

ACOPLAMENTO DA PERVAPORAÇÃO EM SISTEMA REACIONAL DE PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE

Paola Andrea Borda Díaz

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Rio de Janeiro

Março de 2014

ACOPLAMENTO DA PERVAPORAÇÃO EM SISTEMA REACIONAL DE PRODUÇÃO DE
BIOLUBRIFICANTE

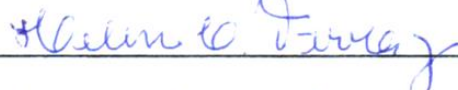
Paola Andrea Borda Díaz

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

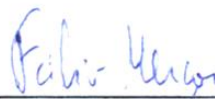
Examinada por:



Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.



Profª. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.



Prof. Fábio Merçon, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL

MARÇO DE 2014

Díaz, Paola Andrea Borda

Acoplamento da Pervaporação em Sistema Reacional de Produção de Biolubrificante/ Paola Andrea Borda Díaz – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVI, 109p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 99-106.

1. Acoplamento pervaporação-reação. 2. Transesterificação enzimática. 3. Biolubrificantes. I. Habert, Alberto Claudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por esta vida que foi dada, por ter-me permitido conhecer Ele e a sua verdade e por ter-me guardado cada um dos dias da minha vida. Agradeço a Ele por ter me permitido esta oportunidade de ser mestre, não só de completar mais um nível profissional, mas também do crescimento pessoal e espiritual que foi envolvido nesta experiência.

A minha família, meu pai Ernesto, minha mãe Maríia e minha irmã Daniela que sempre me deram apoio desde o começo, apesar da distância. Que sempre estiveram orando por mim, encorajando-me e fortalecendo-me em qualquer situação da minha vida.

Agradeço ao meu amor André, por me brindar seu carinho. Por ser mais do que meu namorado, o meu amigo. Por ser paciente e compreensível em especial nos momentos mais turbulentos; porque sempre fez o possível para não me deixar desanimar, em particular nestes últimos meses.

Aos meus orientadores Cláudio e Frederico, por ter me aceitado trabalhar com vocês. Ao professor Cláudio porque a pesar dos meus erros, sempre se mostrou alegre em me orientar e ajudar, por se preocupar também por meu bem-estar aqui no Brasil. Ao Fred, por ter sempre a disposição de estar atrás do trabalho, de tirar dúvidas, trabalhar comigo, apesar da falta de tempo e da distância.

Aos meus amigos aqui no Brasil, Aiany, Alana, Sandra, Elber e João, por me fazer sentir que tenho praticamente mais uma família aqui no Brasil, juntamente com meu namorado. Pelos momentos que a gente se reunia e ter momentos de alegria com vocês.

Aos meus colegas do laboratório, Felipe, Luciana, Jader e Marcela, por sempre estar dispostos a tirar dúvidas, pelos momentos de conversa, mas, além disso, por me trazer muitos momentos de risadas dentro do laboratório e nos almoços.

Agradeço também ao meu amigo André Ferreira, que o considero como um irmão, que sempre cuidou de mim e ofereceu sua ajuda sincera desde o começo na minha estância no Rio de Janeiro.

Ao corpo técnico e os demais integrantes do PAM, por ter-me fornecido dos materiais e equipamentos necessários para o desenvolvimento dos experimentos. A Jane, por

ter me ajudado a conseguir alguns materiais urgentes mesmo não tendo a necessidade de fazer.

Ao José André da Silva, pela ajuda dada no desenvolvimento do projeto, pelo fornecimento das matérias primas, e em geral por me ajudar com dúvidas.

A todos os colegas da turma, por me acompanhar nos momentos de estudos e de trabalho em grupo para conseguir os objetivos. Especialmente a Rafael que me deu bons conselhos e me inspirou tranquilidade.

Agradeço ao pessoal do Cenpes, Marcele, Rafael e Flávio, por ter-me ajudado e dado dicas para a implementação do método HPLC para às análises dos resultados.

A Denise, Antônio e Fábio do LaBiM, que me permitiram o uso do HPLC para levar a cabo as análises.

Agradeço ao pessoal do Labcom, professor Luiz Dávila, a Débora e Cristiane por ter me ajudado nos momentos de emergência e ter permitido a culminação das análises.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ACOPLAMENTO DA PERVAPORAÇÃO EM SISTEMA REACIONAL DE PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE

Paola Andrea Borda Díaz

Março/2014

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Programa: Engenharia Química

O uso de biolubrificantes tem sido uma alternativa para evitar os problemas que resultam do uso de lubrificantes de origem mineral, como a poluição de solos, água e outros ecossistemas. Graças à origem vegetal dos biolubrificantes, a sua principal vantagem reside em sua biodegradabilidade. Na indústria dos óleos base (precursores dos lubrificantes), grande parte a energia consumida se encontra nas etapas de reação, separação e purificação dos produtos. Por esta razão, tem-se dedicado um esforço considerável na melhoria das tecnologias para a condução destas etapas do processo, como a aplicação dos processos de separação por membranas. O biolubrificante pode ser obtido a partir da transesterificação do biodiesel de óleo de mamona com Trimetilolpropano (TMP) usando uma lipase de *Candida rugosa* como biocatalisador. Porém, o custo relacionado a estes biocatalisadores ainda é alto para a aplicação em grande escala deste processo. Tendo em vista que a transesterificação é uma reação reversível, foi estudado o acoplamento da pervaporação ao meio reacional com o propósito de se deslocar o equilíbrio da transesterificação enzimática mediante a remoção de um dos produtos, que neste caso foi o metanol, visando o aumento da conversão com o uso de menor quantidade de catalisadores. Foram selecionadas e testadas membranas densas de silicone (PDMS) na forma de filme plano e de fibra oca acopladas ao reator enzimático. O efeito da razão molar dos reagentes e da concentração de água presente na mistura reacional sobre a conversão foi avaliado. Em condições reacionais equivalentes, conseguiu-se elevar a conversão do biodiesel em cerca de 75% com relação à conversão de equilíbrio inicialmente igual a 33%.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

BIOLUBRICANT PRODUCTION BY PERVAPORATION-ASSISTED REACTION

Paola Andrea Borda Díaz

March/2014

Advisors: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Department: Chemical Engineering

The use of biolubricants is being considered an alternative to reduce problems derived from the use of mineral lubricants, such as pollution of soil, water and other ecosystems. Originated from plant raw materials, the main advantage of biolubricants lies in their biodegradability. In the raw material (lubricant precursor) processing industry, much energy is consumed in the reaction, separation and purification stages of the production. For this reason, considerable effort has been devoted to the technology improvements to carry out these downstream process steps. Membrane separation processes has shown to be a less energy consuming technology than conventional processes. Promising biolubricant can be produced from the transesterification of castor oil biodiesel with trimethylolpropane (TMP) using a lipase from *Candida rugosa* as biocatalyst. However, the catalysts costs are still high to render the large-scale process viable. Knowing that transesterification is a reversible reaction, a pervaporation assisted-reaction was studied in this work, in order to shift the equilibrium by removing one of the products, which in this case was methanol, aiming at the reduction of the catalyst usage. Dense silicone (PDMS) membranes, in both flat-sheet and hollow fiber forms, were evaluated. The effect of the molar ratio of the reactants and the water concentration on conversion were evaluated. The improvement of coupling pervaporation can be demonstrated when a biodiesel conversion of 58% is obtained as compared to 33% of the equilibrium conversion, corresponding an improvement of more than 75% in the biodiesel conversion.

Sumário

INTRODUÇÃO.....	1
1. LUBRIFICANTES E BIOLUBRIFICANTES	4
1.1. Lubrificantes	4
1.2. Biolubrificantes	5
1.2.1. Obtenção de biolubrificante	6
1.2.2. Aplicações dos biolubrificantes	8
1.2.3. Óleo de mamona e derivados	8
1.2.4. Biolubrificante de biodiesel de mamona.....	11
1.3. Lipases na transesterificação	14
2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	18
2.1. Fundamentos dos processos de separação com membranas	18
2.2. Classificação dos processos de separação por membranas.....	20
2.3. Modos de operação	21
2.4. Tipos de membranas	22
2.5. Módulos de membranas	23
2.6. Pervaporação	27
2.7. Polarização de concentração.....	30
2.8. Materiais para a separação de orgânicos por pervaporação.....	32
2.8.1. Membranas de Poli(vinil álcool) (PVA).....	33
2.8.2. Membranas de Silicalite.....	33
2.8.3. Membranas de Poliuretano (PU).....	33
2.8.4. Membranas de Silicone (PDMS).....	34
2.8.5. Membranas de outros polímeros	35
2.9. Reatores com membranas.....	36
3. METODOLOGIA	41
3.1. Materiais.....	41
3.2. Aparelhagem	42

3.2.1.	Testes de desempenho da pervaporação com a mistura sintética.....	42
3.2.2.	Testes de Acoplamento da pervaporação com a reação	43
3.3.	Condições operacionais dos experimentos.....	44
3.3.1.	Avaliação do desempenho da pervaporação em mistura sintética em membrana plana.....	44
3.3.2.	Reação enzimática direta (sem pervaporação, “branco”).....	46
3.3.3.	Simulação da produção e remoção do metanol na mistura reacional	47
3.3.4.	Projeto e caracterização do módulo de fibras ocas.....	49
3.3.5.	Acoplamento da reação com a pervaporação.....	50
3.3.6.	Erros experimentais.....	51
3.3.7.	Testes de inchamento	51
3.4.	Metodologia Analítica	52
3.4.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.4.2.	Cromatografia gasosa (CG).....	52
3.4.3.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1.	Avaliação da Pervaporação com mistura sintética.....	55
4.1.1.	Caracterização morfológica das membranas planas.....	55
4.1.2.	Avaliação do desempenho da pervaporação com mistura sintética	56
4.1.3.	Testes de inchamento	60
4.1.4.	Caracterização das membranas na forma de fibras ocas e determinação da sua resistência específica ao transporte	61
4.2.	Estudo da reação enzimática “em branco” e estimativas da remoção de metanol.....	64
4.3.	Reação enzimática com acoplamento da pervaporação.....	66
4.3.1.	Efeito da maior taxa de remoção de metanol no acoplamento da reação enzimática com a pervaporação	76
4.3.2.	Acoplamento da pervaporação ao sistema reacional enzimático com adição suplementar de água.....	85
5.	CONCLUSÕES.....	96

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
7. BIBLIOGRAFIA.....	99
ANEXO.....	107

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura molecular do triéster de ácido ricinoléico (principal componente do Óleo de Mamona).	9
Figura 2. Reação de transesterificação enzimática para a obtenção do biolubrificante.	12
Figura 3. Cinética de conversão da transesterificação de biodiesel para produção de biolubrificante (dados de DA SILVA, 2012).	13
Figura 4. Lipase de <i>Candida rugosa</i> representada na conformação fechada (a) e aberta (b) com a tampa indicada em preto. Na conformação ativa (b), o sítio ativo da enzima é acessível aos substratos que estão representados mediante o inibidor (cinza escuro) e indicado pela seta (MACCABE & POLAINA, 2007)	16
Figura 5. Ilustração do mecanismo de reação Ping-Pong Bi-Bi para a transesterificação de Ricinoleato de metila (Rm) e trimetilolpropano (TMP) para produzir biolubrificante (BI) e metanol (M). (Adaptado de BASRI <i>et al.</i> , 2013).....	17
Figura 6. Representação esquemática de um processo de separação com membranas.....	19
Figura 7. Modos de operação nos processos de separação com membranas. (a) Operação frontal ou clássica; (b) operação com escoamento tangencial.....	21
Figura 8. Ilustração dos principais tipos de membranas (adaptado de BAKER, 2004).22	
Figura 9. Ilustração do funcionamento do módulo placa-quadro (adaptado de MATSUURA, 1993).....	24
Figura 10. Módulo com membrana em espiral (HABERT <i>et al.</i> , 2006).	25
Figura 11. Ilustração de dois tipos de módulo de fibra oca. (a) Alimentação do lado da carcaça. (b) Alimentação dentro da fibra (adaptado de BAKER, 2004).	26
Figura 12. Possibilidades oferecidas no processo de pervaporação (HABERT <i>et al.</i> , 2006).	30
Figura 13. Ilustração do perfil de concentração na camada limite que causa a polarização por concentração no caso da pervaporação (adaptação de BAKER, 2004).	31
Figura 14. Ilustração de seis conceitos de reatores de membranas. I) Retenção do catalisador. II) A membrana como “contactor”. III) A membrana como “extrator” (deslocamento do equilíbrio). IV) Acoplamento de reações. V) Membrana como “extrator” (remoção de intermediários). VI) Distribuidor (dosagem de reagentes).	37
Figura 15. Unidade de Pervaporação com membrana plana para testes com mistura sintética.	43

Figura 16. Equipamento experimental para o teste de pervaporação assistida com esterificação. (conforme FIGUEIREDO et al., 2010)	44
Figura 17. Diagrama de fluxo do algoritmo para a determinação do metanol presente no sistema.	48
Figura 18. Unidade experimental para o acoplamento de reação com pervaporação usando membrana de fibra oca.	50
Figura 19. Foto do módulo de fibras ocas em forma de U submerso na mistura reacional para reator de 60 mL e para reator de com volume nominal de 250 mL (capacidade máxima 370 mL).....	51
Figura 20. Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da membrana comercial de silicone Pervap 1060. (a) superfície da membrana; (b) secção transversal da membrana.	55
Figura 21. Variação do fluxo total J de permeado em relação ao tempo. Em cada gráfico estão apresentados os resultados obtidos em diferentes condições de temperatura, concentração de metanol na alimentação, vazão de escoamento da alimentação: (a) $T=30^{\circ}\text{C}$, metanol 5%, vazão: 65 L/h; (b) $T=40^{\circ}\text{C}$, metanol 5%, vazão: 65L/h; (c) $T= 40^{\circ}\text{C}$, metanol 2,5%, vazão: 29 L/h; (d) $T=30^{\circ}\text{C}$, metanol 2,5%, vazão 29 L/h; (e) $T=50^{\circ}\text{C}$, metanol 2,5%, vazão=29 L/h; (f) $T=40^{\circ}\text{C}$, metanol 5%, 29 L/h.....	57
Figura 22. Variação do fluxo total de permeado com relação à temperatura do experimento.....	58
Figura 23. Fluxo permeado total, fluxo de metanol e seletividades na caracterização da membrana de PDMS na configuração de fibra oca em U , $T = 40^{\circ}\text{C}$	61
Figura 24. Cinética de conversão do biodiesel da reação em branco com razão molar de biodiesel/TMP 4,5:1 e 4:1, $T=40^{\circ}\text{C}$, 1% de água em relação massa dos reagentes e 0,4% de lipase em relação aos reagentes, volume reacional 370 mL.	64
Figura 25. Estimativa da remoção do metanol durante a reação enzimática de produção de biolubrificante: reação “em branco” e reação com o acoplamento da pervaporação (razão molar de biodiesel/TMP 4,5:1, $T=40^{\circ}\text{C}$, 1% de água em relação massa dos reagentes e 0,4% de lipase em relação aos reagentes, área da membrana $70,9\text{ cm}^2$).	65
Figura 26. Concentração molar de metanol ao longo de uma reação enzimática: valores calculados para a reação sem, e com o acoplamento da pervaporação (razão molar de biodiesel/TMP 4,5:1, $T=40^{\circ}\text{C}$, 1% de água em relação massa dos reagentes e 0,4% de lipase em relação aos reagentes, área da membrana 286 cm^2 e fluxos obtidos na caracterização das membranas em fibra oca, volume 370 mL).	66

