



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS



VANÊSSA SILVA CAIXETA

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA APLICAÇÃO NA
INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

PATOS DE MINAS
2019

VANÊSSA SILVA CAIXETA

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA APLICAÇÃO NA
INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
curso de graduação em Engenharia de Alimentos da
Faculdade de Engenharia Química da Universidade
Federal de Uberlândia.

Orientador: Jader Conceição da Silva

**PATOS DE MINAS
2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Faculdade de Engenharia Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,
CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4285 - secdireq@feq.ufu.br - www.feq.ufu.br



HOMOLOGAÇÃO 9/2019/FEQUI

VANESSA SILVA CAIXETA

Desenvolvimento de membranas poliméricas para aplicação na indústria de alimentos

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado nesta data para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) - *campus* Patos de Minas (MG) pela banca examinadora constituída por:

Prof. Dr. Jader Conceição da Silva
Orientador - UFU

Prof.^a Dr.^a Daniele do Espírito Santo Loreda da Silva
UFU

Prof.^a Dr.^a Líbia Diniz Santos
UFU

Patos de Minas, 3 de julho de 2019.



Documento assinado eletronicamente por **Jader Conceição da Silva, Presidente**, em 03/07/2019, às 09:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniele do Espírito Santo Loreda da Silva, Membro de Comissão**, em 03/07/2019, às 09:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Libia Diniz Santos, Membro de Comissão**, em 03/07/2019, às 09:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1286726** e o código CRC **ED9B15F0**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me guiou em todos os momentos ao longo da minha vida e que me permitiu tal experiência que me trouxe ensinamentos que vou levar para o resto da vida.

Agradeço aos meus pais, Dácio e Fátima, por sempre me incentivarem sempre a estudar, apoiarem meus sonhos e sempre estarem presentes quando eu precisava. À minha irmã Letícia, por todas as vezes que me ajudou e pelo apoio em qualquer circunstância. A vocês minha gratidão por todo auxílio para que eu concluísse essa importante etapa da minha vida.

A todos os professores da Engenharia de Alimentos, por toda amizade e conhecimentos transmitidos, em especial a meu orientador, Prof. Jader, pela oportunidade e paciência. Por entender minhas ausências e ser tão prestativo.

À toda equipe técnica dos laboratórios da Engenharia de Alimentos, por todo suporte durante a realização dos experimentos. Agradeço em especial ao secretário do curso Diego, por todo apoio e conselhos.

À equipe do SENAI, Guilherme, Lucas e Gedeon, por doação do material e da mão de obra para confecção da faca de espalhamento, tornando possível o desenvolvimento da presente pesquisa.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

*Dedico esse trabalho aos meus pais Dácio e
Fátima e a minha irmã Leticia.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Desenho esquemático das etapas do método de inversão de fases por precipitação por imersão.	11
Figura 2 Representação esquemática da faca de espalhamento.	12
Figura 3 (a) Representação esquemática do sistema de permeação de osmose direta e (b) Fotografia do sistema de osmose direta com representação da célula, agitadores e célula (sensor) de condutividade.	13
Figura 4 Curva de calibração de NaCl.	14
Figura 5 Fluxo mássico de NaCl das membranas M1 (15% AC e 85% acetona).	17
Figura 6 Fluxo mássico de NaCl das membranas M2 (20% AC e 80% acetona).	18
Figura 7 Fluxo mássico de NaCl das membranas M3 (5% PVP, 10% AC e 85% acetona). ..	18
Figura 8 Fluxo mássico de NaCl das membranas sintetizadas com 5 ou mais minutos de evaporação.	20
Figura 9 Diagrama de fases ternário para a técnica de inversão de fases por imersão.	21
Figura 10 Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas sintetizadas por (a) Battirola et al. (b) El-Gendi et al. e (c) Ba et al.	22
Figura 11 Fluxo mássico de NaCl dividido pelo fluxo máximo de cada membrana sintetizada.	24
Figura 12 Fluxo de água e fluxo reverso de NaCl em função da concentração da solução de extração de NaCl. O fluxo de água e o fluxo de soluto reverso foram medidos a partir de experimentos usando água deionizada como solução de alimentação e solução de extração com concentrações variáveis.	25
Figura 13 Efeitos da concentração da solução de extração e concentração da solução de alimentação de sacarose no fluxo da água permeada para ambas as membranas AC e AG. Condições experimentais: concentração da solução de alimentação (sacarose) de 0-1,65 M (0-48 Brix), concentração da solução de extração de 2 ou 4 M de NaCl, e velocidade de fluxo cruzado para soluções de alimentação de 1 L min ⁻¹	25

SUMÁRIO

1.	Introdução	8
2.	Metodologia.....	10
2.1.	Materiais	10
2.2.	Síntese das membranas	10
2.4.	Testes de permeação	13
2.5.	Modelo de transferência de massa	14
3.	Resultados e Discussão.....	17
3.1.	Testes de permeação	17
3.2.	Modelo de transferência de massa	24
4.	Conclusão	27
	Referências	28

RESUMO

A tecnologia de membrana é hoje muito bem difundida na indústria de alimentos. Neste campo, membranas são tecnologias de ponta para uma série de operações como clarificação, concentração, fracionamento, dessalinização e purificação de uma variedade de produtos alimentícios. Como a membrana é o principal elemento do processo, vários estudos têm sido realizados a fim de desenvolver membrana adequada para determinada aplicação. Desta maneira, o objetivo do trabalho foi sintetizar membranas poliméricas para utilização na indústria de alimentos pela técnica de inversão de fases. Membranas assimétricas de acetato de celulose foram sintetizadas e foram avaliados os parâmetros de síntese: tempo de evaporação (1, 3, 5 e 15 min) e composição da solução polimérica. Através de testes de permeação de osmose direta com solução de NaCl 0,5 M como solução concentrada, foi possível avaliar o desempenho das membranas sintetizadas pelo fluxo inverso de sal. Foi verificado que o principal parâmetro responsável pela redução do fluxo de sal foi o maior tempo de exposição do filme, no qual permitiu a formação de uma pele mais densa na estrutura da membrana.

Palavras-chave: Membranas a base de celulose, síntese de membranas, inversão de fases.

ABSTRACT

Membrane technology is today very well disseminate in the food industry. In this field, membranes are state-of-the-art technology for a series of operations of clarification, concentration, fractionation, desalination and purification of a variety of food products. Since the membrane is the main element process, several studies were conducted to the development specific membranes for particular separations. The objective of the work was to synthesize polymeric membranes by phase inversion technology technique. Asymmetric cellulose acetate membranes were synthesized and evaluated by the following parameters: exposure time in the air for solvent evaporation (1, 3, 5 and 15 min) and polimeric solution composition. The Forward Osmosis tests were carried out with a 0.5 M NaCl concentrated solution (draw solution) and distilled water as a diluted solution (low salinity). The membranes performance were evaluated by reverse salt flux. It verified that the main responsible for salt flux decrease was exposure time in the air for solvent evaporation, which formed a dense film in the membrane surface.

Keywords: Cellulose membranes, membrane synthesis, phase inversion.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação são essenciais na indústria de transformação. Em especial na indústria alimentícia, eles são importantes para se obter produtos finais com especificações desejadas. Para isso são necessárias operações de separação, concentração e purificação (WANKAT, 1990). Neste contexto, os processos de separação por membranas têm se destacado como alternativa relevante aos métodos tradicionais de separação no que diz respeito à economia energética, pouca necessidade de espaço (módulos compactos e modernos), simplicidade de operação, fácil escalonamento, condições brandas de operação, redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e maior qualidade do produto final (KIMMERLE; STRATHAMANN, 1990; CHERYAN, 1998; ARTHANAREESWARAN et al., 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; OLIVEIRA et al., 2016).

As tecnologias de membrana são hoje ferramentas muito bem estabelecidas na indústria de alimentos (CASSANO; CONIDI, 2017). As principais aplicações das operações de membranas são na indústria de laticínios (concentração de proteínas de soro de leite, padronização de proteínas do leite etc.), seguidas por bebidas (vinho, cerveja, sucos de frutas etc.) e produtos de ovos (DAUFIN et al., 2001).

