLATER CS, HICKEY PJ; JURICIC FP. Pervaporation of aqueous ethanol mixtures through poly(dimethyl siloxane) membranes. *Sep Sci Technol*, v. 25, p.1063–1077, 1990.

TAKEGAMI S, YAMADA H AND TSUJII S. Pervaporation of ethanol/water mixtures using novel hydrophobic membranes containing polydimethylsiloxane. *Journal of Membrane Science*, v. 75, p.93–105, 1992.

ZENG, J. An experimental study on tensile properties of cellulose nanocrystal reinforced epoxy nanocomposite material. 2009. 62 f. Dissertação (Master of Science) – Oregon State University, Corvallis – EUA, 17 jun. 2009.

ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K.; MEIRELES, C.; RODRIGUES, G. F. Morphologic analysis of porous polyamide 6,6 membranes prepared by phase inversion. *Desalination*, v. 221, p. 294-297, 2008.

ZHANG S.; DRIOLI E. Pervaporation membranes. *Sep Sci Technol*, v. 30, p. 1–31, 1995.

## 5 CONCLUSÕES FINAIS

- Todas as membranas apresentaram um aumento no coeficiente de equilíbrio (QI) para o grau de inchamento, mostrando que o solvente *n*-hexano era compatível com a polaridade das amostras, alcançando o equilíbrio após cinco horas de experimento. O ensaio 1, o ensaio 2, o ensaio 4 e o ensaio 6 evidenciaram maiores valores para o coeficiente de inchamento no equilíbrio (QI) e para a sorção (A), o mesmo comportamento foi visualizado para o controle 1, o controle 2 e o controle 5, indicando maior interação do solvente com estas membranas. Todavia, o ensaio 7 apresentou o menor valor para esses parâmetros, visto que, pode ser justificado à presença de menores concentrações de PDMS, devido à baixa quantidades de cadeias lineares incorporadas e pela maior concentração de TEOS.

- Por outro lado, foi possível observar que o ensaio 1, o ensaio 2, o controle 5 e o controle 1, apresentaram maiores perdas de massa ( $L_w$ ), conseqüentemente uma menor reticulação efetiva ( $X_y$ ), já que estes parâmetros são inversamente proporcionais. Isso pode ser explicado pela proporção maior de PDMS com relação ao TEOS, que atua como reticulante, o que resulta em maiores  $L_w$  devido à baixa  $X_y$  das membranas.

- O ensaio 7 e o controle 3 se destacam com os maiores valores para a densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ), conseqüentemente, isso implica em um menor valor para massa molar média entre os nós ( $M_c$ ). Logo, quantidades superiores de TEOS presente nestas amostras resultou em valores maiores para a  $n^{FR}$ , por conseguinte, menores valores para a  $M_c$ , o QI e a A.

- A análise de TGA para as amostras comprovou que a adição dos nanocristais de celulose, praticamente não interferiu nas propriedades térmicas e no perfil da curva de degradação.

- Os testes de FTIR evidenciaram as características do PDMS e do TEOS, indicando que não houve variação significativa dos espectros com a adição dos nanocristais de celulose nas membranas nanocompósitas.

- Os valores do ângulo de contato para as membranas nanocompósitas variaram de  $89,76 \pm 4,67^\circ$  a  $105,87 \pm 1,32^\circ$  visto que, o ensaio 1 exibiu o maior ângulo.

O modelo linear permitiu construir as superfícies de respostas e foi possível observar que houve a influência da CNC, mostrando que os valores do ângulo de contato são dependentes desta variável nos níveis superiores e nenhuma dependência das demais variáveis. O modelo linear determinado pelas superfícies de resposta foi avaliado pela análise de variância (ANOVA), se ajustando de forma eficaz e é capaz de prever dentro do intervalo de dados estudados.

- Os valores da resistência mecânica para as membranas nanocompósitas variaram de  $1,31 \pm 0,17$  N a  $4,09 \pm 0,11$  N e as melhores condições de maior resistência mecânica foi para o ensaio 7. Os resultados obtidos indicam que as variáveis estudadas apresentaram efeitos significativos, inclusive as interações entre elas, com exceção da interação 1\*3 que não apresentou efeito significativo para o ensaio mecânico dentro do intervalo estudado (95%). O modelo linear determinado pelas superfícies de resposta foi avaliado pela análise de variância ANOVA, sendo que, o modelo se ajustou muito bem e é capaz de prever dentro do intervalo de dados estudados.

- As membranas foram preparadas sem defeitos, visualmente homogêneas e com resistência mecânica suficiente para os testes de permeação. Quanto à morfologia, as imagens de MEV indicaram membranas com características densas, com a distribuição uniforme dos nanocristais de celulose, não havendo aglomeração ou separação de fases e indicando que o método de sonicação por ultrassom se mostrou ser efetivo.

- Também vale ressaltar que as membranas nanocompósitas apresentaram uma ótima resistência mecânica no qual, possibilitou o aumento máximo do vácuo no sistema.

- O presente estudo demonstrou uma tendência linear na redução do fluxo total com o passar do tempo. Entre as membranas avaliadas, o ensaio 1 apresentou um fluxo total de  $42,75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  diminuindo para  $29,48 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , sendo este o maior fluxo obtido para as membranas nanocompósitas avaliadas.

- Quanto a eficiência das membranas, o ensaio 7 apresentou um excelente resultado para a seletividade, oscilando entre 9 – 11. Estes valores apresentados para a seletividade, podem ser complementados com a avaliação da concentração de etanol presente na solução inicial e final. A membrana nanocompósita referente ao

ensaio 7, demonstrou uma maior eficiência, resultando em uma concentração menor na solução final de 5,12% em massa, evidenciando uma maior afinidade para o etanol.

- Pode-se concluir, que os resultados obtidos neste estudo, mostram ser satisfatórios nas condições testadas, sendo considerados excelentes resultados, viáveis para a aplicação industrial e são considerados inovadores, já que não foram encontrados registros de patentes nesta área. Portanto, a adição dos nanocristais de celulose nas membranas poliméricas de PDMS/TEOS, contribui de forma eficaz para o aumento da seletividade, resultou de forma significativa em uma maior polaridade e no aumento da resistência mecânica.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar as membranas nanocompósitas para separação de compostos orgânicos voláteis (COVs) e para outras misturas;
- Avaliar a influência da espessura das membranas no fluxo total;
- Variar os parâmetros operacionais no processo de pervaporação;
- Simular a modelagem matemática;