Figura 27. Conversão do biodiesel para a reação acoplada à pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm ²).	67
Figura 28. Algoritmo dos cálculos feitos para a determinação do metanol produzido e do metanol presente no sistema reacional quando a remoção por pervaporação é aplicada.	68
Figura 29. Comparação do metanol produzido na reação e do metanol presente na mistura reacional ao longo da pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm ²).	69
Figura 30. Presença de água na mistura reacional durante a pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm ²).	70
Figura 32. Conversão em termos de biodiesel: com e sem o acoplamento da pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,0:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm ²).	72
Figura 33. Comparação do metanol produzido com o presente no sistema reacional com remoção por pervaporação (calculados para T= 40°C, razão molar: 4,0:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm ²).	73
Figura 34. Concentração de água ao longo das reações acopladas à pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,0:1 e 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm ²).	73
Figura 35. Avaliação da pervaporação no acoplamento com a reação enzimática de produção de biolubrificante (a) Fluxo permeado total e seletividade ; (b) Coeficiente global de transferência de massa para o metanol . (T= 40°C, razão molar: 4,0:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm ²).	75
Figura 36. Cinética da conversão da reação enzimática de produção de biolubrificantes sem remoção de metanol por pervaporação no reator com volume de 60mL e área da membrana igual a 492 cm ² . (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água). ..	77
Figura 37. Estimativa da variação da concentração molar de metanol: reação em branco e com o acoplamento da pervaporação (razão molar de biodiesel/TMP 4,5:1, T=40°C, 1% de água em relação massa dos reagentes e 0,4% de lipase em relação aos reagentes, área da membrana 492 cm ² e fluxos obtidos na caracterização das membranas em fibra oca)	78
Figura 38. Reação com acoplamento da pervaporação ao reator com maior taxa de remoção de metanol (volume de reator de 60mL e área da membrana de 492 cm ² , T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).	79

Figura 39 . Efeito da taxa de remoção de metanol sobre os fluxos de permeado da reação enzimática acoplada a pervaporação (A/V de 0,77 e 8,2 cm ² /ml, T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água)	79
Figura 40. Evolução da concentração de metanol no sistema reacional, reator operado com membranas de pervaporação de maior capacidade de remoção de metanol volume de 60mL e área da membrana de 492 cm ² . (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).....	80
Figura 41. Coeficientes globais de transferência de massa para o metanol durante os testes reacionais (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 60 mL de mistura reacional, área da membrana: 492 cm ²).....	81
Figura 42. Evolução da presença de água no reator com maior taxa de remoção de metanol (A/V 8,2 cm ² /mL(T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).	82
Figura 43. Seletividade do metanol em relação à no reator com relação A/V de 8,2 cm ² /mL (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).	83
Figura 44. Sistema de membranas de fibra oca no reator de 60 mL. Na figura se mostra indicado em laranja a área das fibras expostas ao ambiente quando a membrana não é totalmente submersa na mistura, possível causa de ter permeado mais água do que a colocada na reação.....	83
Figura 45. Cinéticas de conversão da reação enzimática sem pervaporação, para duas concentrações iniciais de água (0,38% e 1% , para T= 40°C, razão molar: 4,5:1 e 0,4% enzima).....	84
Figura 46. Conversão de biodiesel usando reator com relação área membrana/volume de 5,15 cm ² /mL e adição progressiva de água, comparado com o sistema sem adição de água e relação A/V de 8,2 cm ² /mL (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).	85
Figura 47. Fluxos permeados e seletividades de metanol em relação à água de (a) experimento com adição progressiva de água e A/V 5,15 cm ² /mL (b) experimento com água apenas da formulação inicial, A/V 8,2 cm ² /mL (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).....	87
Figura 48. Evolução da concentração do metanol no sistema reacional enzimático acoplado com pervaporação de área menor (A/V 5,15 cm ² /mL) e com adição progressiva de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).	88
Figura 49. Comparação dos coeficientes de transferência de massa global para os experimentos com adição progressiva de água- A/V 5,15cm ² /mL e com apenas água da formulação inicial- 8,2cm ² /mL (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).	88

Figura 50. Variação da concentração de água ao longo do tempo no sistema de relação A/V 5,15cm ² /mL de área da membrana (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).....	89
Figura 51. Cinética de conversão da reação enzimática com acoplamento da pervaporação desde o início da reação no sistema com maior taxa de retirada de metanol: relação A/V 5,15cm ² /mL e adição contínua de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).....	90
Figura 52. Cinética de conversão da reação com acoplamento no sistema com volume reacional de 60 mL e área da membrana de 309 cm ² e adição contínua de água(T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).....	91
Figura 53. Evolução da concentração do metanol no sistema reacional enzimático acoplado a pervaporação , com volume reacional de 60 mL e área da membrana de 309 cm ² (5,2 cm ² /mL) com adição contínua de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).....	92
Figura 54. Coeficientes de transferência de massa global no sistema reacional enzimático acoplado com a pervaporação , comparando condições operacionais: A/V de 5,15 cm ² /mL com adição progressiva de água; e sistema A/V 8,2cm ² /mL sem adição progressiva de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).....	93
Figura 55. Concentração de água no sistema com volume reacional de 60 mL e área da membrana de 309 cm ² (5,15 cm ² /mL) e adição contínua de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).	94
Figura 56. Fluxos de permeado e seletividades do metanol no sistema com volume reacional de 60 mL, área da membrana de 309 cm ² (5,15 cm ² /mL) e adição contínua de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).....	95
Figura 57. Resultado de HPLC de uma amostra do permeado do experimento de avaliação da Pervaporação em mistura sintética. Condições da reação: Concentração descrita A, Temperatura 30°C, vazão de escoamento 65L/h. Nota: esta análise foi feita com detector de espalhamento de luz ELSD (Evaporation Light Scattering Detector).	107
Figura 58. Cromatograma de CG onde é mostrado o pico de metanol.	108
Figura 59. Cromatograma de amostra da mistura reacional indicando o pico do biodiesel e o biolubrificante (produto).	109

Lista de Tabelas

Tabela 1- Classificação dos processos de separação por membranas (adaptado de HABERT et al., 2006)	20
Tabela 2- Propriedades da enzima Lipomod 34P (Biocatalysts)	42
Tabela 3- Composição mássica da mistura reacional em diferentes tempos baseado na cinética de conversão de DA SILVA (2012) quando a razão molar de biodiesel/TMP é de 4,5:1.....	45
Tabela 4- Composições das misturas sintéticas. (Total da massa é de 300g)	45
Tabela 5- Seletividades e Fluxos de metanol no permeado a diferentes condições de separação.....	59
Tabela 6. Resultados dos testes de inchamento da membrana de silicone em componentes puros e na mistura reacional.....	61
Tabela 7. Fluxo total, fluxo de metanol, seletividades para a membrana de PDMS na configuração fibra oca e membrana plana (T=40°C, metanol 5%).	62

INTRODUÇÃO

O uso de lubrificantes está diretamente relacionado à diminuição dos gastos com manutenção em indústrias e motores. A ausência de lubrificação nos processos industriais e automotivos pode causar estragos ao funcionamento mecânico do processo. Aproximadamente 60% das falhas mecânicas estão relacionadas diretamente com a lubrificação limitada ou inadequada, e isto leva a maiores gastos de manutenção (BANNISTER, 1996).

Inicialmente, a maior parte dos lubrificantes utilizados era de origem animal e vegetal. Nos dias de hoje, a maioria dos lubrificantes deriva de óleos minerais devido as suas boas propriedades e a sua fácil obtenção. Contudo, acontecimentos nas últimas décadas como os problemas de poluição dos solos, ar, água e outros ecossistemas, além da indesejável dependência ao petróleo, têm incrementado a necessidade de procurar outras fontes de óleos para a fabricação de outros tipos de combustíveis e de lubrificantes (L. HONARY & RICHTER, 2011).

Uma alternativa aos lubrificantes convencionais são os biolubrificantes, que derivam dos óleos de origem vegetal, e têm como principal vantagem sua biodegradabilidade, o que diminui significativamente a contaminação produzida pelos lubrificantes convencionais. Porém, os biolubrificantes apresentam algumas desvantagens, como baixa resistência térmica e oxidativa, mas podem ser melhorados com modificações em sua estrutura molecular (HAMID *et al.*, 2012).

DA SILVA (2012), em sua tese de doutorado, desenvolveu um biolubrificante a partir de biodiesel de mamona fazendo uma reação de transesterificação enzimática empregando lipases como biocatalisador. Da Silva obteve boas propriedades no novo biolubrificante como na viscosidade, índice de viscosidade e ponto de fluidez. Entretanto, não foi possível obter um resultado desejável na estabilidade oxidativa devido à conversão incompleta de trimetilolpropano (TMP), constituindo-se em mono-acilgliceróis e di-acilgliceróis, fazendo o biolubrificante menos resistente à oxidação. Como a reação de transesterificação é reversível, os rendimentos ainda podem ser melhorados para se obter mais produto e, possivelmente, diminuir o consumo de enzimas (KAMIL & YUSUP, 2010).

Este aumento no rendimento pode ser alcançado pelo deslocamento do equilíbrio químico da reação, realizado pela simples remoção de um dos produtos do meio reacional. A produção do novo biolubrificante pode ser melhorada com o acoplamento

da reação a um processo de pervaporação, que seria responsável pela remoção de metanol, um dos principais subprodutos formados nessa reação. A pervaporação é um processo que usa membranas seletivas para a separação de componentes de uma mistura líquida. Este processo requer menor energia que os processos convencionais, como a destilação, devido ao fato de que a energia de vaporização é fornecida apenas ao componente que se deseja separar, e não a toda a mistura como no caso da destilação. O aumento do rendimento da reação pode ser levado a cabo pelo aumento da conversão de equilíbrio e/ou pela diminuição do tempo para se chegar a essa conversão de equilíbrio.

O objetivo desta pesquisa é aumentar o rendimento de uma reação de transesterificação biocatalizada para a obtenção de um biolubrificante utilizando um reator acoplado a um sistema de pervaporação, usando como matérias primas um biodiesel metílico de mamona (ricinoleato de metila) e trimetilolpropano (TMP).

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, que tem mantido longa tradição na exploração dos conceitos básicos ligados à síntese e transporte em membranas poliméricas bem como no desenvolvimento de aplicações voltadas à separação de misturas gasosas e líquidas.

Em particular, a pervaporação tem sido objeto de varias pesquisas desde o começo dos anos 70, e a nova oportunidade de acoplar um processo de separação a uma reação química para melhorar o desempenho global surge como um desafio quando um novo produto biodegradável tem chances de concorrer no mercado.

Agregar valor ao biodiesel através de seu uso como matéria prima para gerar produtos como o obtido na tese de DA SILVA, e que foi patenteado, é certamente altamente desejável e estratégico para o país. Assim, esforços no sentido de aprimorar técnica e economicamente o processo de obtenção são importantes.

Deste modo, estão listados a seguir os seguintes objetivos específicos para esta dissertação:

- Estudar o comportamento do sistema multicomponente biodiesel/TMP/Biolubrificante/Metanol/Água na pervaporação em membranas de silicone (PDMS) densas isotrópicas e anisotrópicas;

- Verificar o efeito da composição da alimentação, variando a razão molar dos reagentes, na conversão da reação de transesterificação acoplada com a pervaporação.
- Estudar o comportamento da mistura reacional Biodiesel/TMP/Biolubrificante/Metanol/Água/Lipase no acoplamento com a pervaporação.

A dissertação foi redigida em 7 capítulos cujo teor é abaixo especificado.

O Capítulo 1 apresenta os lubrificantes e os biolubrificantes atualizando a bibliografia pertinente a este trabalho.

O Capítulo 2 resume os principais conceitos sobre os processos de separação com membranas, focando na pervaporação, de interesse direto da pesquisa e atualizando a bibliografia pertinente.

O Capítulo 3 descreve a metodologia experimental e a estratégia empregada ao longo do trabalho.

O Capítulo 4 reporta e comenta os principais resultados obtidos, ressaltando as conclusões e sugestões de trabalhos futuros nos Capítulos 5 e 6.

O Capítulo 7 lista as principais referências bibliográficas consultadas ao longo da pesquisa.

1. LUBRIFICANTES E BIOLUBRIFICANTES

Este capítulo apresenta e atualiza estado da arte sobre lubrificantes e biolubrificantes, seus usos, e aplicações. Também será descrita a produção dos biolubrificantes, com comentários sobre as matérias primas usadas, além de cobrir aspectos básicos de biocatálise via lipases e sua aplicação na transesterificação para a produção dos biolubrificantes.

1.1. Lubrificantes

O lubrificante é uma substância que é adicionada entre dois corpos com o objetivo de facilitar o deslizamento dentre eles, diminuindo a fricção nas superfícies a fim de se reduzir o desgaste. Os lubrificantes têm outras funções menores como a diminuição da temperatura, a absorção de choques e a redução da corrosão, além de reduzir a entrada de contaminantes (BANNISTER, 1996). Os primeiros lubrificantes usados foram de origem vegetal e animal (HONARY & RICHTER, 2011), que foram logo substituídos pelos óleos minerais devido à sua alta instabilidade, em especial nas altas temperaturas, além dos altos custos relativos aos óleos derivados do petróleo. Os óleos vegetais se tornaram novamente foco de atenção nos períodos de guerra e de escassez de óleo cru, como ocorreu na crise de petróleo em 1973 (HONARY & RICHTER, 2011).

Em 2005, a produção mundial dos óleos bases derivados do petróleo foi de 920 000 barris por dia (bpd) (LYNCH, 2007), sendo que desde o ano de 1990 a produção se manteve estável tendo um crescimento de apenas o 2% no ano de 2010 (BREMNER & PLONSKER, 2008; MORTIER, *et al.*, 2011).

Geralmente, o desempenho do lubrificante depende do óleo base e dos aditivos incorporados (MORTIER *et al.*, 2011). A qualidade do lubrificante pode ser aproximadamente predita mediante o conhecimento do comportamento do óleo base, que vai depender da estrutura química da molécula, e que pode influenciar propriedades importantes do fluido como viscosidade, densidade e estabilidades térmica e oxidativa.