O desenvolvimento de membranas poliméricas adequadas para a aplicação na indústria de alimentos é oportuno, uma vez que atualmente se tem uma tendência pela utilização de processos de transformação não-térmicos, tanto pela redução do custo energético, quanto pela preservação de propriedades físicas e sensoriais dos produtos (VELEIRINHO; LOPES-DASILVA, 2009). Por isso, o desenvolvimento da tecnologia de membranas tem possibilitado a obtenção de uma variedade de morfologias adequadas à aplicação específica, variando-se parâmetros de processo durante a síntese da membrana.

A técnica de inversão de fases é a mais comumente utilizada para o preparo de membranas poliméricas devido à sua versatilidade, permitindo uma variedade de morfologias de membranas (GHIGGI et al., 2014). Por esta técnica, a membrana é formada pelo espalhamento de uma solução polimérica que é conduzida à separação de fase devido à desestabilização termodinâmica da solução. A estrutura da membrana é resultado da transferência de massa da solução polimérica e do banho de não solvente, induzindo a separação de duas fases líquidas: uma rica em polímero que dará origem à estrutura da membrana e uma pobre que resultará nos poros (KESTING, 1985). A desestabilização pode ocorrer de diversas

formas: evaporação do solvente, adição de um não-solvente para o polímero ou mudança de temperatura da solução (MULDER, 1998; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas de celulose são potencialmente utilizadas nos processos de separação. Nas últimas quatro décadas, o acetato de celulose tem sido aplicado em diferentes processos de separação de líquidos aquosos, como a osmose inversa e ultrafiltração, principalmente devido as suas características de hidrofiliicidade, dureza e custo relativamente baixo (BATTIROLA et al., 2017).

Para um melhor entendimento do processo osmótico, o estudo da difusão das moléculas através da membrana é de extrema importância. Existem diversos modelos matemáticos para descrever esse fenômeno, uma delas é a equação de Wilke & Chang. Na literatura existem muitos trabalhos voltados para a modelagem desse processo de transferência de massa, outros apenas focados na aplicação de membranas em algum processo de separação.

No trabalho de Phillip, Young e Elimelech (2010) foi avaliado o fluxo inverso de NaCl em um processo de osmose direta utilizando uma membrana de acetato de celulose. Os experimentos foram conduzidos de forma que a parte seletiva da membrana estava em contato com a solução diluída (solução de alimentação).

Uma pesquisa realizada por Garcia-Castello, McCutcheon e Elimelech (2009) avaliou a eficiência da difusão de água em função da concentração de sacarose na solução de extração, em um processo de osmose direta. Neste trabalho, foi utilizada uma solução de 2 ou 4 M de NaCl como solução concentrada, e uma solução de sacarose como solução diluída. A concentração de sacarose foi aumentada de forma incremental conforme o fluxo de água atingisse um valor constate. Foram testadas duas membranas: uma de acetato de celulose (AC) e outra de poliamida aromática (AG).

Esses dois trabalhos da literatura, são exemplos de aplicações de um processo de osmose direta utilizando membranas a base de acetato de celulose. Nessas pesquisas eles obtiveram o fluxo de água e o fluxo inverso de soluto de forma experimental, e o mesmo foi utilizado como parâmetro de avaliação do desempenho do processo. Entretanto, o uso de modelos matemáticos pode ajudar a prever o comportamento desse processo ou até mesmo validar os resultados obtidos experimentalmente.

Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver membranas poliméricas à base de acetato de celulose, considerando os efeitos da concentração do polímero na solução polimérica e do tempo de evaporação e sua influência no transporte das espécies.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

As soluções poliméricas utilizadas para a síntese das membranas, foram preparadas com os seguintes reagentes: acetato de celulose (AC), polivinilpirrolidona (PVP) e acetona como solvente. Foram utilizadas as metodologias de Battiroli et al. (2017) e Chornomaz e colaboradores (2012) como referência para definir as composições das soluções poliméricas. Foi utilizado cloreto de sódio (NaCl 0,5 M) para preparo da solução concentrada e água destilada como solução diluída para os testes de permeação das membranas.

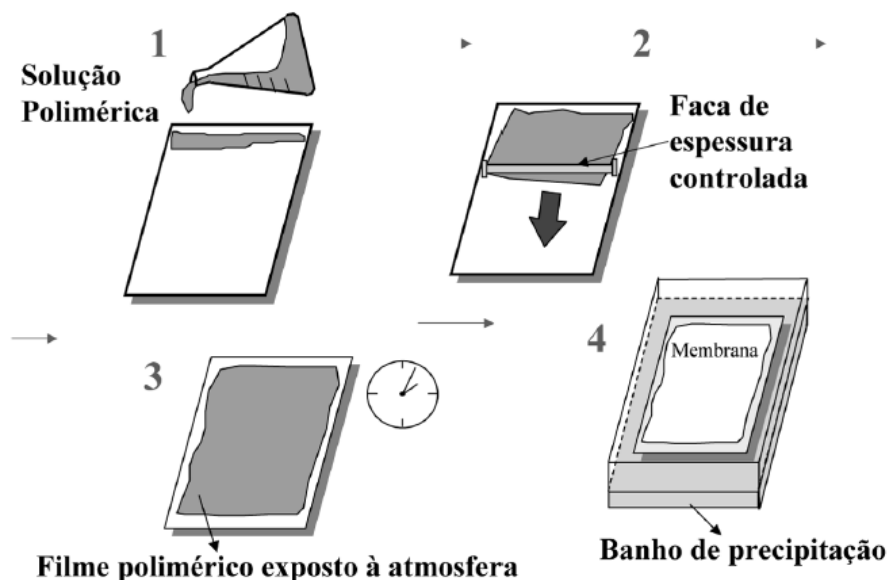
Foram utilizadas as seguintes vidrarias para preparo da solução polimérica: proveta (100 mL), erlenmeyer (125 mL), becker, pipeta (5 mL e 10 mL), pipetador e agitador magnético. Para preparo da solução salina: becker (50 mL e 1000 mL), balão volumétrico (1 L), funil e espátula. Para formar o filme da solução polimérica foi utilizada uma faca de espalhamento e uma placa de vidro.

Os equipamentos utilizados para o preparo das soluções poliméricas foram: balança semi-analítica (Shimadzu, modelo BL 3200H), placa de aquecimento com agitação magnética (Indústria e Comércio Eletro-Eletrônica Gehaka Ltda, modelo IKA C-MAG HS7), agitador (Eurostar Power Control-Visc., modelo IKA-WERKE). Para análise do transporte de cloreto de sódio foi utilizado o condutivímetro (Tecnopon, modelo μ CA-150 e μ CA-150P).

2.2. Síntese das membranas

No método de inversão de fases por imersão, o filme obtido pelo espalhamento da solução polimérica sobre uma placa de vidro é sequencialmente imerso em um banho de não-solvente, como mostrado no esquema da Figura 1. Anterior à etapa de imersão pode ser realizada a exposição do filme ao ar, para evaporação parcial do solvente. Nesta etapa, o solvente é evaporado enquanto ocorre simultaneamente a absorção da umidade do ambiente pela solução polimérica. Na fase de imersão, o solvente migra para o banho e o não-solvente para a solução polimérica (BARTH et al., 2000). Quanto mais volátil for o solvente, maior o fluxo de evaporação na etapa 3 e quanto maior a afinidade do solvente com a água, maior o fluxo de migração deste para o banho (etapa 4).

Figura 1 Desenho esquemático das etapas do método de inversão de fases por precipitação por imersão.



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

Todas as membranas foram preparadas utilizando o processo de separação de fase induzida por não-solvente. As composições das soluções poliméricas são detalhadas na

Tabela 1. Os polímeros utilizados na síntese foram dissolvidos em acetona em um erlenmeyer a 60°C e mantidos em agitação constante por 24 horas em placa de aquecimento com agitação magnética. A solução preparada permaneceu em repouso por mais 24 horas para remoção das bolhas de ar. A solução polimérica foi espalhada em uma placa de vidro retangular, com dimensões de 20 cm x 30 cm utilizando-se uma faca de espalhamento do tipo “bird”, apresentada na Figura 2, na qual em cada lado da peça é possível obter uma espessura diferente, sendo elas de 3, 6, 9 e 12 μm . A faca utilizada para controlar a espessura do filme foi confeccionada pelo SENAI de Patos de Minas (Apêndice) e foi utilizado apenas o lado de maior espessura da faca, de 12 μm , para preparo do filme. Antes de ser imerso em banho de precipitação, o solvente foi submetido à evaporação por tempo determinado. O intervalo de tempo de exposição ao ar para evaporação é mostrado na

Tabela 1.