A maioria das bases dos lubrificantes é de origem mineral, ou seja, são obtidas a partir da destilação do petróleo. Estes óleos podem ser classificados segundo a sua composição química principal: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os parafínicos, como seu nome o indica, são compostos por hidrocarbonetos de cadeia linear ou

ramificada; os naftênicos, por hidrocarbonetos cíclicos; os aromáticos são constituídos principalmente por alquil benzenos. Outro tipo de óleos são os sintéticos, que são formados pela combinação de blocos de pequenos hidrocarbonetos para formar cadeias maiores a fim de obter um componente mais resistente à degradação química do que os óleos minerais (TOTTEN *et al.*, 2003). Dentre os óleos sintéticos encontram-se as polialfaolefinas, aromáticos alquilados, polibutenos, diésteres alifáticos, poliésteres, ésteres de fosfatos e polialquil glicóis. Outros óleos sintéticos, mas que não são amplamente usados como os já mencionados, são as silicones, ésteres de boro, perfluor éter e éteres polifenílicos. Estes últimos têm algumas restrições devido a seu alto custo (MORTIER *et al.*, 2011).

1.2. Biolubrificantes

Nas últimas décadas, o investimento nas pesquisas e na produção de biocombustíveis tem aumentado continuamente como alternativa ao uso de combustíveis fósseis e pela crescente atenção ao meio ambiente. Atualmente, a grande maioria dos lubrificantes usados mundialmente é de origem mineral, mas seu maior problema é sua reduzida biodegradabilidade (SALAS *et al.*, 2011). Assim, a utilização de matérias-primas renováveis vegetais na obtenção de outros produtos além dos biocombustíveis está sendo investigada, como no caso dos biolubrificantes.

Deve se notar que antes mesmo dos lubrificantes derivados de fontes fósseis, os lubrificantes de fonte vegetal foram usados. É bem documentado o uso de gordura animal e óleos vegetais para a lubrificação nas rodas dos carros puxados por cavalos por diversas civilizações antigas. Exemplos destas civilizações foram os persas e os egípcios. Após aumentar consideravelmente a exploração e produção de petróleo no mundo, constatou-se que esta via seria a de menor custo para a produção em grande escala das bases para os lubrificantes em aplicações automotivas e que os óleos vegetais não teriam como competir com os derivados do petróleo, caindo assim a produção de lubrificantes de origem vegetal ou animal. A partir dos anos 80, o interesse no desenvolvimento de lubrificantes que fossem amigáveis ao meio ambiente aumentou, o que levou, na Europa, ao início de pesquisas para se desenvolver fluidos hidráulicos e lubrificantes industriais de origem vegetal. Nos anos 90, também nos Estados Unidos começaram a se desenvolver novos biolubrificantes em função da preocupação com o meio ambiente (HONARY & RICHTER, 2011).

Na União Europeia, 40 mil toneladas de biolubrificantes são vendidas anualmente. Este mesmo valor se aplica para as vendas nos Estados Unidos, principalmente destinado para fluidos hidráulicos. Tem sido sugerido que uma grande proporção dos lubrificantes pode ser substituída por biolubrificantes oferecendo um mercado potencial de 5,1 bilhões de dólares (ÅKERMAN *et al.*, 2011). Estima-se que 18% de todos os lubrificantes usados na Europa serão de biolubrificantes nos próximos anos (MENDOZA *et al.*, 2011). Os biolubrificantes mais comuns derivam do óleo de canola e de soja. Existem ao redor de 30 formulações viáveis de biolubrificantes a partir de soja, incluindo o fluido hidráulico multi-grau de alto rendimento das marcas BioSOY™, BioTRANS™, óleo para motosserra chamado SoyLINK™, e outras para diferentes funções como SoyTrak™ e SoyTRUCK™ (NAGENDRAMMA & KAUL, 2012).

Os óleos vegetais que principalmente estão constituídos por triésteres, apresentam tanto vantagens como desvantagens. Um aspecto positivo destes óleos é que proporcionam uma excelente lubricidade, melhor que dos óleos minerais, e isto significa que têm maior capacidade de reduzir a fricção nas superfícies (L. HONARY & RICHTER, 2011). Outras vantagens que apresentam são alto índice de viscosidade, alto ponto de inflamação, são biodegradáveis, menos tóxicos, e são obtidos de fonte renováveis (HONARY, 2001).

Apesar dos óleos terem tantas vantagens, estes apresentam baixa resistência à oxidação e baixa versatilidade em relação às faixas de uso (SALAS *et al.*, 2011). Este problema pode ser superado com a adição de antioxidantes, hidrogenação parcial das cadeias ou realizando uma transesterificação, mudando a sua estrutura molecular. Estas modificações trazem maiores custos na fabricação, mas valem a pena na hora de se obter um lubrificante de alta qualidade. Ainda que os biolubrificantes tenham o dobro do custo, as indústrias têm investido em pesquisa e desenvolvimento para incrementar a recuperação dos óleos vegetais, reduzindo os custos nos processos. O principal custo na produção de biolubrificantes hoje é devido principalmente pela falta de matéria prima disponível, ou seja, dos óleos vegetais (GUPTA *et al.*, 2012).

1.2.1. Obtenção de biolubrificante

Para chegar a lubrificantes biodegradáveis, eles devem ser fabricados a partir da transesterificação óleos derivados de vegetais cuja maior parte é constituída por triglicerídeos e resíduos de ácidos graxos livres (DÖRMÖ *et al.*, 2004; GUPTA *et al.*, 2012).

Desde os anos 80, a tendência na fabricação de biolubrificantes é superar as limitações nos óleos vegetais mediante modificações químicas dos componentes ou mediante a aplicação de ésteres sintéticos que podem derivar parcialmente de fontes renováveis (ÅKERMAN *et al*, 2011).

Os ésteres oleoquímicos se caracterizam pela presença de uma ou mais ligações com cadeias alquílicas. Os poliésteres são produzidos de álcoois multifuncionais sintéticos como trimetilolpropano (TMP), neopentilglicol e pentaeritritol. Estes componentes contêm pelo menos um carbono quaternário que dá maior estabilidade química às moléculas se comparado com os ésteres de glicerol, apesar de serem facilmente biodegradados. Os poliésteres têm sido os grupos de biolubrificantes mais comuns e aqueles sintetizados a partir de TMP e ácido oleico são os mais aplicados para os fluidos hidráulicos (ÅKERMA *et al*, 2011). Alguns dos óleos vegetais mais usados como matéria prima para a fabricação dos lubrificantes biodegradáveis são os óleos de soja, canola, girassol, palma e mamona (UOSUKAINEN *et al*, 1998).

Esta reação é geralmente catalisada quimicamente por catalisadores homogêneos ou heterogêneos usando, por exemplo, resinas ácidas, óxidos ácidos e resinas de troca iônica (ÅKERMA *et al.*, 2011). Embora os catalisadores químicos sejam mais usados na indústria para levar a cabo a transesterificação, tem se reportado vários trabalhos onde a transesterificação enzimática com o uso de lipases é realizada (DA SILVA, 2012; UOSUKAINEN *et al.*, 1998; VENY *et al*, 2014).

Normalmente, a transesterificação com um triglicerídeo envolve duas etapas, primeiro onde o triglicerídeo é convertido no éster metílico com temperaturas de reação entre 50°C a 100°C, seguida pela reação do éster metílico do ácido graxo com o poliol com temperaturas que variam entre 110°C a 160°C. Após a reação, o produto é passado por vários processos de separação e purificação (ÅKERMAN *et al.*, 2011). Tradicionalmente, os biolubrificantes são produzidos em um reator que é aquecido com uma camisa usando vapor ou água quente em regime laminar por um tempo prolongado. Alguns dos parâmetros que afetam o rendimento da transesterificação são: o tempo de reação, a temperatura, a massa do catalisador e a razão molar dos reagentes (GUPTA *et al.*, 2012).

1.2.2. Aplicações dos biolubrificantes

Como foi mencionado anteriormente, o principal objetivo da produção de biolubrificantes é viabilizar uma alternativa aos lubrificantes comercializados que atualmente que não são biodegradáveis e que, por tanto, tem potencial para poluir o meio ambiente.

Como a produção mundial de biolubrificantes é muito inferior a de lubrificantes e o total dos óleos vegetais não é usado com o propósito da lubrificação, é válido pensar o uso de biolubrificantes em aplicações que sejam mais bem específicas. Para o caso dos óleos vegetais, por exemplo, é recomendável usar em operações onde a máxima temperatura seja 120°C, ou também em condições árticas aproveitando os baixos pontos de fluidez, substituindo assim o uso de bases minerais, (DA SILVA, 2012).

Biolubrificantes devem ser usados preferencialmente em máquinas e dispositivos que podem ter vazamentos de óleos que causam riscos para o meio ambiente, segundo uma guia da BIOLUBS (2013). Esse é o caso para:

- Óleos consumidos em serras elétricas, e óleos para motores de dois tempos.
- Óleos hidráulicos, óleos para motores, engrenagens, eixos, etc.

O uso de biolubrificantes é particularmente relevante para certos ambientes onde a proteção é uma preocupação constante, como em ambientes aquáticos, bosques, montanhas e no setor da agricultura (BIOLUBS, 2013).

1.2.3. Óleo de mamona e derivados

A mamona (*Rícinos communis*) é uma planta pertencente à família dos *euphorbiaceae* de onde o óleo de mamona é extraído (WECHSLER *et al.*, 2013). Dentre várias oleaginosas, a mamona é considerada como uma planta não comestível (DIAS *et al.*, 2013) devido à presença de uma proteína tóxica (ricina) no óleo, o que torna altamente tóxico ao organismo animal (MONTEIRO, 2007). As sementes da mamona podem conter entre 45% a 50% de óleo e uma produtividade de 470 kg de óleo por hectare é obtida, o que é uma vantagem para seu uso industrial. Este óleo (também conhecida como óleo de rícino) contém uma composição de 80-90% de ácido ricinoléico (12-hidroxi-9-cis-ácido octadecanóico) (DIAS *et al.*, 2013). O óleo é singular na natureza, possuindo propriedades químicas e físicas como densidade, viscosidades, solubilidade

em álcool e lubricidade superiores a todos os outros óleos vegetais. Também, o mesmo apresenta grande versatilidade química no ramo industrial, podendo ser utilizado em rotas de síntese para uma variedade de produtos, entre eles, o biodiesel (DA SILVA, 2012). Devido à presença do grupo hidroxila no carbono 12, a produção de biodiesel de mamona apresenta uma grande desvantagem: sua alta viscosidade, que é sete vezes maior do que aquela obtida usando outros óleos vegetais. Esta composição química também é responsável pelo fato do óleo ser altamente higroscópico, tendo um teor de água mais alto do que o desejável (DIAS *et al.*, 2013).

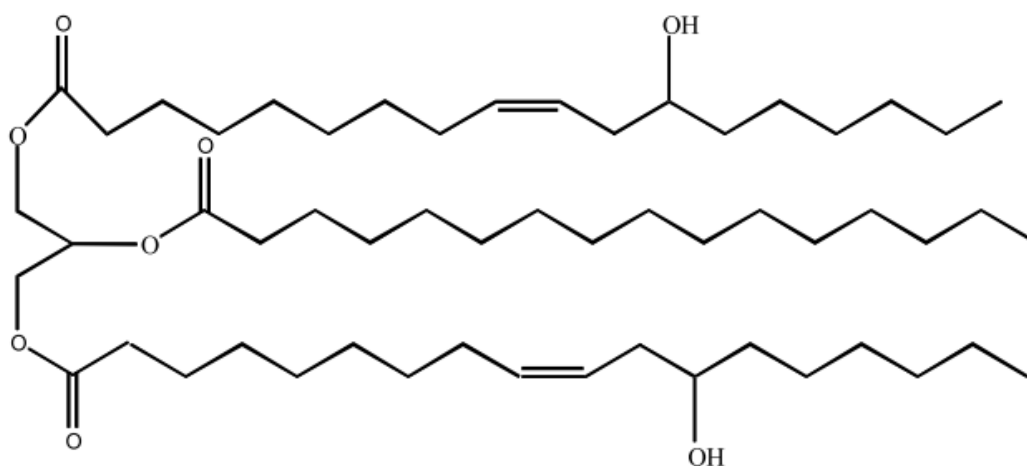


Figura 1. Estrutura molecular do triéster de ácido ricinoléico (principal componente do Óleo de Mamona).

A mamona tem sido identificada como ideal para promover um desenvolvimento social no nordeste brasileiro, devido a seu baixo custo de produção e à resistência ao estresse hídrico, que permite a esta planta se desenvolver em condições adversas de clima e de solo, característica presentes nos territórios áridos no nordeste do Brasil (DA SILVA & BATALHA, 2010).

Segundo as estatísticas da FAO, de 2013, os maiores produtores de mamona no mundo são Índia, com 87% da produção mundial, China, com o 9,1%, e Brasil, com 1,3%, para o ano 2012. A mamona também cresce facilmente sem ser cultivada em regiões tropicais e subtropicais. Na Europa Mediterrânea, a mamona cresce em regiões rurais abandonadas onde as condições de crescimento são difíceis, como em Portugal (DIAS *et al.*, 2013). No Brasil, o estado da Bahia é o maior produtor de mamona (DA SILVA & BATALHA, 2010)

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) estabeleceu a substituição parcial de 3% a 5% do diesel por biodiesel de óleo de mamona. Apesar do biodiesel não ser usado puro por sua viscosidade superar os limites propostos pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), pode ser misturado com outros óleos ou com diesel, mostrando propriedades adequadas para seu propósito (SANTANA *et al.*, 2010). Segundo DIAS *et al.*, 2013, é possível obter o mesmo rendimento misturando biodiesel de óleo de mamona com outros tipos de biodiesel.

Além de ser usado para a produção de biodiesel, o óleo de mamona tem outras aplicações, como a produção de lubrificantes, revestimentos, plásticos, e outros polímeros e cosméticos (DIAS *et al.*, 2013).

O uso de óleo de mamona apresenta grandes vantagens para a obtenção de biolubrificantes. Frente a outros óleos, a estrutura química do óleo de mamona é adequada para a transesterificação enzimática para realizar uma metanólise ou etanólise. Distintamente de outros óleos vegetais como de soja ou de palma, o óleo de mamona e seus derivados são solúveis em metanol e etanol, diminuindo a inibição da enzima pela presença dos álcoois e, portanto, aumentando o rendimento da reação sem a necessidade do uso de solventes na mistura reacional (MALEKI *et al.*, 2013).

Para a produção de biodiesel, o óleo de mamona tem sido amplamente usado como matéria prima para a transesterificação usando etanol ou metanol como segundo reagente. Na indústria, o metanol é mais utilizado em comparação com o etanol, pelo seu baixo custo em relação a outros álcoois e disponibilidade em vários países. Além disso, o metanol apresenta uma maior reatividade em comparação com álcoois de cadeias mais longas e pode ser facilmente separado dos produtos (MALEKI *et al.*, 2013).

Sendo o óleo de mamona um óleo vegetal, ele proporciona propriedades de antidesgaste e de modificador na fricção, devido às fortes interações com as superfícies lubrificadas. A natureza anfifílica oferece uma boa relação do filme/força graças às longas cadeias dos ácidos graxos e à presença dos grupos polares na estrutura. Por esta razão, os lubrificantes a base de óleos vegetais apresentam efetividade na lubrificação marginal e hidrodinâmica (QUINCHIA *et al.*, 2014). Os óleos vegetais também apresentam outras vantagens como sua melhor lubrificidade frente aos lubrificantes obtidos a partir do petróleo. O índice de viscosidade é alto para os óleos vegetais, o que significa que a variação da viscosidade em relação à temperatura é pequena, sendo uma propriedade desejável para um lubrificante. As principais desvantagens do óleo vegetal são a baixa estabilidade oxidativa, o baixo

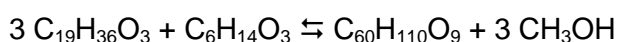
desempenho a baixas temperaturas, a baixa proteção à corrosão, o aumento da viscosidade com o uso, pela oxidação, e a incompatibilidade com óleos minerais. Limitações estas que teriam que ser superadas com modificações na estrutura molecular (HONARY, 2001; KAMIL & YUSUP, 2010).

1.2.4. Biolubrificante de biodiesel de mamona

Na tese realizada por DA SILVA em 2012, foram comparadas matérias primas obtidas de vários óleos vegetais (entre eles, óleo de soja, pinhão manso e mamona) todas postas a reagir com trimetilolpropano (TMP). A melhor conversão foi obtida usando o biodiesel de óleo de mamona em presença da lipase Lipomod 34P. Este fato foi explicado devido à existência de um “túnel” que permite facilmente o reconhecimento da cadeia do substrato presente apenas nas lipases de *Candida rugosa* ou *Geotrichum candidum* como a Lipomod 34P. O túnel tem um tamanho de aproximadamente 25 Å e se apresenta em forma de “L” que se encaixa perfeitamente aos requerimentos estéricos do ricinoleato de metila (biodiesel de mamona). Por causa deste túnel, a lipase apresenta baixa atividade nos ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa. A presença do grupo hidroxila no carbono 12 possibilita de uma melhor maneira o encaixe no túnel facilitando a interação do substrato na lipase.

A fim de deslocar o equilíbrio na transesterificação, DA SILVA fez a reação sob vácuo para remover continuamente o metanol produzido, com o objetivo de aumentar o rendimento da reação. Contudo, os resultados obtidos nas reações com a aplicação de vácuo (0,01 bar), necessária para manter a remoção do metanol a baixas temperaturas, não foram satisfatórios. A evaporação acelerada dos componentes voláteis provocou uma grande agitação no meio reacional resultando na projeção de partículas de enzima nas paredes do reator, deixando as mesmas fora da reação e reduzindo, portanto, a conversão. Ou seja, a intensidade e o modo operacional do vácuo empregado provavelmente não foram adequados para o sistema reacional.

O biolubrificante a partir do biodiesel de óleo de mamona segundo a seguinte reação:



Onde $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3$ corresponde ao ricinoleato de metila (biodiesel metílico de mamona), $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ corresponde ao trimetilolpropano (TMP), $\text{C}_{60}\text{H}_{110}\text{O}_9$ é o ricinoleato de

trimetilolpropila (biolubrificante) e por último CH_3OH é o metanol. Esta reação se encontra melhor ilustrada na Figura 2..

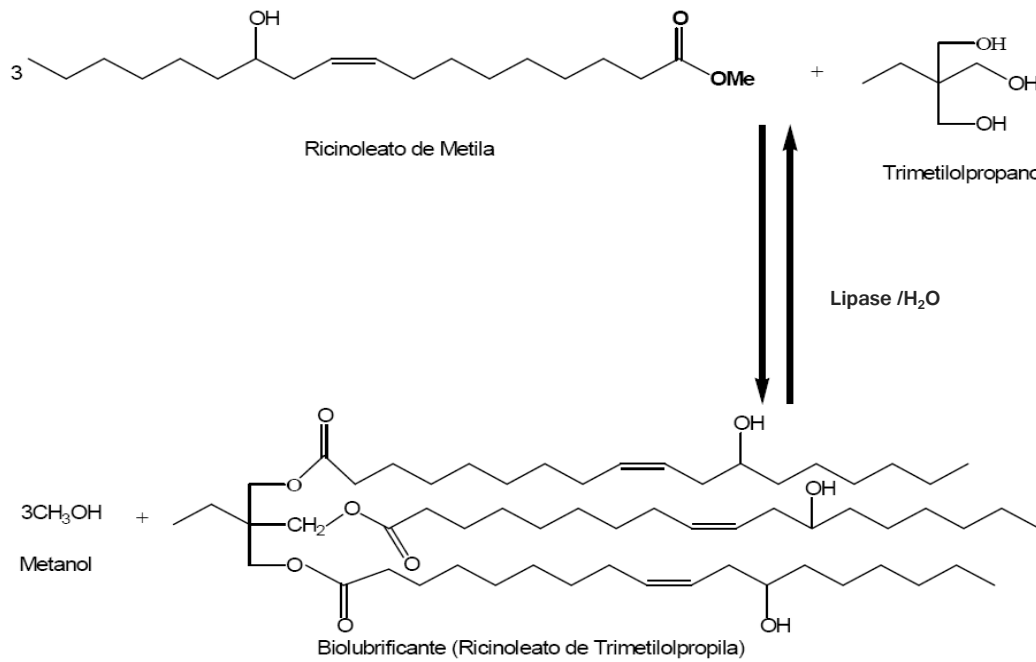


Figura 2. Reação de transesterificação enzimática para a obtenção do biolubrificante.

As melhores condições obtidas para a conversão de biodiesel foram as seguintes:

- ✓ Razão molar de biodiesel e TMP de 3,9:1
- ✓ Concentração da enzima de 4% em relação à massa dos reagentes
- ✓ Concentração de água de 1% em relação massa dos reagentes
- ✓ Temperatura de 40 °C

Com estas condições, obteve-se a seguinte cinética de conversão.

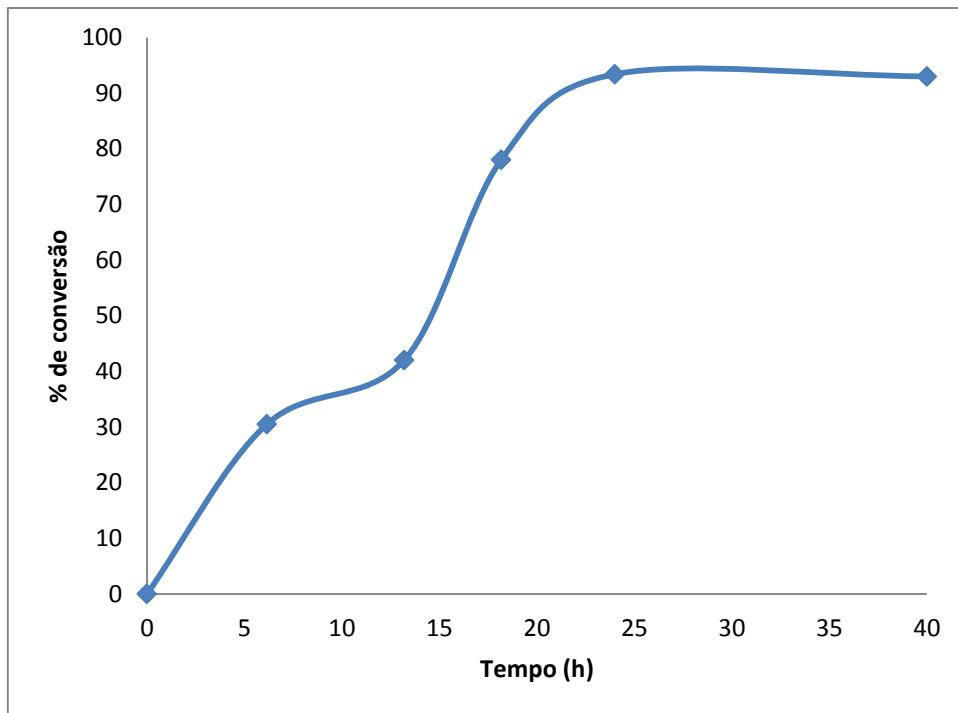


Figura 3. Cinética de conversão da transesterificação de biodiesel para produção de biolubrificante (dados de DA SILVA, 2012).

Em comparação com outros biolubrificantes (obtidos do biodiesel de soja e do biodiesel de pinhão manso), o biolubrificante obtido a partir de biodiesel de mamona mostrou ter um ponto de fluidez mais baixo (-39°C), o que seria uma vantagem para seu uso. Contudo, o índice de viscosidade aferido foi igual a 126, que seria menor em relação aos outros produtos (158 para biodiesel de pinhão manso e 163 para biodiesel de soja), porém ainda um valor considerado bastante alto segundo as classificações da Society of Automotive Engineers SAE, onde um valor de 110 já é considerado muito alto.

Na produção de biolubrificantes, tem se reportado trabalhos onde é comparado o uso de lipase *Candida antarctica* e ácido sulfúrico como catalisadores, sendo a qualidade do lubrificante melhor com o uso da enzima (ÅKERMAN *et al.*, 2011). Segundo DA SILVA, 2012, os resultados de estabilidade oxidativa foram melhorados quando foi usada uma enzima ao invés de um catalisador químico.

1.3. Lipases na transesterificação

O uso de enzimas nas reações químicas apresenta diversas vantagens sobre os catalisadores convencionais como a sua possibilidade de elevar as taxas de reação (10^8 a 10^{12} vezes), a alta seletividade, atuação em condições brandas de pressão, temperatura (30 °C a 70°C) e pH (4 a 9) (FOGLER, 1999). Apesar disso, as enzimas têm como desvantagens o alto custo, instabilidade, dificuldade na aquisição, e o fato de só atuar adequadamente em condições muito específicas de substrato e temperatura. Embora tenha esses inconvenientes, o uso destes catalisadores para a síntese de orgânicos é uma via atraente por também ser favorável ao meio ambiente (YÜCEL *et al.*, 2013)

Uma grande quantidade de enzimas está sendo produzida e vendida para vários propósitos atualmente. Segundo a pesquisa de mercado feita por FREEDONIA (2011), a demanda mundial por enzimas alcançaria US\$7,6 bilhões para 2015 com um crescimento anual de 6,3%. As enzimas que representariam a maior parte deste crescimento são as carbohidrases, as proteases e as lipases. As lipases são agora consideradas como o grupo de biocatalisadores mais importante por seu enorme potencial na síntese de orgânicos na indústria (ILLANES, 2008).

As lipases são enzimas classificadas como hidrolases pois têm a capacidade de hidrolisar as ligações dos ésteres nos triglicerídeos em diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerídeos e ácidos graxos. Estas reações são levadas a cabo com alta regioseletividade e/ou enantioseletividade. Dentre as vantagens das lipases está sua alta estabilidade em solventes orgânicos, o fato de não requerem a presença de cofatores, ampla especificidade do substrato e alta enantioseletividade (DE AZEREDO *et al.*, 2007)

Na natureza, as lipases podem ser encontradas nos organismos vivos. Nos eucariotas podem estar confinados dentro das organelas, ou podem ser encontrados nos espaços fora das células e agir no metabolismo, absorção e transporte de lipídeos. Em eucariotas menores e bactérias, as lipases podem ser produzidas intracelularmente ou secretadas para degradar lipídeos presentes no ambiente, e em alguns organismos patogênicos (*Candida albicans*, *Staphylococcus*, nas espécies de *Pseudomonas*, *Helicobacter pylori*) podem até agir como fatores de virulência. As enzimas provenientes de bactérias e fungos têm um grande potencial na indústria de biocatalisadores devido a sua facilidade de produção na fermentação, resistência e facilidade na recuperação. A maior parte das lipases de bactérias é obtida das

espécies de *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Alcaligenes*, *Acinetobacter*, *Bacillus* e *Chromobacterium*; e as lipases obtidas dos fungos são provenientes da *Candida*, *Humicola*, *Penicillium*, *Yarrowia*, *Mucor*, *Rhizopus* e *Aspergillus* (MACCABE & POLAINA, 2007).

As lipases têm massas molares que variam de 20 a 75 kDa. Elas apresentam domínios similares apesar das sequências de aminoácidos serem diferentes. Como todas as lipases são enzimas hidrolíticas, os domínios padrões mais comuns são chamados de α/β . Os domínios estão compostos por uma β -folha central que consiste em oito diferentes cadeias β conectadas por até seis α -hélices (ILLANES, 2008). O sítio ativo das lipases é coberto por uma estrutura α -hélice, denominada *tampa*, e está conformado por uma tríade catalítica composta por serina-histidina-aspartato/glutamato (DA SILVA, 2012).

As lipases podem também catalisar as reações de esterificação, interesterificação e transesterificação ao invés de hidrolisar os ésteres nos seus substratos. Isto pode ser conseguido mediante a mudança da polaridade ou da presença de água no meio. Assim, os substratos na reação podem ser ácidos carboxílicos, álcoois, aminas e ésteres. A atividade enzimática é incrementada com a presença de interfaces lipídeo-água dos substratos emulsificados ou em forma micelar. Este incremento é desencadeado pelo rearranjo estrutural da região do sítio ativo da lipase. Na ausência de interfaces lipídeo-água, o sítio ativo é coberto pelo que se convencionou denominar *tampa*. Após a *tampa* ser ligada à interface, ele se move, fazendo que a enzima que inicialmente estava em sua forma *fechada*, se reconfigura para a forma *aberta*. Desta maneira, a enzima é exposta à superfície hidrofóbica fazendo que os resíduos catalíticos estejam acessíveis ao substrato (Figura 4). Este fenômeno, chamado de *ativação interfacial*, não é aplicável para todas as lipases. Por exemplo, as lipases das *Pseudomonas aeruginosa*, *Burkholderia glumae* e *Candida antarctica* não apresentam a ativação interfacial apesar de ter a cobertura de tampas no sítio ativo (ILLANES, 2008).