Segundo apresentado na Tabela 1, a membrana M3 foi a única submetida à evaporação por 15 minutos. Isso ocorreu para que fosse possível uma melhor avaliação desse parâmetro no

desempenho da membrana, uma vez que esta obteve melhores resultados comparadas as outras com composição diferente. Além disso, este tempo foi “extrapolado” para avaliar este parâmetro (tempo de evaporação), mantendo-se a concentração da solução constante.

Em seguida, o filme foi imerso em água destilada (banho de precipitação), a temperatura de 25°C, para a troca de massa entre a solução polimérica e o não-solvente permitindo a formação da membrana. Após a precipitação do polímero, a membrana foi conservada em água destilada na geladeira a temperatura de aproximadamente 5°C. As membranas foram preparadas em duplicata.

Figura 2 Representação esquemática da faca de espalhamento.

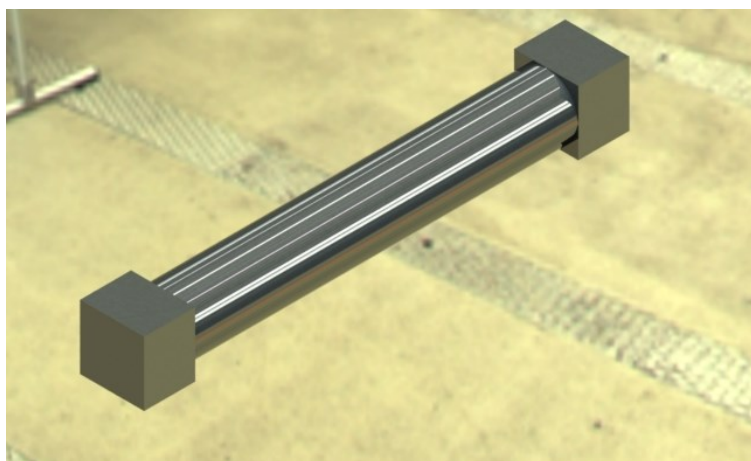


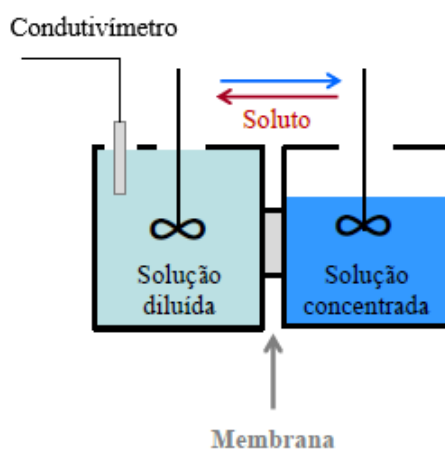
Tabela 1 Composição da solução polimérica utilizada no preparo das membranas.

Membrana	Composição (percentual de massa)	Tempo de evaporação (min)
M1-1	15% AC 85% Acetona	1,0
M1-3	15% AC 85% Acetona	3,0
M1-5	15% AC 85% Acetona	5,0
M2-1	20% AC 80% Acetona	1,0
M2-3	20% AC 80% Acetona	3,0
M2-5	20% AC 80% Acetona	5,0
M3-1	5% PVP 10% AC 85% Acetona	1,0
M3-3	5% PVP 10% AC 85% Acetona	3,0
M3-5	5% PVP 10% AC 85% Acetona	5,0
M3-15	5% PVP 10% AC 85% Acetona	15,0

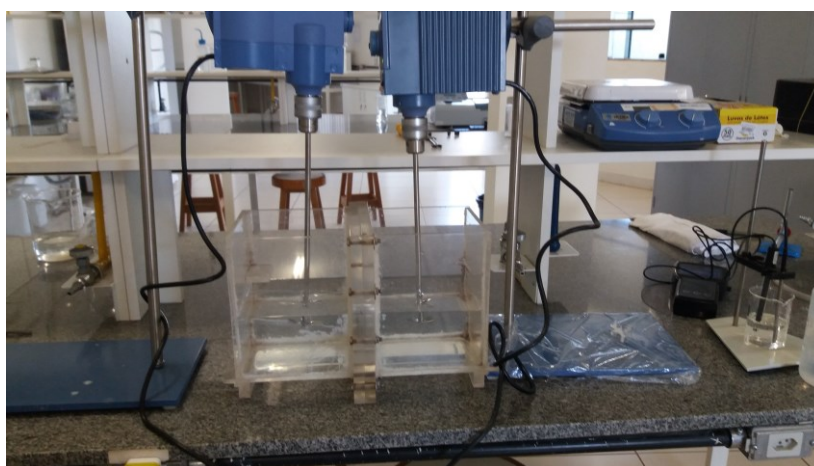
2.4. Testes de permeação

Foram realizados testes de osmose direta utilizando um módulo de acrílico com dois compartimentos, como apresentado na Figura 3-b. Ambos compartimentos possuíam a mesma capacidade em volume, no qual de um lado foi colocada uma solução de 0,5 mol/L de NaCl, como solução concentrada, e do outro lado, água destilada, como solução diluída. O sistema foi mantido em agitação constante utilizando-se um agitador mecânico em cada compartimento, com velocidade de 500 rpm. O fluxo osmótico de sal foi monitorado a partir da condutividade da solução diluída utilizando-se um condutivímetro de bancada. Na Figura 3 são mostrados o fluxograma do transporte das espécies (Figura 3-a) e uma foto sistema (Figura 3-b). A área útil de membrana utilizada foi de 25 cm² e temperatura ambiente.

Figura 3 (a) Representação esquemática do sistema de permeação de osmose direta e (b) Fotografia do sistema de osmose direta com representação da célula, agitadores e célula (sensor) de condutividade.



(a)

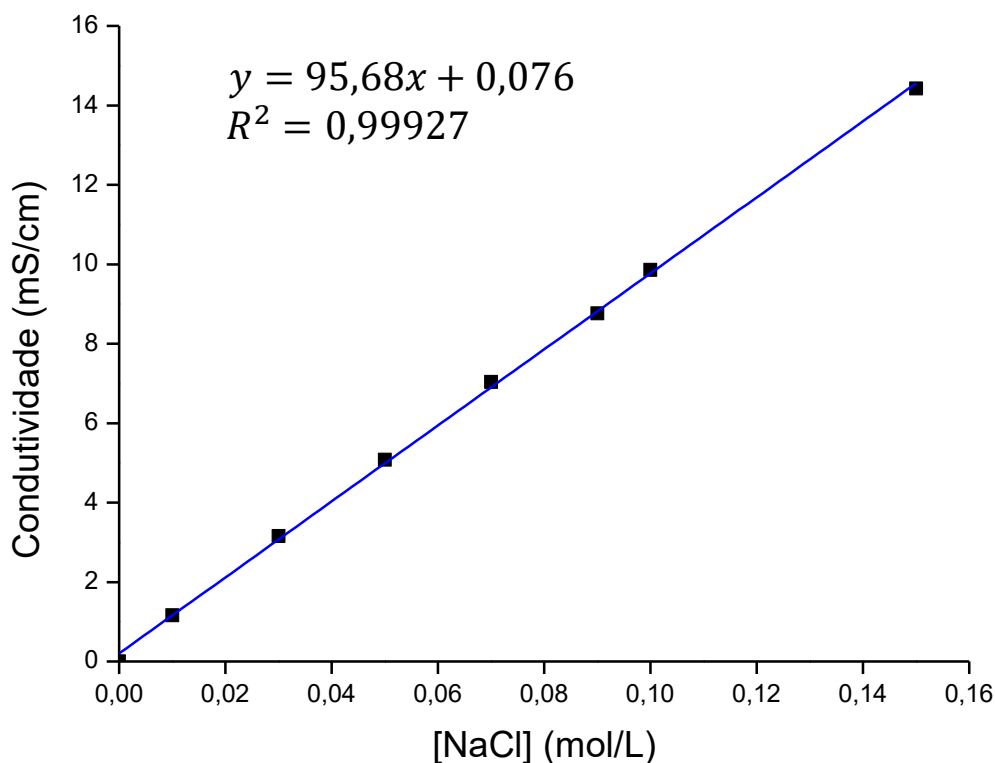


(b)

As análises foram realizadas de 15 em 15 minutos até os 200 minutos. Após passados os 200 minutos, as medições foram feitas num intervalo de 20 minutos. A condutividade foi medida primeiramente do lado da solução diluída (água destilada) e em seguida do lado da solução concentrada (solução salina). No momento da medição da condutividade a agitação foi desligada a fim de evitar interferências. O experimento deveria ser realizado até se observar uma diferença de volume entre as soluções (fenômeno osmótico). Deste modo, os experimentos foram conduzidos até aproximadamente 6 horas.