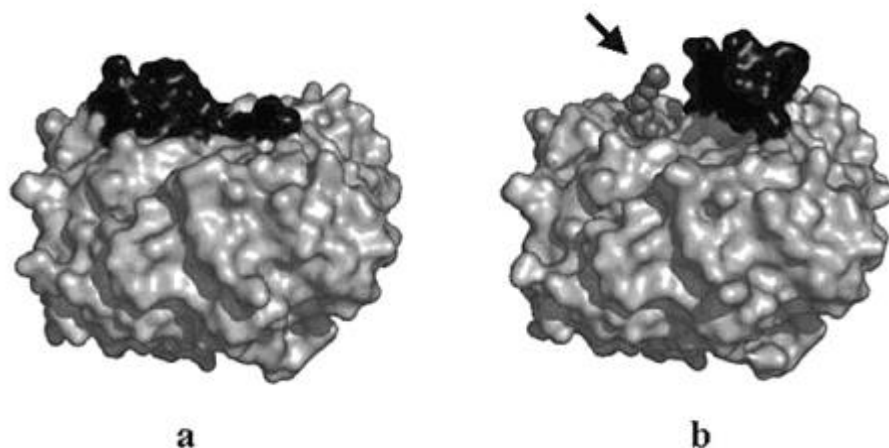


Figura 4. Lipase de *Candida rugosa* representada na conformação fechada (a) e aberta (b) com a tampa indicada em preto. Na conformação ativa (b), o sítio ativo da enzima é acessível aos substratos que estão representados mediante o inibidor (cinza escuro) e indicado pela seta (MACCABE & POLAINA, 2007)

Os campos de aplicação mais importantes comercialmente das lipases nas últimas três décadas, baseados nas reações de hidrolase, têm sido na indústria oleoquímica, na fabricação de detergentes e na indústria alimentícia. Além disso, a estereoseletividade e enantioespecificidade da lipase tem promovido um incremento no uso potencial na escala industrial, particularmente na indústria farmacêutica (DE AZEREDO *et al.*, 2007). O uso de lipases na produção de biodiesel tem sido uma alternativa aos catalisadores químicos, e à termocatálise. O biodiesel é produzido a partir de transesterificação de óleos vegetais tais como de soja, girassol, palma, algodão, mamona e gordura animal, entre outros. A transesterificação enzimática para a produção de biodiesel é levada a cabo entre um lipídeo e um álcool de cadeia curta para produzir um éster e glicerol. Esta reação requer um sistema reacional micro-aquoso para favorecer a transesterificação. Por isso, as lipases imobilizadas são empregadas em sistemas micro-aquosos livres de solvente (SANGEETHA *et al.*, 2011).

Na aplicação industrial, a especificidade da lipase é um fator muito importante. A lipase pode ser específica com relação à molécula ácida ou alcoólica do substrato. Baseado na sua especificidade, as lipases podem ser divididas em três grupos. As lipases não específicas, produzidas por *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Staphylococcus aureus*, *Chromobacterium viscosum* e *Pseudomonas sp.*, quebram as moléculas de acilglicerol na posição randômica, produzindo ácidos graxos livres, glicerol, monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos como intermediários. Os produtos

obtidos com este tipo de enzima são similares aos produzidos com catálise química, com a vantagem da aplicação de temperaturas menores obtendo uma menor termodegradação. Os outros dois grupos são as lipases 1,3 específicas, que liberam ácidos graxos das posições 1,3, e as lipases ácido graxos específicas que apresentam especificidade na hidrólise de ésteres, cujos ácidos graxos são de cadeia longa com duplas ligações no carbono 9 (DA SILVA, 2012).

O mecanismo que melhor descreve como age a lipase para a produção de biodiesel é o mecanismo denominado Ping-Pong Bi-Bi

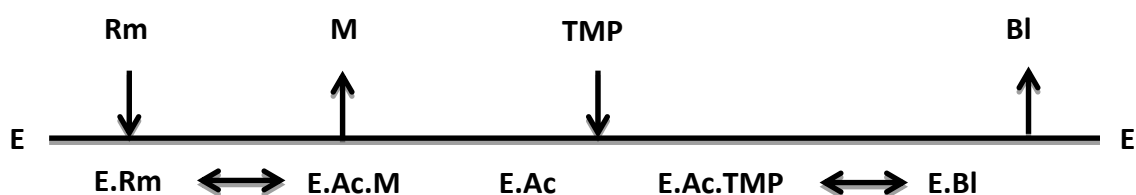


Figura 5. Ilustração do mecanismo de reação Ping-Pong Bi-Bi para a transesterificação de Ricinoleato de metila (Rm) e trimetilolpropano (TMP) para produzir biolubrificante (BI) e metanol (M). (Adaptado de BASRI *et al.*, 2013).

Na ilustração da Figura 5, o ricinoleato de metila (Rm) faz uma ligação com a lipase (E) formando o complexo do substrato-enzima (E.Rm). O ácido graxo do ricinoleato de metila forma um complexo de enzima-metanol acilado (E.Ac.M). O metanol é liberado como o primeiro produto. Em seguida, a enzima acilada (E.Ac) interage com o trimetilolpropano (TMP) para formar o complexo acilado da enzima-TMP (E.Ac.TMP). O biolubrificante (BI) seria produzido mediante uma esterificação formando o complexo enzima-éster (E.BI) para depois liberar o produto (BI) e regenerar a enzima (E) (BASRI *et al.*, 2013).

2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Neste capítulo serão apresentados alguns dos fundamentos dos processos de separação com membranas e suas formas de operação, tendo como principal enfoque a pervaporação e os reatores com membranas. Serão comentados alguns fenômenos típicos do transporte em membranas, como a polarização de concentração. Também serão discutidos alguns materiais das membranas utilizadas nos processos de pervaporação.

2.1. Fundamentos dos processos de separação com membranas

O uso de membranas nos processos de separação é um ramo na tecnologia que tem alcançado grande importância e uma variedade de aplicações em processos industriais nos últimos anos (BAKER, 2004).

Em geral, os processos de separação com membranas estão divididos em vários subgrupos, nos quais os fundamentos para a separação são diferenciados. O alvo no uso das membranas para a separação dos componentes é a seletividade a algum componente e a rejeição de outros. Em geral, os benefícios ao usar as membranas em processos de separação são:

- A separação pode ser conduzida continuamente;
- O consumo energético é geralmente inferior aos processos convencionais;
- Os processos com membranas podem ser facilmente combinadas com outros processos de separação;
- O processo pode ser conduzido sob condições brandas de operação;
- Fácil de escalonar;
- As propriedades das membranas são variáveis e podem ser ajustadas;
- Não se requer o uso de aditivos.

Contudo, os processos de separação com membranas também podem apresentar algumas desvantagens, de acordo com o tipo de aplicação:

- Polarização por concentração ou incrustação da membrana;
- A membrana pode ter baixo tempo de vida útil;
- Baixa seletividade ou fluxo;
- O fator de escalonamento é mais ou menos linear (MULDER, 1996).

Os processos de separação com membranas se caracterizam essencialmente pelo fato de que a corrente de alimentação se divide em duas correntes: concentrado e permeado (Figura 6) (MULDER, 1996)

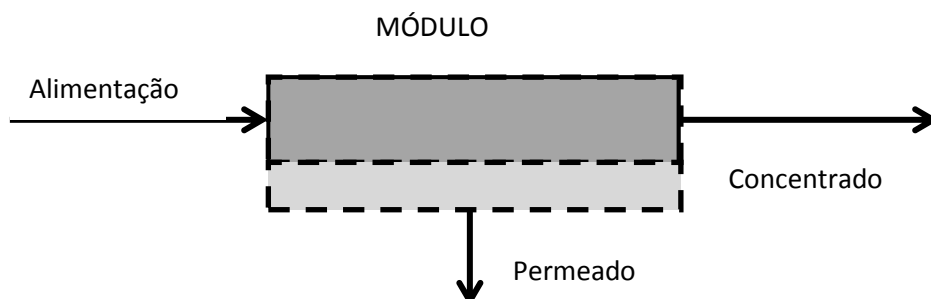


Figura 6. Representação esquemática de um processo de separação com membranas.

Quando o alvo do processo é a concentração, o concentrado será a corrente do produto, mas quando o alvo é a purificação, o produto pode estar tanto no concentrado como no permeado, dependendo das impurezas que se deseja remover (MULDER, 1996).

A partir de meados do século XVIII, os fenômenos de permeação eram observados e estudados, principalmente para investigar as propriedades das barreiras e o fenômeno em si, ao invés de se desenvolver membranas para aplicações técnicas e industriais (MULDER, 1996). Em 1907, Bechhold desenvolveu uma técnica para fazer membranas microporosas de nitrocelulose, mas foi nos anos 30 que Elford, Zsigmondy, Bachmann e Ferry melhoraram a técnica, que foi comercialmente disponibilizada. Nos anos seguintes, as membranas microporosas foram estendidas para outros polímeros como acetato de celulose. Estas membranas foram importantes para a produção de água potável no final da Segunda Guerra Mundial (BAKER, 2004). Na década de 50, os Estados Unidos investiram em pesquisas que tinham como objetivo principal a dessalinização de águas. As membranas homogêneas de acetato de celulose apresentavam alta retenção salina e a técnica de preparo de membranas foi aperfeiçoada, o que mais tarde se chamaria de técnica de inversão de fases por imersão-precipitação, levando ao aumento dos fluxos de permeado mantendo a retenção de sais. Esta técnica não só poderia ser aplicada a membranas de osmose inversa para a dessalinização, mas também para outros processos de separação com membranas. Na década de 80, as empresas Monsanto e GFT (hoje Sulzer) foram as

primeiras companhias a aplicar industrialmente as membranas para a separação de gases e líquidos, respectivamente (HABERT *et al.*, 2006).

Atualmente, os processos de separação com membranas são aplicados em uma grande variedade de indústrias e as pesquisas continuam a fim de se aperfeiçoar propriedades das membranas tais como permeabilidade, seletividade e resistência nos sistemas de permeação, além de se aprimorar as variáveis operacionais nos processos.

2.2. Classificação dos processos de separação por membranas

Os processos de separação com membranas podem ser classificados dependendo do tamanho da partícula do sistema, das fases envolvidas e da força motriz. A seguinte tabela mostra um resumo da classificação dos processos de separação com membranas.

Tabela 1- Classificação dos processos de separação por membranas (adaptado de HABERT *et al.*, 2006)

Processo	Força Motriz	Material Retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5-2 bar)	Partículas de $>0,01 \mu m$	Esterilização bacteriana, concentração de células, clarificação de vinhos.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1-7 bar)	Massa molar $>5000 Da$	Fracionamento e concentração de proteínas, recuperação de pigmentos e óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5-25 bar)	Moléculas de massa molar $500 < MM < 2000 Da$	Purificação de enzimas, recuperação de aminoácidos, tratamento de efluentes.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15-80 bar)	Todo material diluído ou suspenso no solvente.	Dessalinização de águas, concentração de sucos, tratamento de efluentes, produção de água ultrapura.
Diálise (D)	ΔC	Moléculas com massa molar $>5000 Da$	Hemodiálise (rim artificial)
Eletrodiálise (ED)	ΔV	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Concentração de soluções salinas, purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	Pressão Parcial $\Delta P_i \Rightarrow \Delta C_i$	Gás menos permeável de misturas de gases.	Recuperação de H_2 , separação de CO_2/CH_4 , fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão Parcial	Líquido menos permeável de mistura de líquidos.	Desidratação de álcool, remoção de hidrocarbonetos pesados.

2.3. Modos de operação

Basicamente, existem dois tipos de modos de operação nos processos de separação com membranas: a operação com escoamento frontal clássica e a operação em escoamento tangencial (Figura 7).

No modo de operação frontal, a alimentação completa passa pela membrana perpendicularmente a sua superfície. Assim, as partículas e outros componentes retidos são acumulados e depositados na superfície da membrana. Este modo de operação pode levar à formação de uma torta que provoca a queda de pressão e, portanto, a diminuição do fluxo de permeado (CRESPO & BÖDDEKER, 1994).

Na operação em escoamento tangencial, a alimentação se move paralelamente à superfície da membrana e somente uma porção desta corrente passa através da mesma. Desta maneira, a operação pode resultar na obtenção de fluxos maiores do que no modo de operação frontal pela contínua remoção do material retido. Além disso, podem ser usadas estratégias para a remoção contínua do material retido na superfície da membrana como a retrolavagem ou vibração ultrassônica (WANG *et al.*,2010).

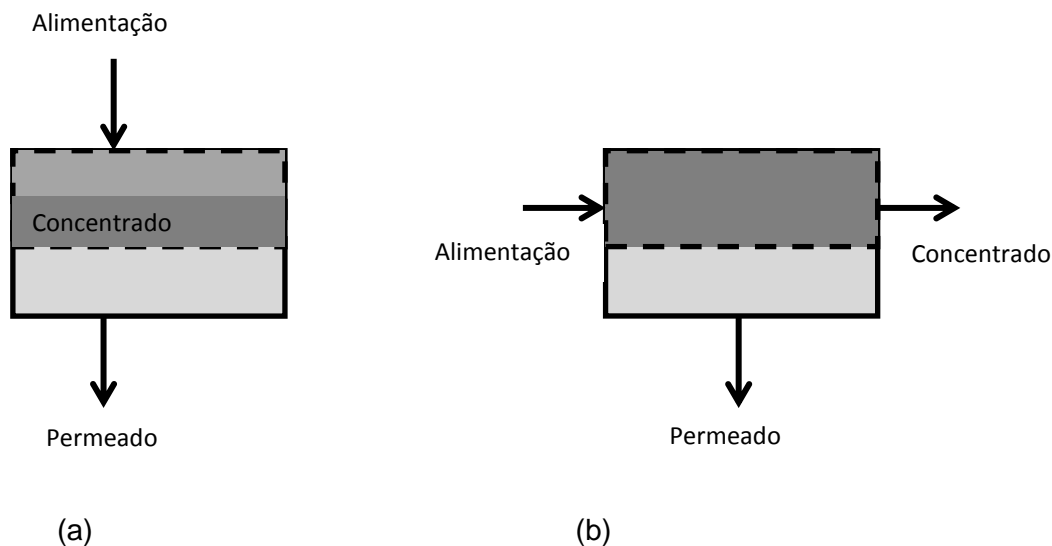


Figura 7. Modos de operação nos processos de separação com membranas. (a) Operação frontal ou clássica; (b) operação com escoamento tangencial.

2.4. Tipos de membranas

A membrana pode ser essencialmente definida como uma barreira que separa duas fases e seletivamente restringe total ou parcialmente o transporte de vários componentes químicos (PABBY *et al.*, 2008).

Em sua maioria, as membranas sintéticas são preparadas a partir de materiais poliméricos. Também existem de materiais inorgânicos que apresentam uma vida útil maior e facilidade de limpeza, apesar do seu maior custo em relação às membranas poliméricas.

As membranas podem ser classificadas principalmente em duas diferentes morfologias: densas e porosas. Elas também podem ser classificadas como membranas isotrópicas ou anisotrópicas (MULDER, 1996). Na Figura 8 são apresentados os diferentes tipos de membranas.