Os resultados de condutividade obtidos foram convertidos em concentração de NaCl através de uma curva de calibração. A curva de calibração de NaCl é apresentada na Figura 4.

Figura 4 Curva de calibração de NaCl.



2.5. Modelo de transferência de massa

Um dos principais parâmetros para se avaliar o desempenho de um processo osmótico é o fluxo inverso de soluto. Os processos de membrana orientados por osmose requerem que o fluxo inverso de soluto seja minimizado. Desta maneira, os modelos matemáticos que descrevem a difusão molecular são essenciais para se realizar um estudo cinético de transferência de massa através da membrana.

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico da aplicação da equação de Wilke & Chang para estimar a difusividade das moléculas de artigos publicados da literatura. Essa correlação foi proposta para não eletrólitos em uma solução infinitamente diluída por Wilke e Chang em 1955, conforme mostrado na Equação 1 (CREMASCO, 2002).

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} T (\phi_B M_B)^{1/2}}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde:

- D_{AB} = difusão do soluto A no solvente líquido B (cm²/s)
- μ_B = viscosidade do solvente (cP)
- T = temperatura absoluta (K)
- ϕ_B = parâmetro de associação para o solvente (g/mol)
- M_B = massa molar do solvente (g/mol)
- V_A = volume molar na temperatura normal de ebulição (cm³/mol)

É importante ressaltar que foram feitas algumas considerações para utilizar a equação de Wilke & Chang. Primeiramente, considerou-se a teoria hidrodinâmica da difusão de líquidos, no qual o coeficiente de difusão está relacionado com a mobilidade do soluto, sendo a velocidade líquida sob ação de força motriz. Essa teoria é fundamentada pela equação de Stokes-Einstein (Equação 2) e prevê relação entre força de arraste e velocidade da partícula (CREMASCO, 2002).

$$\frac{D_{AB}}{kT} = f(V) \quad \text{Eq. (2)}$$

onde:

- k = constante de Boltzman [1,38 x 10⁻¹⁶ ergs/K]
- $f(V)$ = Função do volume molar e das características da molécula de soluto (espécie que se difunde)

Além disso, apesar dos testes experimentais de difusão terem sido realizados com uma solução salina, considerou-se como uma solução não eletrolítica infinitamente diluída, já que o coeficiente de difusão pode ser estimado com uma boa precisão quando água é o solvente (desvios em torno de 11%).

Para efeito comparativo, foi realizada uma investigação teórica utilizando dois trabalhos da literatura a fim de relacionar a equação de Wilke & Chang com o fluxo difusivo das moléculas, no qual um dos trabalhos foi avaliado o processo osmótico de uma solução salina enquanto no outro se avaliou uma solução de sacarose.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Testes de permeação

As membranas sintetizadas foram avaliadas através da difusão de sal pelo mecanismo de solução-difusão. A membrana foi colocada no módulo de forma que o lado da evaporação ficasse em contato com a solução concentrada. Desta forma, num dos compartimentos do módulo foi retida a solução de NaCl na concentração de 0,5 mol/L e no outro compartimento foi armazenada água destilada, como solução diluída. O fluxo difusivo do sal, no sentido da solução concentrada para a solução diluída, a fim de atingir o equilíbrio osmótico foi monitorado através do incremento da condutividade da água destilada (solução diluída).

Por não terem sido realizadas as fotomicrografias das membranas sintetizadas, o parâmetro utilizado para avaliação das mesmas foram os testes de permeação. De acordo com o perfil de fluxo podemos inferir sobre a estrutura da membrana fazendo uma análise teórica.

Nos gráficos a seguir (Figura 5, Figura 6 e Figura 7) são apresentados os perfis temporais do fluxo de sal com o tempo através da membrana. São dados os valores médios dos experimentos normalizados pela área da membrana.

Figura 5 Fluxo mássico de NaCl das membranas M1 (15% AC e 85% acetona).

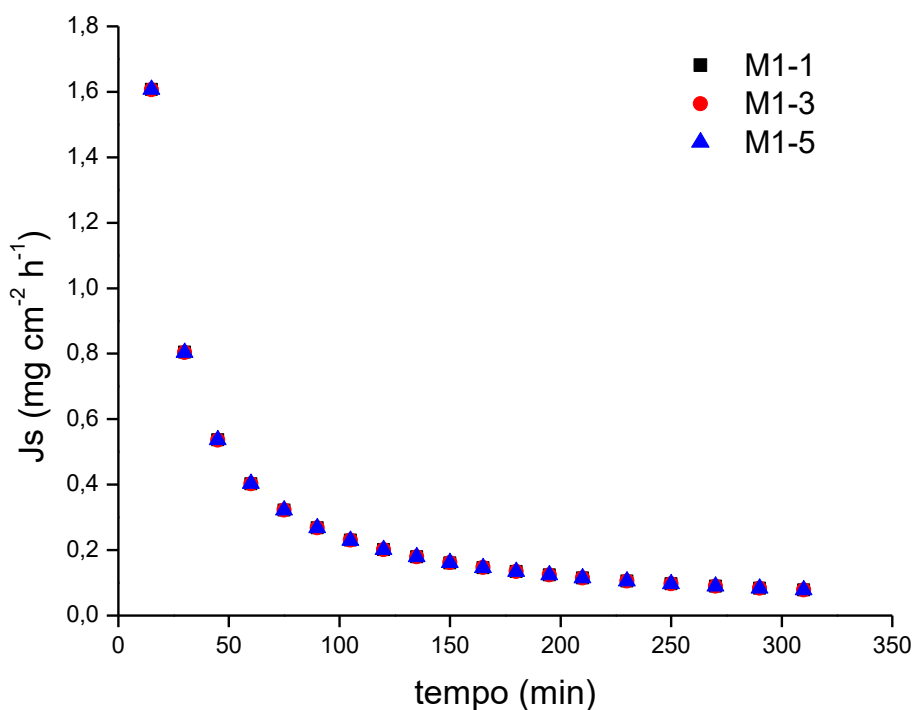


Figura 6 Fluxo mássico de NaCl das membranas M2 (20% AC e 80% acetona).

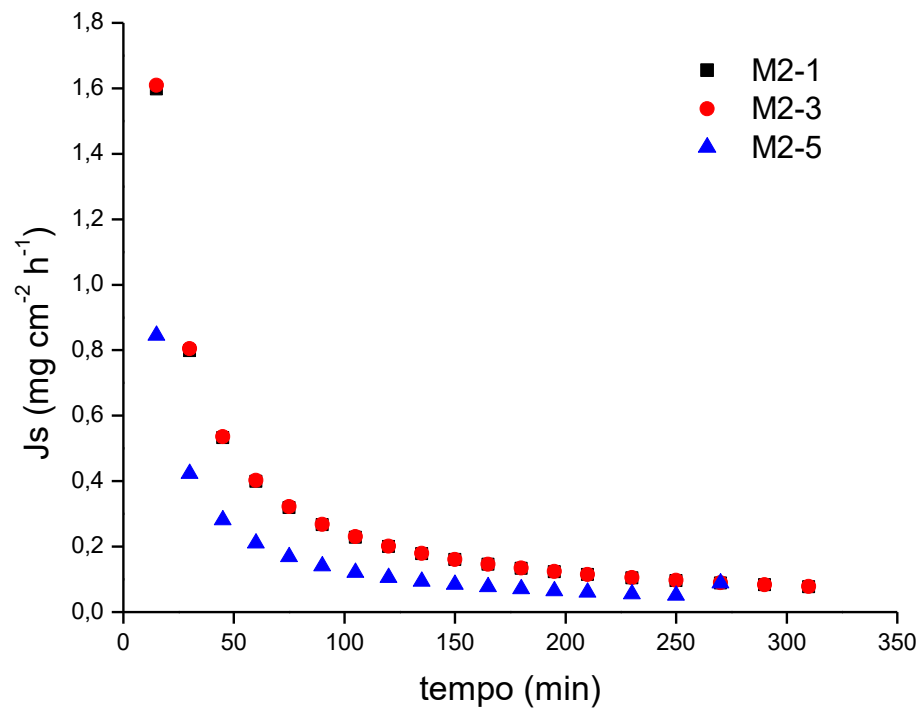
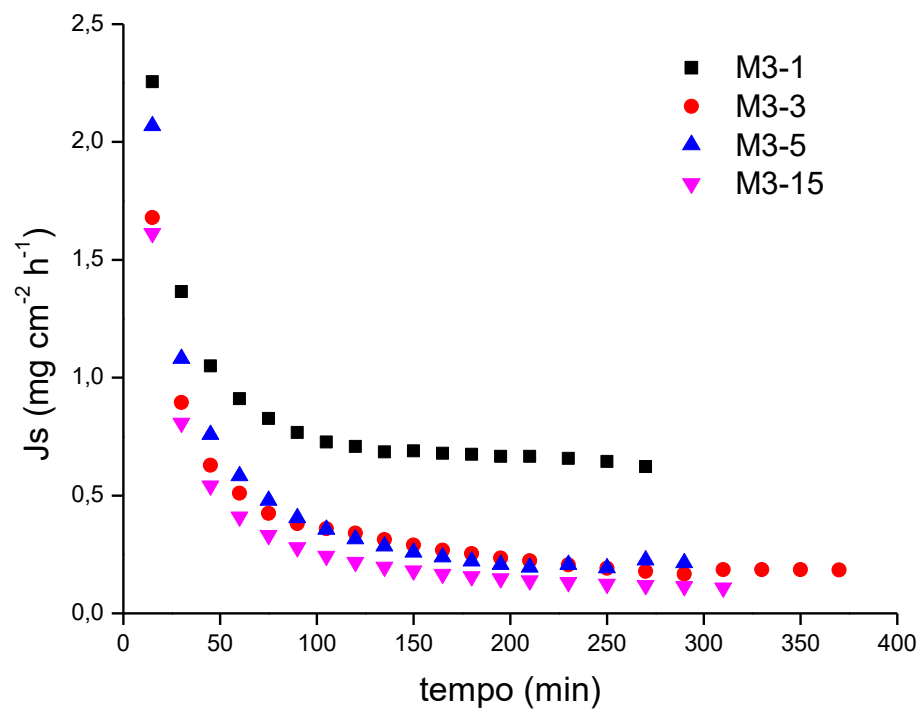


Figura 7 Fluxo mássico de NaCl das membranas M3 (5% PVP, 10% AC e 85% acetona).



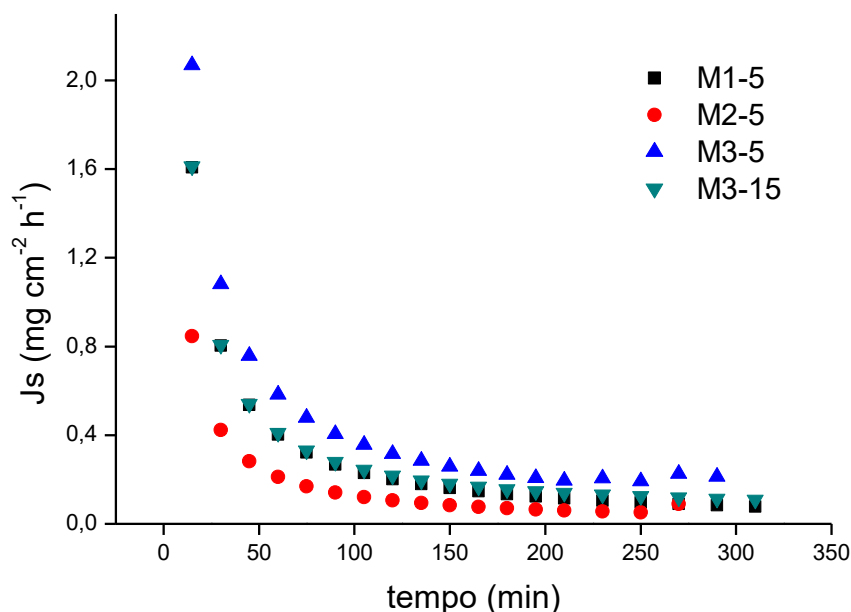
Observou-se nas membranas sintetizadas M1 não tiveram variação significativa de fluxo com o tempo de evaporação. Nas membranas M2, observou-se diferença no fluxo apenas para aquela sintetizada com 5 minutos de evaporação, na qual houve uma redução mais rápida do fluxo de sal quando comparada com as demais. Além disso, foi a que se observou um menor fluxo inicial ($0,8458 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Para as membranas M3 nota-se uma maior diferença de fluxo com o tempo. As membranas M3-1 e M3-5 obtiveram fluxos iniciais de sal superiores as demais, entretanto a membrana em que se observou uma redução menos significativa foi a obtida pela membrana com um minuto de evaporação (M3-1). A membrana M3-15 foi a que se observou uma redução mais acentuada do fluxo de soluto.

Temos que, o fluxo inverso de sal é indesejado em um processo de separação por osmose direta e necessita ser minimizado. Analisando o parâmetro de evaporação do filme à temperatura ambiente e sua relação com o fluxo de sal, temos que quanto maior o tempo de exposição ao ambiente, menor o fluxo de sal. Esse comportamento pode ser observado para as membranas M2-5, M3-3, M3-5 e M3-15, no qual o fluxo inverso de sal foi menor quando comparado com as demais membranas sintetizadas. Essa tendência é esperada, uma vez que a evaporação do solvente (acetona) permitiu que uma maior concentração de polímero na superfície do filme, fazendo com que quanto maior o tempo de evaporação, maior a espessura da pele da membrana e com isso maior seletividade da mesma.

A evaporação preliminar do filme é importante para a formação da pele, que é a região densa da membrana, e responsável pela seletividade. Desta forma, ao provocar a evaporação do solvente pela exposição do mesmo ao ambiente, acontece a concentração de polímero na superfície do filme, que aumenta conforme o tempo de exposição, aumentando consequentemente a sua espessura. Dependendo da volatilidade do solvente, pode ocorrer a absorção da umidade do ambiente ao invés da evaporação do mesmo, o que proporciona a formação de uma estrutura porosa, devido a aproximação das camadas mais superficiais na separação de fases líquido-líquido, por isso nesta etapa é necessário o controle da umidade do ambiente de síntese (CHIGGI, et al., 2019).

Diante do observado anteriormente, foi plotado um gráfico de fluxo das membranas sintetizadas com 5 minutos ou mais de evaporação. Os resultados são mostrados na Figura 8. Conforme verificado, a membrana com maior divergência das demais fora a M2-5, na qual o fluxo inicial foi o menor, assim como o intervalo de redução do fluxo. A membrana M3-5, em contrapartida, foi a com maior fluxo inicial, e obteve uma redução do fluxo inferior as demais.

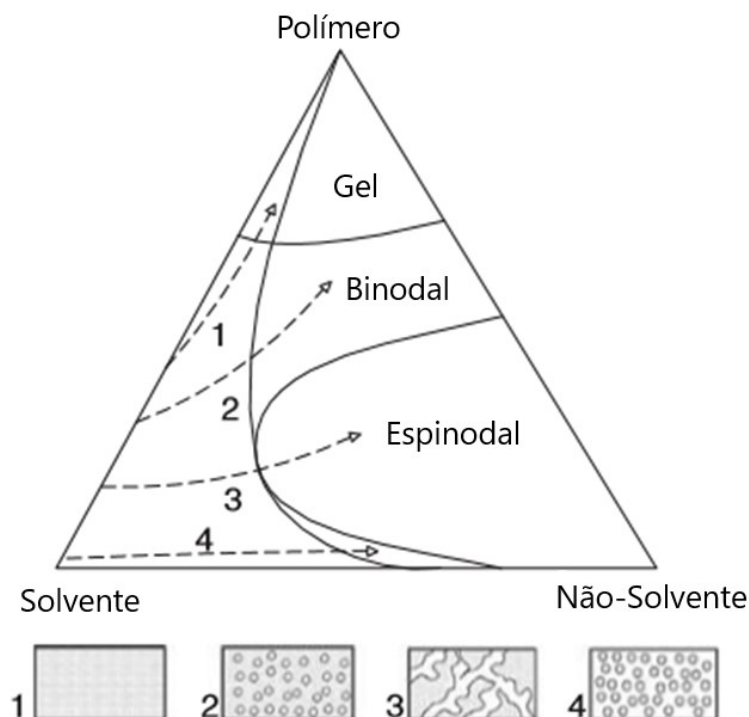
Figura 8 Fluxo mássico de NaCl das membranas sintetizadas com 5 ou mais minutos de evaporação.