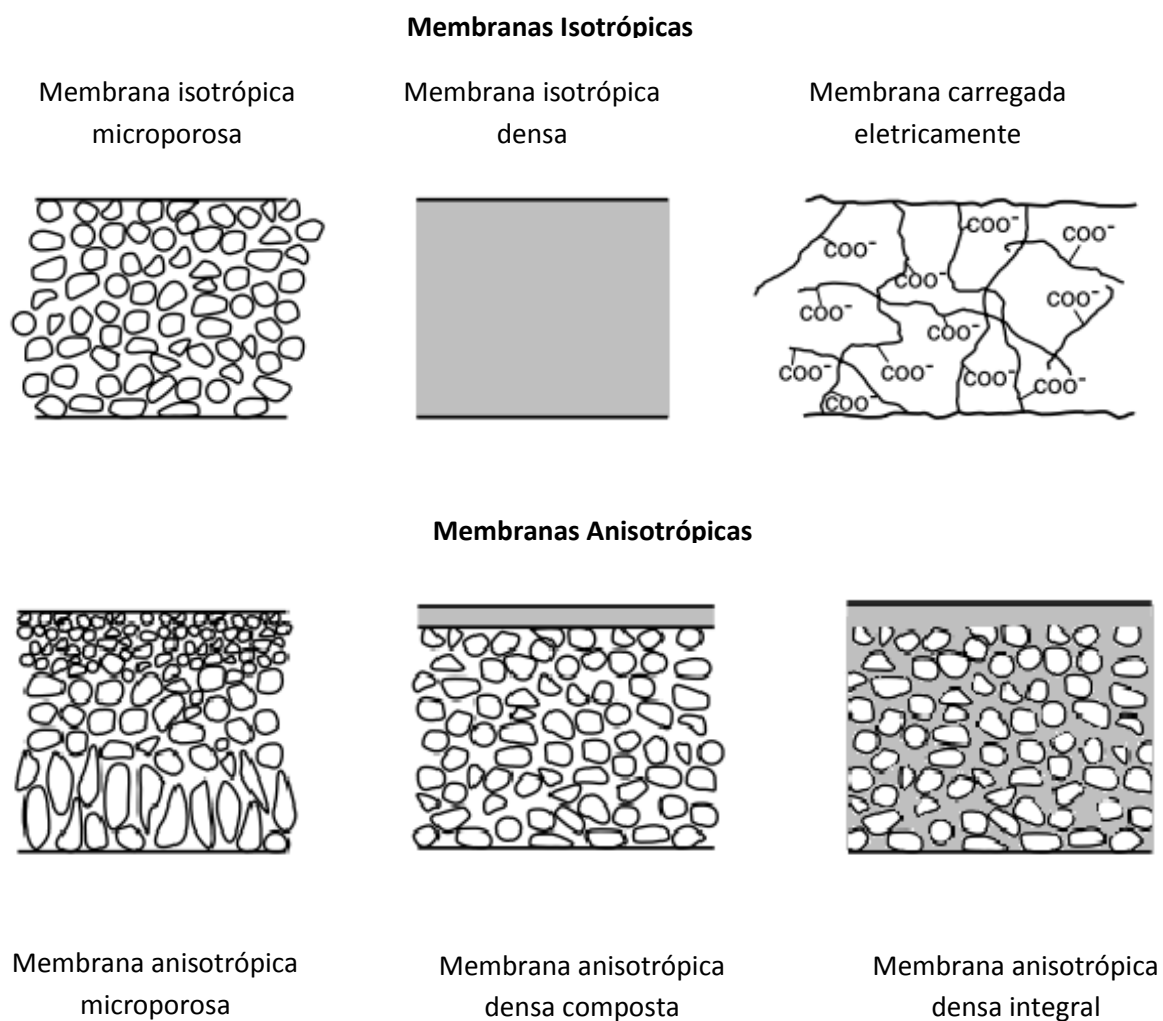


Figura 8. Ilustração dos principais tipos de membranas (adaptado de BAKER, 2004).

A membrana isotrópica microporosa apresenta estrutura similar a de um filtro convencional. Apresenta uma estrutura com poros interconectados e distribuídos aleatoriamente. A diferença destes poros para os de um filtro convencional é o tamanho, que oscila em uma faixa de 0,01 a 10 μm de diâmetro, rejeitando então todas as partículas maiores do que este tamanho e deixando passar as partículas menores do que o tamanho do poro (BAKER, 2004).

A membrana isotrópica densa consiste em um filme com ausência de poros, onde os componentes são transportados por difusão pela força motriz gerada pelo gradiente de potencial químico. A separação dos componentes é dada pelo mecanismo de sorção e difusão, no qual a interação das espécies permeantes com o material da membrana é determinante.

As membranas carregadas eletricamente podem ser tanto densas como microporosas, com as superfícies contendo íons carregados positiva ou negativamente. Dependendo da carga, a membrana será seletiva ao componente com a carga oposta e rejeitará o componente com a mesma carga (BAKER, 2004).

Como o fluxo permeado é inversamente proporcional à espessura da membrana, é desejável usar membranas com a menor espessura possível. As membranas isotrópicas são normalmente preparadas obtendo uma espessura que não permite um fluxo conveniente nos processos. Por outro lado, a fabricação de membranas mais finas leva como consequência à baixa resistência mecânica. Como solução a estas dificuldades, foram desenvolvidas membranas anisotrópicas, que consistem em uma superfície extremamente fina suportada em outra estrutura microporosa mais grossa, conferindo maior resistência mecânica à superfície fina e aumentando o transporte dos componentes (HABERT *et al.*, 2006).

2.5. Módulos de membranas

Diferentes módulos de membranas foram criados nas últimas décadas para melhorar dois fatores: a capacidade de produzir fluxos altos em grande escala e o tamanho destes módulos, aumentando a densidade de empacotamento, ou seja, promovendo alta área superficial por unidade de volume, e um menor custo (BAKER, 2004). Basicamente, existem dois tipos de geometrias para as membranas: membranas planas e cilíndricas.

As membranas planas são acomodadas em módulos em espiral e em módulos tipo placa-quadro enquanto as membranas cilíndricas são usadas em módulos como fibras ocas e tubulares (MATSUURA, 1993; MULDER, 1996)

A membrana em módulo de placa-quadro (Figura 9) foi proposta inicialmente por Stern. Neste módulo, a membrana, o espaçador da alimentação e o espaçador do produto são dispostos em camadas entre duas placas. Comparado com outras alternativas, este módulo é caro e propenso a ter vazamentos. Este módulo pode ser usado em sistemas de eletrodialise, pervaporação e eventualmente em osmose inversa e ultrafiltração, quando o sistema é propenso a incrustações (BAKER, 2004).

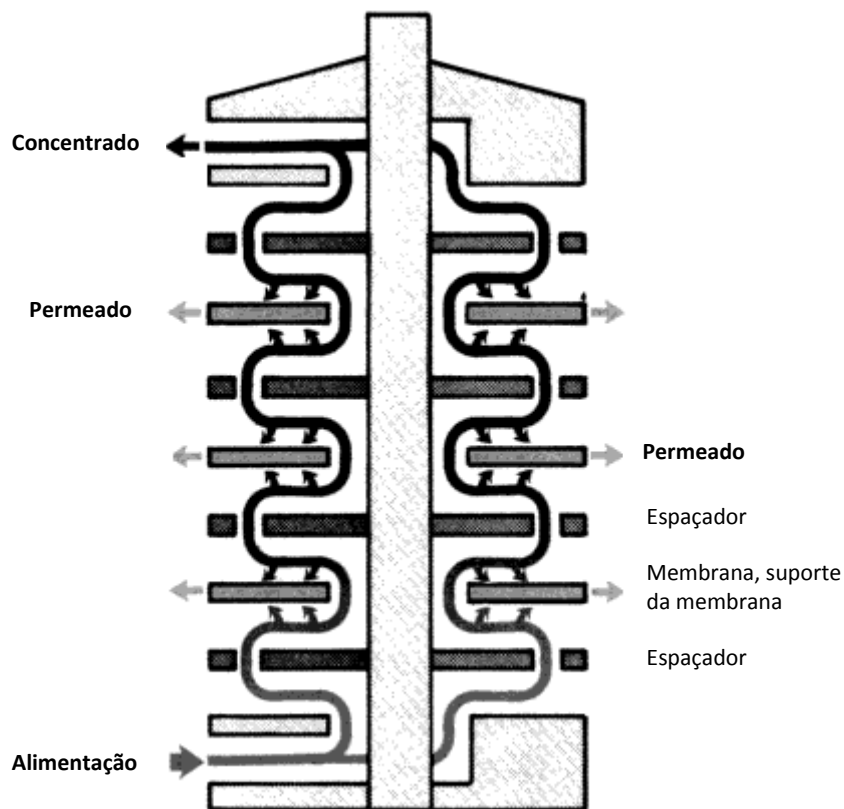


Figura 9. Ilustração do funcionamento do módulo placa-quadro (adaptado de MATSUURA, 1993).

No caso do módulo em espiral (Figura 10), a membrana se encontra entre dois espaçadores. Um dos espaçadores funciona como coletor do permeado, enquanto o outro deixa escoar a alimentação. A membrana, junto com os espaçadores, é enrolada em torno de um duto perfurado, onde o permeado escoar. O custo de fabricação é baixo com uma relação área/volume entre $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Este tipo de

módulo é usado frequentemente nos processos de Osmose Inversa, Permeação de Gases e Pervaporação (HABERT *et al.*, 2006).

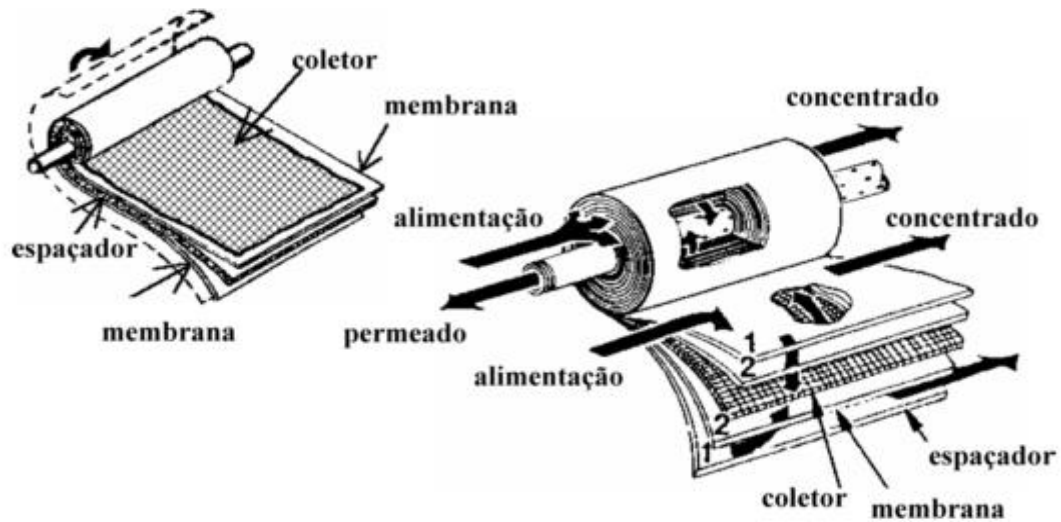


Figura 10. Módulo com membrana em espiral (HABERT *et al.*, 2006).

Nas membranas na forma de fibras ocas (Figura 11) (diâmetros entre 0,5 mm-5 mm), a alimentação pode escoar tanto do lado de dentro da fibra (quando a alimentação não ultrapassa 150 psig) como no lado de fora (quando a alimentação pode chegar a 1000 psig) (BAKER, 2004; MATSUURA, 1993).

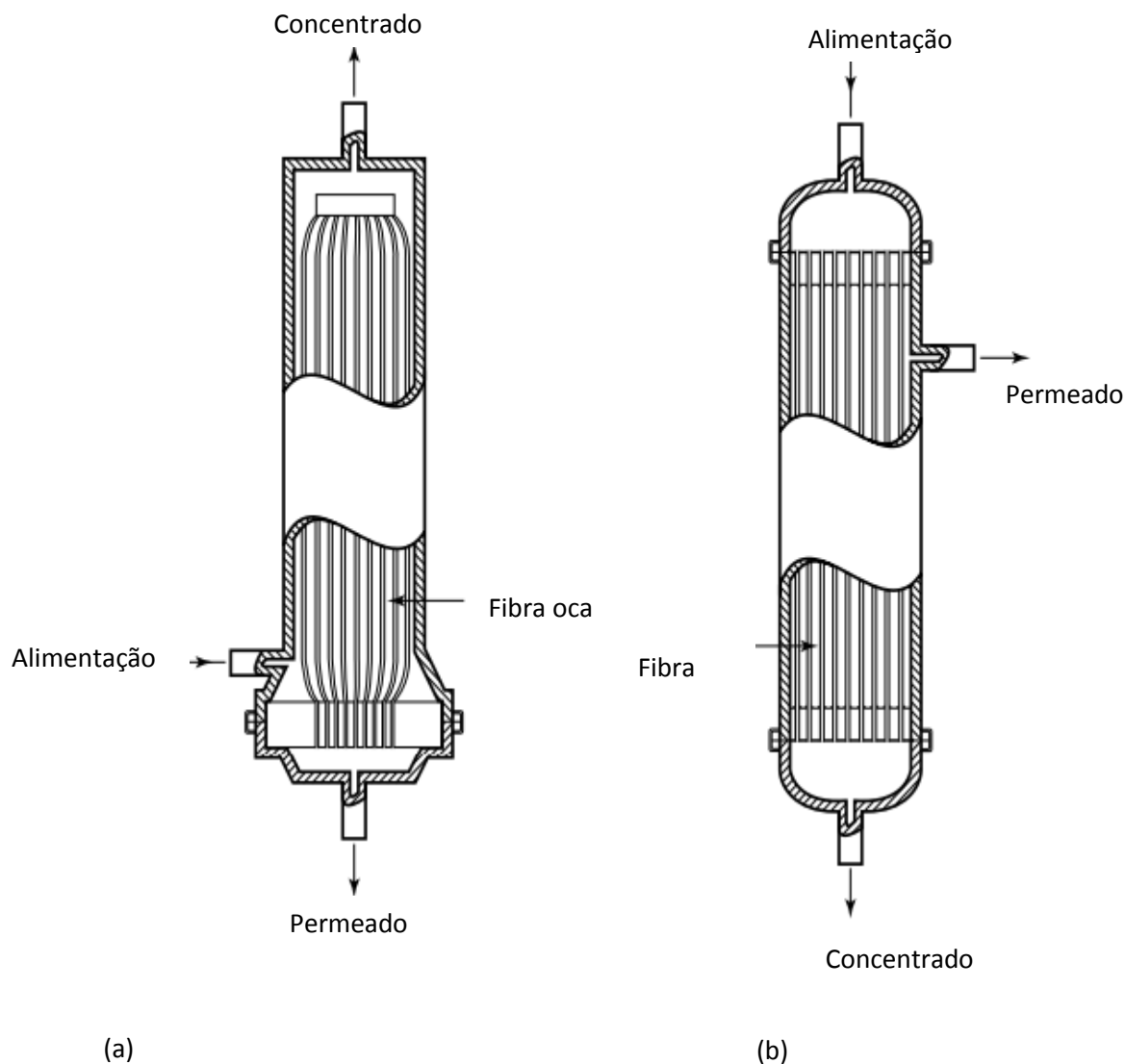


Figura 11. Ilustração de dois tipos de módulo de fibra oca. (a) Alimentação do lado da carcaça. (b) Alimentação dentro da fibra (adaptado de BAKER, 2004).

A principal vantagem do sistema de fibras ocas é sua alta relação de área/volume, alcançando valores de $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para as fibras ocas e $1.200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para capilares. As membranas capilares são usadas em processos de ultrafiltração e pervaporação, enquanto as fibras ocas são utilizadas para processos de Diálise, Osmose Inversa e Permeação de Gases. Como desvantagem deste módulo, tem-se a falta de controle sobre a transferência de massa nas fibras ou capilares devido a seu diâmetro reduzido (HABERT *et al.*, 2006).