É possível obter diferentes morfologias de membrana a partir da variação de concentração de polímero na solução polimérica e do tempo de exposição do filme com o ambiente. Do diagrama ternário de fases, podemos observar as possíveis características morfológicas da membrana de acordo com as condições experimentais utilizadas no preparo. Desta maneira, faremos uma descrição qualitativa da formação da membrana correlacionando os vários parâmetros de preparo com as estruturas das membranas e suas propriedades.

A descrição da formação das membranas por meio do diagrama de fases, conforme ilustrado na Figura 9, baseia-se na hipótese de equilíbrio termodinâmico. Através da análise do diagrama, podemos prever em que condições de composição, o sistema separará em duas fases.

Figura 9 Diagrama de fases ternário para a técnica de inversão de fases por imersão.



Fonte: Reverchon e Cardea (2010).

Os vértices do triângulo representam o respectivo componente puro (polímero ou solvente ou não-solvente), em qualquer segmento de reta ligando dois vértices temos uma solução binária, enquanto qualquer ponto dentro do triângulo representa uma mistura de três componentes. O sistema consiste em cinco regiões: uma região de uma fase em que todos os componentes são miscíveis, uma região de gelificação, uma região em duas fases (binoidal), uma região espinodal e outra região de nucleação. As setas numeradas de 1 a 4 indicam os diferentes caminhos de composição que podem ocorrer durante a formação de membranas.

A solução polimérica é representada na Figura 9 pela região esquerda (uma fase), na qual se observa uma solução homogênea. Diferentes caminhos podem ocorrer durante a formação da membrana. Por exemplo, de acordo com as condições de síntese, a solução pode seguir o caminho direto para a vitrificação (caminho 1), sem entrar na região de duas fases. Desta forma, não ocorre a inversão de fases, e as moléculas de polímero se solidificam por gelificação e/ou cristalização formando uma estrutura de pele homogênea e densa (REVERCHON; CARDEA, 2010).

Outro caminho possível, é o representado pela seta 2, onde a solução de polímero ternário torna-se metaestável. Nesta região, uma fase rica em polímero e uma fase pobre em polímero são formadas de acordo com o processo de precipitação. A nucleação e o crescimento

de gotículas ocorrem com a solidificação da fase rica em polímero, levando a uma estrutura celular (REVERCHON; CARDEA, 2010, WANG et. al, 2006).

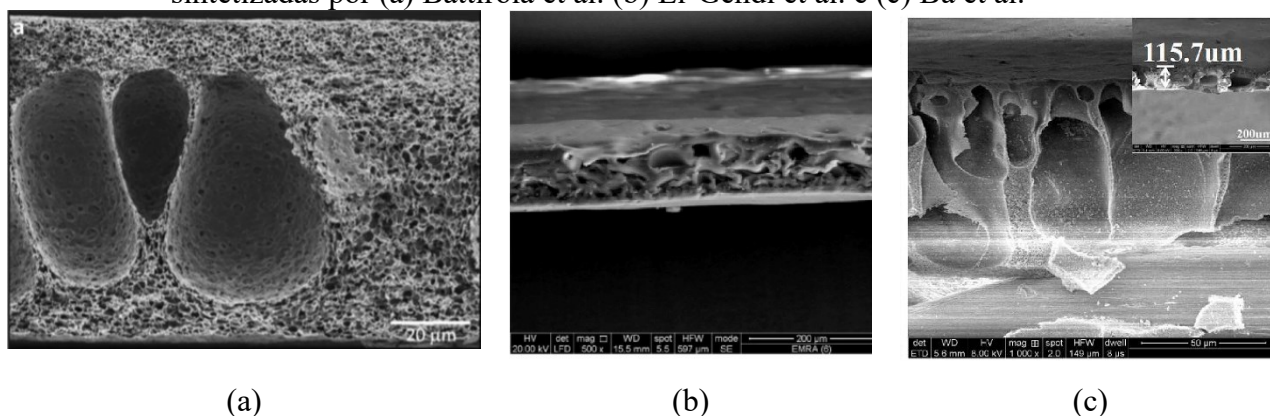
Já na área no interior da curva espinodal (caminho 3), a solução de polímero ternário torna-se instável. Assim, ocorre a separação da fase com a subsequente solidificação da fase rica em polímero, levando à formação de uma estrutura bi-continua (REVERCHON; CARDEA, 2010). Nesta, a fase rica da solução de polímero atingiu seu estado vítreo, onde o líquido e a fase de vítrea coexistem (WANG et. al, 2006).

Na área situada abaixo da curva espinodal, representado pela seta 4, a solução está em estado vítreo homogêneo (WANG et. al, 2006). Nela, ocorre a nucleação e o crescimento de gotículas da fase rica em polímero, seguindo-se a solidificação da fase rica em polímero, resultando em uma estrutura semelhante a partícula (REVERCHON; CARDEA, 2010).

Para uma membrana cujo polímero é o acetato de celulose, a morfologia da membrana é normalmente uma estrutura bi-contínua, nos quais os poros são interconectados, formando uma estrutura de macrovazios na forma de “dedos” (REVERCHON; CARDEA, 2010, GUILLEN et. al, 2011). Essa estrutura é obtida na região de separação de fases espinodal, segundo Reverchon e Cardea (2010).

Trabalhos realizados por Battirola e colaboradores (2017), nos quais utilizaram sintetizaram uma membrana com 5g de acetato de celulose, 38 mL de acetona e 105 mL de água, obtiveram uma estrutura com presença de macrovazios e esponja ao longo da região de volume, conforme mostrado na Figura 10 a.

Figura 10 Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas sintetizadas por (a) Battirola et al. (b) El-Gendi et al. e (c) Ba et al.



El-Gendi e colaboradores (2017) avaliaram o desempenho de membranas sintetizadas pela mistura de policloreto de vinila (PVP), acetato de celulose (AC) e polietilenoglicol (PEG) utilizando N-metil-2-pirrolidina (NMP) como solvente. Podemos observar que para a

membrana formada apenas a partir de acetato de celulose e NMP, na concentração de 20% AC e 80% NMP, obteve-se uma morfologia com uma camada superior densa com elevada espessura e uma camada porosa intermédia tem grandes macrovazios ligados a uma camada de fundo porosa, indicando que a membrana é assimétrica. A solução polimérica foi homogeneizada por 10 horas e o filme foi moldado em uma placa de vidro usando uma máquina de fundição. O filme foi imerso em banho de precipitação conectado diretamente na máquina de fundição, que foi preenchida com água pura. A estrutura da membrana é apresentada na Figura 10 b.

Ba e colaboradores (2019) prepararam e caracterizaram membranas de acetato de celulose com aditivo MIL-53 (Fe). Eles avaliaram os efeitos do conteúdo de MIL-53 (Fe), temperatura da solução polimérica, temperatura do banho de coagulação e temperatura de recozimento. A formulação da solução polimérica consistia numa solução de MIL-53 (Fe) em DMF, que foi em seguida dissolvida em 1,4-dioxano (7%), PEG-400 (6%) e CA (12%). A morfologia da seção transversal da membrana é mostrada na Figura 10 c.

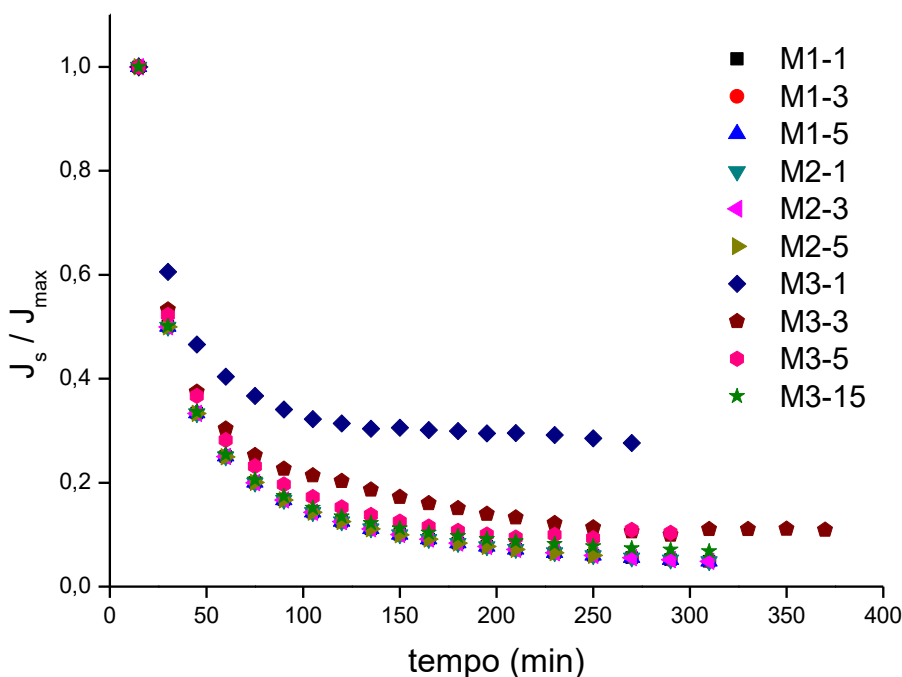
Durante a inversão de fases, o aditivo MIL-53 (Fe) pode ter influência na transferência de massa do solvente (DMF) e o não solvente (água), fazendo com que o polímero se solidifique mais rapidamente na interface entre solução e não solvente. Essa rápida solidificação, induz a ocorrência de sinérese ou encolhimento, formando pontos fraturados, que formam os poros após a inversão de fases.

Não é possível afirmar com certeza qual morfologia foi obtida apenas com uma análise qualitativa, seriam necessárias análises de microscopia eletrônica de varredura para confirmar as hipóteses, entretanto, os resultados de fluxo mássico obtidos indicam que a membrana formada apresenta pele densa, devido ao tempo de evaporação anterior à etapa de imersão e que possivelmente formada por macrovazios na forma de dedo (finger like-porous) na subestrutura, devido às características do polímero utilizado. Além disso, provavelmente haveria uma variação da estrutura, uma vez que a membrana M3 é formada por polivinilpirrolidona (PVP) além do acetato de celulose (AC). Entretanto, retornando aos gráficos de fluxo inverso de sal das Figuras 6, 7 e 8, verificou-se que não houve variação significativa no perfil de decaimento do fluxo, o que indica que a influência da variação da concentração do polímero na solução não foi tão significativa quanto o tempo de evaporação na formação da pele.

Para efeitos de comparação, os resultados de fluxo foram normalizados por seu respectivo fluxo máximo ($J_s(t)/J_{max}$), e são apresentados na Figura 11. Observa-se que, as membranas com mais de 5 minutos de evaporação foram as que resultaram em uma maior

redução do fluxo de sal. A membrana M2-5 foi a que mais obteve redução, entretanto foi a que teve um menor fluxo inicial de sal.

Figura 11 Fluxo mássico de NaCl dividido pelo fluxo máximo de cada membrana sintetizada.

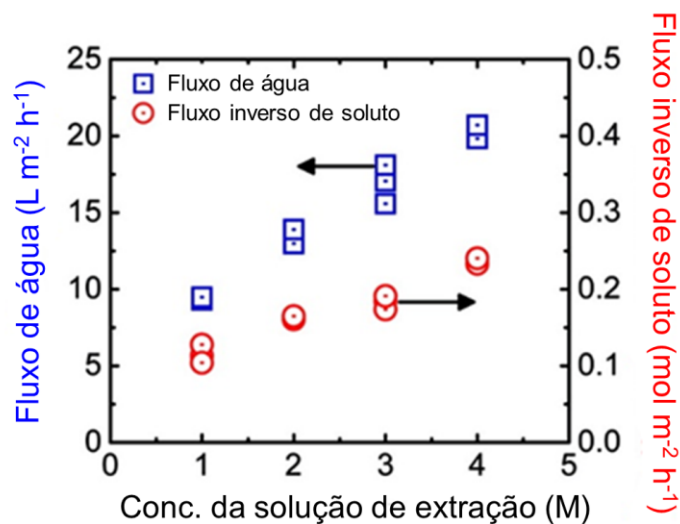


3.2. Modelo de transferência de massa

A relação teórica dos trabalhos da literatura com a equação de Wilke & Chang e o estudo dos parâmetros no processo de separação osmótica de NaCl e sacarose é mostrada a seguir.

Segundo mostra a Figura 12, no trabalho de Phillip, Young e Elimelech (2010) à medida que a concentração da solução de extração aumenta, o fluxo de água e o fluxo inverso de soluto da solução de extração aumentam. Os experimentos foram realizados utilizando soluções de extração de NaCl variando em de 1 a 4 M em concentração para examinar a dependência do fluxo de água do fluxo reverso de NaCl na concentração de NaCl.

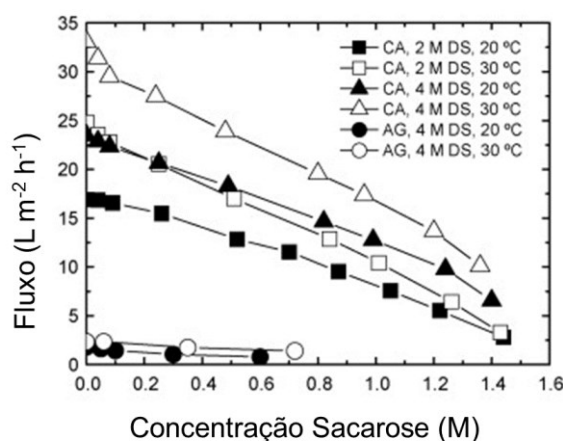
Figura 12 Fluxo de água e fluxo reverso de NaCl em função da concentração da solução de extração de NaCl. O fluxo de água e o fluxo de soluto reverso foram medidos a partir de experimentos usando água deionizada como solução de alimentação e solução de extração com concentrações variáveis.



Fonte: Phillip, Young e Elimelech (2010).

No trabalho de Garcia-Castello, McCutcheon e Elimelech (2009), conforme observado na Figura 13, o fluxo de água foi reduzido conforme aumentada a concentração de sacarose na solução de alimentação. Além disso, pode-se observar que o aumento da concentração de NaCl na solução de extração, produz um maior fluxo, devido ao aumento da pressão osmótica da solução.

Figura 13 Efeitos da concentração da solução de extração e concentração da solução de alimentação de sacarose no fluxo da água permeada para ambas as membranas AC e AG. Condições experimentais: concentração da solução de alimentação (sacarose) de 0-1,65 M (0-48 Brix), concentração da solução de extração de 2 ou 4 M de NaCl, e velocidade de fluxo cruzado para soluções de alimentação de $1 L min^{-1}$.



Fonte: Garcia-Castello, McCutcheon e Elimelech (2009)

Podemos concluir a partir desta análise, que houve um efeito oposto entre os experimentos conduzidos em termos de fluxo. Considerando apenas o fluxo de água, uma vez que no trabalho de Garcia-Castello, McCutcheon e Elimelech (2009) não se avaliou o fluxo de soluto, temos que a concentração do soluto na solução de extração teve um aumento no fluxo de água para o experimento com NaCl e uma redução para o experimento com sacarose. Desta forma, observamos uma influência entre as moléculas em termos de difusividade. Provavelmente, o volume molar, que é maior para a molécula de sacarose, tenha tido influência na transferência de massa tanto de água, quanto de soluto durante o processo de separação.

É importante ressaltar que, no trabalho de Garcia-Castello, McCutcheon e Elimelech (2009) foi observado o contrário do que se espera de um processo osmótico. Isso se deve ao fato de que a solução concentrada utilizada no processo foi a solução de NaCl, enquanto a solução diluída, a solução de sacarose. Desta forma, com o aumento da concentração da solução diluída (sacarose), há uma diminuição do gradiente de concentração, e assim, uma redução do fluxo de água.