Módulos com membranas na forma tubular são geralmente usados para aplicações de ultrafiltração. As membranas que se apresentam em forma de tubos, são unidas dentro de um único tubo com maior diâmetro. O permeado é removido de cada tubo e

enviado para um coletor. De todos os módulos, este é que apresenta menor relação área/volume com um valor de $30 \text{ m}^2/\text{m}^3$ aproximadamente, mais propícia para alimentações contendo sólidos suspensos ou solutos macromoleculares.

2.6. Pervaporação

A pervaporação começou a ser reportada ainda no século XVIII, mas foi a partir de 1950 que foi estudada Binning e seus colaboradores para a separação de misturas orgânicas, apesar dos fluxos muito baixos e da pequena escala de laboratório. Apenas a partir da década de 70 foram desenvolvidas membranas com melhores propriedades, mas a sua comercialização só foi efetivada nos anos 80, para a desidratação industrial de etanol (HABERT *et al.*, 2006). Em 1988 foi inaugurada a primeira planta piloto de pervaporação para a separação de uma mistura orgânico/orgânico: um sistema de metanol e metil-terc-butil éter (MTBE) com membranas de acetato de celulose (BAKER, 2004).

A pervaporação é um processo com membranas que separa os componentes de uma mistura líquida. A membrana usada é densa, ou seja, sem poros, e o transporte dos componentes obedece o modelo de sorção e difusão. Este mecanismo de transporte consiste em três etapas

1. Sorção dos componentes da mistura líquida na membrana. Esta sorção determina a concentração de cada componente ao longo da membrana.
2. Difusão dos componentes através da membrana.
3. Finalmente, a dessorção, que ocorre no outro lado da membrana, na forma de vapor.

A força motriz para este processo é o gradiente de potencial químico a partir da diferença de pressão parcial, que é mantida geralmente pela aplicação de vácuo no outro lado da membrana ou mediante o escoamento de um gás de arraste (BAKER, 2004). Na pervaporação, a mistura líquida entra em contato com a superfície da membrana e se difunde através da mesma, passando ao estado vapor no outro lado. Portanto, o calor latente de vaporização deve ser fornecido apenas aos componentes que permeiam através da membrana. Ao aplicar o processo de pervaporação a uma mistura, o consumo energético e, portanto, os custos operacionais são reduzidos em comparação aos processos convencionais, como a destilação ou absorção (HABERT *et al.*, 2006). Como os fluxos de permeado no processo de pervaporação são

relativamente baixos, é mais adequado aplicar este processo em sistemas onde o teor do componente a ser separado é pequeno.

A permeação dos componentes na pervaporação pode ser descrita pela seguinte equação:

$$J_i = \frac{P_i^G}{l} (p_{i0} - p_{i\ell}) \quad (1)$$

Onde J_i é o fluxo de permeado, l é a espessura da membrana, P_i^G é o coeficiente de permeabilidade do gás e $(p_{i0} - p_{i\ell})$ é a força motriz, que é dada pela diferença entre as pressões parciais do componente em cada lado da membrana.

Outro parâmetro que determina o desempenho da pervaporação é o fator de separação α , definido como a razão entre dois componentes no lado do permeado dividida pela razão destes componentes na alimentação. O fator de separação α pode ser expresso das seguintes formas:

$$\alpha = \frac{c_{i\ell}/c_{j\ell}}{c_{i0}/c_{j0}} = \frac{n_{i\ell}/n_{j\ell}}{n_{i0}/n_{j0}} = \frac{p_{i\ell}/p_{j\ell}}{p_{i0}/p_{j0}} \quad (2)$$

Onde c_i e c_j são as concentrações, n_i e n_j são as frações molares e p_i e p_j são as pressões de vapor dos componentes i e j . Ao mesmo tempo, o fator de separação α_{pervap} pode ser expresso pelo produto de duas contribuições do processo:

$$\alpha = \beta_{\text{evap}} * \beta_{\text{mem}} \quad (3)$$

Estas contribuições fazem parte das propriedades intrínsecas de permeação da membrana, da composição e temperatura da mistura líquida de alimentação, e da pressão do permeado da membrana. As contribuições podem ser melhor entendidas com uma representação conceitual dividindo o processo em duas etapas:

1. Evaporação da mistura líquida ao estado de vapor saturado em contato com a membrana.
2. Difusão do vapor saturado através da membrana ao lado do permeado.

No processo pervaporativo, o vapor saturado em equilíbrio com a mistura líquida não entra em contato direto com a membrana. Apesar disso, esta representação pode ser feita por ser termodinamicamente equivalente ao processo real de pervaporação. Na etapa 1, esta evaporação produz uma separação relacionada à diferença de

volatilidades dos componentes na alimentação. Este fator de separação pode ser definido como β_{evap} , e está definido da seguinte forma:

$$\beta_{evap} = \frac{p_{io}/p_{jo}}{n_{io}/n_{jo}} \quad (4)$$

A segunda etapa do processo é a permeação dos componentes i e j através da membrana. Como foi mencionado anteriormente, a diferença de pressões de vapor dos componentes na alimentação e a sua pressão parcial no permeado é diretamente relacionada à força motriz para a permeação. O fator de separação nesta etapa é expresso por β_{mem} , e pode ser definido como (Baker, 2004):

$$\beta_{mem} = \frac{p_{i\ell}/p_{j\ell}}{p_{io}/p_{jo}} \quad (5)$$

A Figura 12 (a) mostra a comparação entre o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária e as possibilidades oferecidas usando uma membrana no processo de pervaporação. Considerando que o componente 1 é o mais volátil, pode ser observada a contribuição do processo de pervaporação a uma evaporação simples. Estando a mistura em fase líquida em equilíbrio com a fase vapor e a temperatura constante, a inclusão da membrana seletiva faz que a composição na fase vapor se desloque à direita, ou seja, quando $\beta_{1,2} > 1$. Caso a membrana não seja seletiva ao componente 1, mas sim ao componente 2, a composição será deslocada esquerda $\beta_{1,2} < 1$. Caso a membrana não apresente nenhuma seletividade, a composição do permeado será do equilíbrio líquido-vapor. No gráfico (b) da mesma figura, que apresenta uma comparação das concentrações obtidas pela curva de equilíbrio líquido-vapor e pela curva de pseudo-equilíbrio do processo de pervaporação, a concentração do componente mais volátil aumenta na fase vapor quando este componente é o mais permeável ($\alpha_{1,2} > 1$). Por outro lado, quando a membrana é seletiva ao componente menos volátil se obtém o comportamento oposto, ilustrado em $\alpha_{1,2} < 1$ (HABERT *et al.*, 2006).

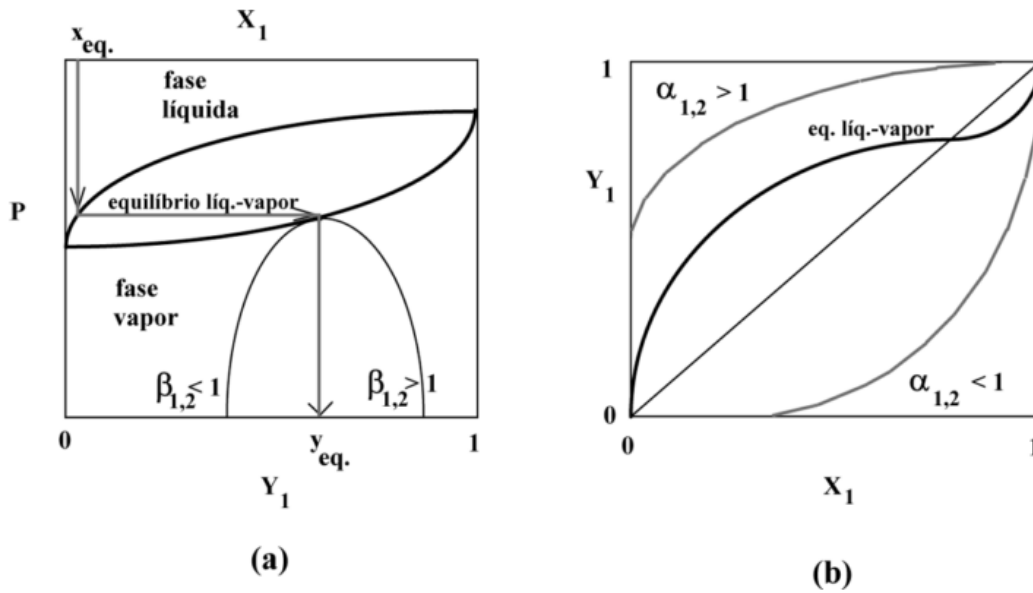


Figura 12. Possibilidades oferecidas no processo de pervaporação (HABERT *et al.*, 2006).

Atualmente a pervaporação é usada principalmente para três diferentes tipos de separação. A primeira é a desidratação de componentes orgânicos, a segunda é a remoção de orgânicos de fases aquosas e a última é a separação orgânico/orgânico (PABBY *et al.*, 2008).

2.7. Polarização de concentração

Um decréscimo de fluxo permeado com o tempo caracteriza o transporte em vários processos com membranas. Existem vários fatores que podem levar a esta queda, sendo o fenômeno de polarização de concentração um dos mais importantes (NOBLE & STERN, 1995).

Como os componentes permeiam a diferentes taxas, são gerados gradientes de concentrações nos fluidos em ambos os lados da membrana. Este fenômeno é o que é chamado de polarização por concentração (BAKER, 2004). Este fenômeno deriva do acúmulo dos componentes imediatamente na superfície da membrana, desenvolvendo uma camada estagnada (MATSUURA, 1993). Esta camada de soluto próxima à membrana atua como uma resistência difusiva (CRESPO & BÖDDEKER, 1994).

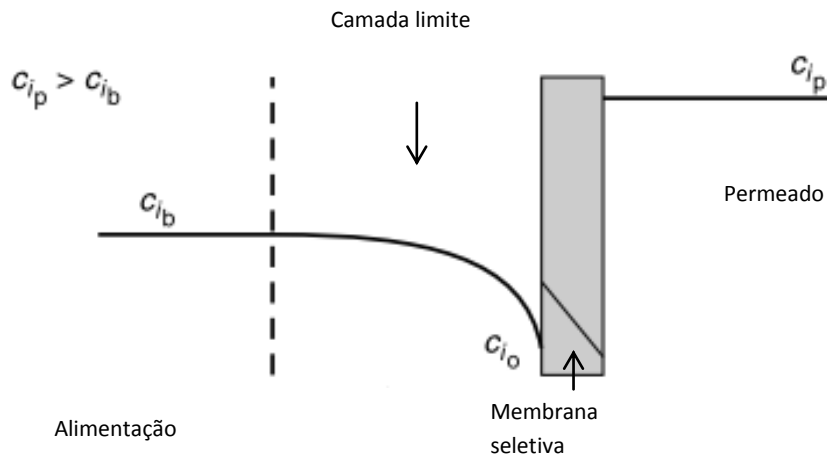


Figura 13. Ilustração do perfil de concentração na camada limite que causa a polarização por concentração no caso da pervaporação (adaptação de BAKER, 2004).

No caso da pervaporação, esta polarização de concentração reduz a diferença de concentração dos componentes permeantes através da membrana e, desse modo, diminui o fluxo de permeado e a seletividade (BAKER, 2004).

O módulo de polarização de concentração está expresso com a relação de c_m/c_b , onde c_m é a concentração do componente na superfície da membrana e c_b é a concentração no seio da alimentação.

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{int} + (1 - R_{int})\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (6)$$

Onde R_{int} corresponde à retenção intrínseca:

$$R_{int} = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad (7)$$

Sendo c_p a concentração do componente no permeado.

Tendo a relação do módulo de polarização de concentração, se deduz que ele é incrementado quando a concentração na superfície da membrana é elevada. Isso pode ser conseguido com o aumento do fluxo J e também com o aumento do coeficiente de transferência de massa k . O coeficiente de transferência de massa depende altamente da hidrodinâmica do sistema e, portanto, pode ser estudado e otimizado (NOBLE & STERN, 1995).

2.8. Materiais para a separação de orgânicos por pervaporação

A escolha de uma membrana de pervaporação depende fortemente do componente a separar. A afinidade do material da membrana com o componente de interesse é extremamente importante na hora de decidir.

O polímero que constitui a membrana pode ser do tipo elastomérico ou vítreo. Esta classificação está determinada pela temperatura de transição vítrea T_g do polímero. Nesta temperatura, as propriedades físicas e químicas do polímero sofrem mudanças drásticas (MULDER, 1996), sendo que abaixo da temperatura de transição vítrea, o polímero pode estar considerado em um estado rígido, com limitações na mobilidade das cadeias. A mobilidade segmental dos polímeros pode ser controlada com a reticulação das mesmas, que permite a obtenção de um polímero mais rígido. Geralmente, são conseguidos melhores fluxos quando o material é um elastômero, devido a sua alta mobilidade segmental facilitando a passagem das moléculas através da membrana. Por sua vez, estas propriedades na mobilidade fazem que o polímero permita a passagem de outros componentes indesejados, diminuindo a seletividade da membrana.

O material da membrana também pode estar classificado segundo a sua afinidade. As membranas hidrofílicas são usadas especialmente para a desidratação de solventes orgânicos. Graças a seu caráter, elas favorecem a extração de água. Os materiais organofílicos permitem o tratamento de efluentes aquosos ou gasosos para a remoção de espécies orgânicas.

Um dos sistemas bastante pesquisado na literatura como modelo para a separação orgânico/orgânico por pervaporação é a mistura Metanol/Metil-terc-butil éter (MTBE), sendo o MTBE de grande importância devido a sua aplicação como aditivo para o melhoramento da octanagem de gasolina (ZERESHKI et al., 2011). O uso de membranas seletivas ao metanol foi iniciado pela Separex (EUA), na separação por pervaporação de metanol em uma mistura com MTBE, para a qual foi usada uma membrana de acetato de celulose. Esta membrana mostrava bons resultados com uma concentração de metanol abaixo de 6% ; em concentrações maiores, a membrana sofria de plastificação (BAKER, 2004).

Outras misturas estudadas na pervaporação de sistemas orgânicos são as separações de etanol/ETBE e benzeno/ciclohexano.

Os fabricantes de membranas para pervaporação em escala industrial não são tão numerosos quanto os de outros processos. A seguir, algumas membranas usadas em pervaporação são comentadas.

2.8.1. Membranas de Poli(vinil álcool) (PVA)

As membranas de PVA têm propriedades hidrofílicas, sendo que, além da água, elas têm maior afinidade em geral, a compostos polares. Comumente são usadas membranas de PVA reticulado como o caso de FIGUEIREDO *et al* (2010), quem usou uma membrana comercial denominada Pervap 1000 do fabricante Sulzer para a remoção de água de uma reação de esterificação, a fim de deslocar o equilíbrio da reação. ORTIZ *et al.* (2006) também usou uma variação de uma membrana de PVA, que comercialmente é conhecida como Pervap 2255. Esta membrana está suportada por uma camada porosa de poliacrilonitrila. Realizaram testes de pervaporação para remover metanol de uma mistura de MTBE e obtiveram fluxo permeado de 0,97 Kg/m²h e fator de separação igual a 6,4 quando a concentração de metanol era de 2% na alimentação.