Avaliando os parâmetros da equação de Wilke & Chang para as moléculas citadas nos trabalhos, temos que o único parâmetro relacionado com o soluto é o volume molar na temperatura normal de ebulição. Considerando que a difusão do soluto A no solvente B é inversamente proporcional ao volume molar do soluto, temos que quanto maior o volume do soluto, menor será a difusividade. Podemos dizer então, que a molécula de NaCl terá uma maior difusividade através da membrana quando comparado com a molécula de sacarose.

4. CONCLUSÃO

As membranas de acetato de celulose foram preparadas pelo método de inversão de fases. Os efeitos do aumento da concentração de AC ou da adição de PVP no desempenho da membrana não foram significativos. No entanto, conforme fosse aumentado o tempo de exposição do filme ao ambiente, melhor a redução do fluxo inverso de soluto durante os testes de permeação. Assim, as membranas mais adequadas para a aplicação seriam aquelas sintetizadas com 5 e 15 minutos de evaporação. Desta forma, o parâmetro mais decisivo na seletividade da membrana foi o tempo de exposição do filme ao ambiente, ao qual promoveu a formação de uma pele mais densa. Estudos mais aprofundados devem ser realizados a fim de verificar a eficiência das membranas sintetizadas e sua possibilidade de aplicação no setor alimentício.

REFERÊNCIAS

- ARTHANAREESWARAN, G.; P.THANIKAIVELANB, P.; SRINIVASNA, K.; MOHANA, D.; RAJENDRANA, M. **Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive**. European Polymer Journal, v. 40, p. 2153-2159, 2004.
- BA, X.; WANG, X.; CUI, N.; MA, Z.; WANG, L.; WANG, Z.; GAO, X. **Preparation, characterisation, and desalination performance study of cellulose acetate membrane with MIL-53(Fe) additive**. Journal of Membrane Science, 2019.
- BARTH, C.; GONÇALVES, M.C.; PIRES, A.T.N.; ROEDER, J.; WOLF, B.A. **Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance**. Journal of Membrane Science, v. 169, p. 287-299, 2000.
- BATTIROLA, L.C.; ANDRADE, P.F.; MARSON, G.V.; HUBINGER, M.D. **Cellulose acetate/cellulose nanofiber membranes for whey and fruit juice microfiltration**. Cellulose, v. 24, p. 5593-5604, 2017.
- CASSANO, A.; CONIDI, C. **Integration of membrane technologies into conventional existing systems in the food industry**. Bioenergy Systems for the Future, p. 451-479, 2017.
- CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Technomic Publishing Co., Inc. 1998. 526 p.
- CHIGGI, F.F.; TESSARO, I.; CARDOZO, N.; POLLO, L.D. **Estudo da influência dos parâmetros da técnica de inversão de fases na síntese de membranas de polietersulfona (PES)**. In: Anais Do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014. Anais eletrônicos... Campinas, GALOÁ, 2018. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2014/papers/estudo-da-influencia-dos-parametros-da-tecnica-de-inversao-de-fases-na-sintese-de-membranas-de-polietersulfona-%28pes%29->>> Acesso em: 17 jun. 2019.
- CHORNOMAZ, P.M.; PAGLIERO, C.; MARCHESI, J.; OCHOA, N.A. **Impact of structural and textural membrane properties on lemon juice clarification**. Food and Bioproducts Processing, v. 91, p. 67-73. 2013.
- CREMASCO, M.A. **Fundamentos de transferência de massa**. Editora Unicamp. 2ª Ed. 2002. 725 p.
- DAUFIN, G.; ESCUDIER, J-P.; CARRÈRE, H.; FILLAUDEAU, L. DECLOUX, M. **Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry**. Food and Bioproducts Processing, v. 79, p. 89-102, 2001.
- EL-GENDI, A.; ABDALLAH, H.; AMIN, A.; AMIN, S.K. **Investigation of polyvinylchloride and cellulose acetate blend membranes for desalination**. Journal of Molecular Structure, v. 1146, p. 14-22, 2017.
- GARCIA-CASTELLO, E.M.; MCCUTCHEON, J.R.; ELIMELECH, M. **Performance evaluation of sucrose concentration using forward osmosis**. Journal of Membrane Science, v. 338. P. 61-66, 2009.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.

KESTING, R.E. **Synthetic Polymeric Membranes: A structural perspective**. 2 ed. Irvine: John Wiley & Sons, 1985. 348 p.

KIMMERLE, K.; STRATHMANN, H. **Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes**. *Desalination*, v. 79, p. 283-302, 1990.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2 ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. 564 p.

OLIVEIRA, C.S.; GOMES, F.S.; CONSTANT, L.S.; SILVA, L.F.M.; GODOY, R.L.O.; TONON, R.V.; CABRAL, L.M.C. **Integrated membrane separation processes aiming to concentrate and purify lycopene from watermelon juice**. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 38, p. 149-154, 2016.

PHILLIP, W.A.; YOUNG, J.S.; ELIMELECH, M. **Reverse Draw Solute Permeation in Forward Osmosis: Modeling and Experiments**. *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 5170-5176, 2010.

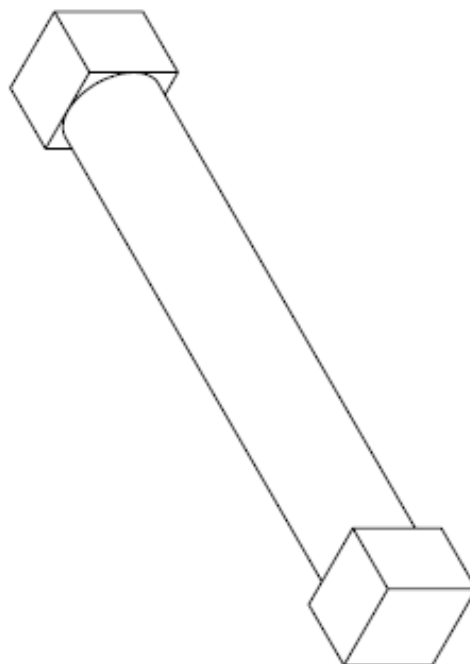
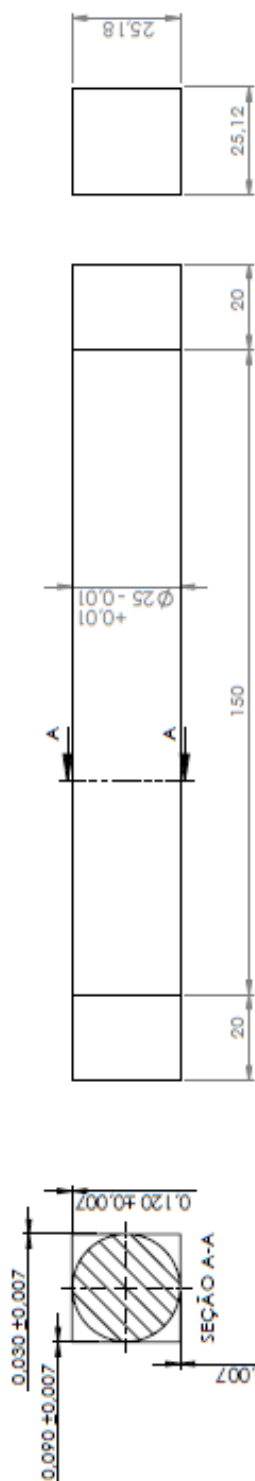
REVERCHON, E.; CARDEA, S. **Preparation of Membranes Using Supercritical Fluids**. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, v 1, p. 199-216, 2010. Acesso em: 10 mar. 2018.

VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA, J.A. **Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification**. *Process Biochemistry*, v. 44, p. 353-356, 2009.

WANG, L.; LI, Z.; REN, J.; LI, S-G.; JIANG, C.. **Preliminary studies on the gelation time of poly(ether sulfones) membrane-forming system with a elongation method**. *Journal of Membrane Science*, v. 275, p. 46-51, 2006.

WANKAT, P.C. **Rate-controlled separations**. Blackie Academic & Professional: New York, 1990. 873 p.

APÊNDICE

[illegible]