2.8.2. Membranas de Silicalite

Têm-se reportado trabalhos que usam membranas inorgânicas como a Silicalite TM, que tem estrutura similar as dos sólidos classificados como zeólitas, como o que foi feito por SANO *et al.* (1995). Esta membrana foi usada em um sistema de metanol e (MTBE) e encontrou-se que o uso desta membrana foi mais seletivo ao metanol do que um processo convencional de destilação. O fluxo de permeado foi de 0,12 Kg/m²h para uma temperatura de 40°C.

As membranas inorgânicas apresentam como vantagens as altas estabilidades térmica e química, assim como seu potencial de peneira molecular (SANO *et al.*, 1995). Contudo, as membranas poliméricas são as mais usadas industrialmente.

2.8.3. Membranas de Poliuretano (PU)

Membranas de PU são consideradas membranas organofílicas. Por ser uma família de polímeros bastante versátil, as poliuretanas têm sido exploradas em muitas

investigações, inclusive em trabalhos realizados no laboratório de PSM da COPPE. Mais recentemente, pode se dar como ilustração de seu potencial os resultados obtidos por WEIBEL *et al.*(2007) e por LUE *et al.*(2010). Os primeiros autores obtiveram bons resultados de seletividade e fluxo após um tratamento por plasma da membrana para a separação de metanol e MTBE, tendo seletividades de até 29 com fluxos de permeado de até 50 Kg $\mu\text{m}^2\text{h}$. Entretanto LUE *et al.* (2010) utilizaram uma mistura de PU e PDMS em misturas de tolueno e metanol, sendo que a membrana foi mais seletiva ao tolueno com seletividades de 3,66 e fluxos de permeado de 113,14 Kg $\mu\text{m}^2\text{h}$ usando uma espessura de 213 μm .

2.8.4. Membranas de Silicone (PDMS)

As membranas de silicone são também consideradas organofílicas. As membranas de PDMS reticuladas foram testadas em misturas de metanol/água e etanol/água por MOHAMMADI *et al.*(2005). Com esta membrana, foram obtidos fluxos do permeado de até 0,37 Kg/m²h e de 0,90 Kg/m²h, respectivamente para o metanol e etanol a 30°C, com concentração na alimentação de 3%. Foram conseguidos também fatores de separação de até 8 para o metanol e de 3 para o etanol.

Em sistemas onde se deseja remover os componentes orgânicos voláteis, a membrana de silicone é aplicável devido a sua característica hidrofóbica. Componentes como acetona, tolueno, benzeno, componentes clorados tem sido estudados com membranas de PDMS. Em todos os casos foram conseguidas seletividades altíssimas acima de 1000, com exceção da acetona que registrou um fator de separação de 55. Os fluxos de permeado foram menores que 50 g/m²h, que apesar de serem valores pequenos, são justificáveis na medida em que as concentrações dos orgânicos variavam entre 250 a 1000 ppm (PENG *et al.*,2003).

As membranas de silicone também são amplamente estudados nos acoplamentos da fermentação e pervaporação. É sabido que quando se atinge certa concentração de produto durante a fermentação, os microorganismos podem ser inibidos. Como alternativa além da obtenção de etanol purificado, é aplicada a pervaporação para a remoção contínua do produto e manter a ação dos microorganismos. WU *et al.*(2005) estudou o acoplamento de uma fermentação e pervaporação usando uma membrana de PDMS para a remoção contínua de etanol durante uma fermentação. Ele obteve

em média um fluxo de permeado de 427 g/m²h e uma seletividade de 7,5 para um caldo da fermentação com uma concentração 38 g/L de etanol.

MANDAL & PANGARKAR (2002) estudaram o comportamento de misturas orgânicas de metanol/benzeno e metanol/tolueno na pervaporação com membranas de PDMS. Eles reportaram que o polímero permeava preferencialmente o composto aromático nos dois casos, obtendo fluxos de até 2,0 kg/m²h e seletividade de 12 quando a concentração deste composto era igual a 10% na alimentação. As membranas de silicone também foram propostas nos processos de hidrodessulfurização de naftas. No estudo feito por QI *et al.* (2006) foi obtido um fluxo de permeado de 1,65 kg/m²h com um fator de enriquecimento de 3,9 usando uma membrana de PDMS a uma mistura de tiofeno e diferentes alcanos a 30°C. Apesar de todos os componentes serem orgânicos, a seletividade é explicada pelo tamanho molecular.

Algumas das membranas comerciais produzidas em escala industrial de PDMS que se encontram no mercado são a PERVAP 1060 e PERVAP 1070 (Sulzer Ltd.). A primeira corresponde a PDMS reticulado suportado em uma camada porosa de Poliacrilonitrila (PAN). O PERVAP 1070 é uma combinação do PDMS reticulado e misturado com silicalite sobre suporte de PAN. Estas membranas são recomendadas para aplicações nas quais as espécies orgânicas são altamente solúveis em água (JONQUIÈRES *et al.*, 2002).

2.8.5. Membranas de outros polímeros

Membranas de poli(3-hidroxiбутирато) (PHB) foram usadas por VILLEGAS *et al.* (2011) as quais mostraram uma boa seletividade ao metanol em uma mistura com MTBE e altos fluxos de permeado.

CHEN & MARTIN (1995) fabricaram uma membrana assimétrica composta de poliestireno sulfonado suportado em alumina para ser testada em uma solução azeotrópica de MTBE e metanol. Eles obtiveram fatores de separação extremamente altos, com valores entre 25 000 e 35 000, com fluxos de 23 g/m²h.

2.9. Reatores com membranas

Apesar da bem sucedida engenharia das reações químicas, ainda existem problemas que não foram resolvidos de forma satisfatória. Um dos problemas reside no fato de que, durante a síntese de certo componente alvo, geralmente outros componentes são gerados ou outras reações sequenciais ocorrem, reduzindo o rendimento da reação. Os produtos secundários formados precisam ser removidos, o que pode ser uma tarefa difícil e de alto custo. Assim, existe um interesse considerável no desenvolvimento de tecnologias que permitam o incremento da seletividade e do rendimento na produção dos componentes desejados (SEIDEL-MORGENSTERN, 2010).

É bem sabido que tanto a taxa de reação como a conversão no equilíbrio de uma reação química dependem de temperatura, pressão e composição dos reagentes (SMITH *et al.*, 1997). Portanto, em uma reação reversível, existem várias formas de se aumentar o rendimento. Segundo o princípio de Le Chatelier, quando uma modificação externa é aplicada a um sistema em equilíbrio, como alteração em concentrações, temperatura, volume ou pressões parciais, o equilíbrio do sistema será deslocado de forma a anular a modificação e um novo equilíbrio será estabelecido.

Para superar as limitações no equilíbrio de reações reversíveis, tem-se sugerido e desenvolvido novos conceitos em reatores. Um dos conceitos mais sucedidos nesta área é a destilação reativa, que está baseada na separação de certos produtos dos outros diretamente no reator mediante a destilação, podendo ser eliminada a reação reversa (SEIDEL-MORGENSTERN, 2010). Um processo com membranas concorrente com a destilação reativa como a aplicação da pervaporação na mistura reacional, traz ainda como benefício a diminuição do consumo energético, já que a energia requerida é voltada para remover preferencialmente apenas um dos componentes, e não para mudança de fase de toda a mistura (RATHOD *et al.*, 2013).

Apenas no início dos anos 80 a tecnologia das membranas atingiu o grau de desenvolvimento requerido para que grupos industriais começassem a considerar o uso de membranas para o controle dos produtos nas reações químicas (BAKER, 2004).

Atualmente, existem vários conceitos de aplicação dos reatores com membranas segundo as ilustrações apresentadas na Figura 14.

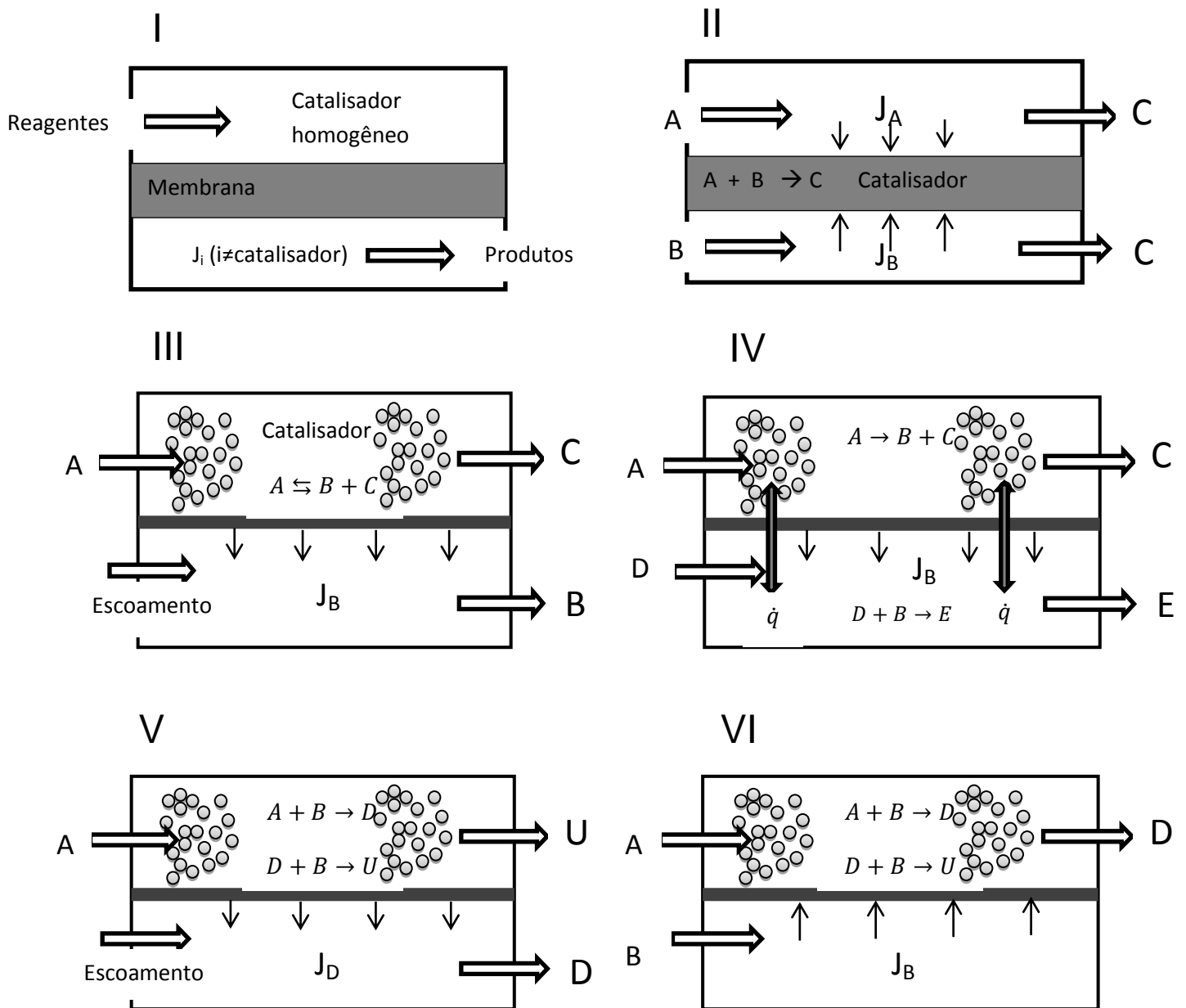


Figura 14. Ilustração de seis conceitos de reatores de membranas. I) Retenção do catalisador. II) A membrana como “contactor”. III) A membrana como “extrator” (deslocamento do equilíbrio). IV) Acoplamento de reações. V) Membrana como “extrator” (remoção de intermediários). VI) Distribuidor (dosagem de reagentes).

- Conceito I: A membrana é utilizada para a retenção do catalisador homogêneo dissolvido na mistura reacional. Assim, é permitida a operação contínua sem a necessidade de separar e reciclar o catalisador (BAKER, 2004).

- Conceito II: O princípio do reator de membranas está baseado na aplicação da membrana como “contactor”. Os reagentes são alimentados no reator em diferentes lados da membrana. Este princípio é usado especialmente para sistemas reacionais gás/liquido com catalisadores heterogêneos (BAKER, 2004).
- Conceito III: A membrana como extrator é um princípio amplamente usado. Aqui, a membrana remove seletivamente um produto. Este sistema tem como potencial o incremento da conversão quando a reação é reversível. Para remover o produto e aumentar a força motriz, um gás inerte escoar ou é aplicado vácuo, no lado do permeado (BAKER, 2004).
- Conceito IV: As membranas também podem ser usadas como dois reatores onde duas reações são conduzidas. Este sistema é usado principalmente quando se tem o transporte seletivo de certo componente que participa em ambas as reações (na ilustração, o componente B). Gases com substancias reativas podem escoar depois para melhorar o desempenho do “extrator” mencionado no conceito anterior. Se as duas reações são endotérmica e exotérmica, o acoplamento pode ser feito. Neste caso, há um fluxo de calor adicional que aperfeiçoa o reator do ponto de vista energético (SEIDEL-MORGENSTERN, 2010).
- Conceito V: Distintamente do conceito III, o “extrator” não é usado para remover um produto, mas sim para remover um intermediário. Este sistema permite remover componentes indesejáveis da reação e assim melhorar a seletividade da mesma em relação ao produto desejado. Infelizmente, este sistema requer membranas altamente seletivas que via de regra não estão facilmente disponíveis no mercado (SEIDEL-MORGENSTERN, 2010).
- Conceito VI: O principal objetivo deste sistema é contribuir para a melhoria das seletividades e rendimentos das reações. O princípio consiste na dosagem controlada de certos reagentes no reator. Comparado com um reator de leito recheado (PBR), as características das concentrações locais e os tempos de residência podem ser estabelecidos e explorados para melhorar as seletividades. Apesar das pesquisas já realizadas com esta configuração, ainda não foi implementado industrialmente (SEIDEL-MORGENSTERN, 2010).

As reações de esterificação e transesterificação têm como característica o fato de serem reações reversíveis, portanto, podem ser obtidos rendimentos altos com o deslocamento do equilíbrio (KEURENTJES *et al.*, 1994). Existem patentes das décadas dos 80's e 90's nas quais, mediante o uso de membranas, desloca-se o

equilíbrio químico de reações de esterificação fazendo reagir todo o reagente limitante. PEARCE (1987) fez uma reação de esterificação com catalisador heterogêneo em um reator que contém uma membrana de pervaporação a fim de deslocar o equilíbrio removendo a água que é produzida. Pearce alcançou uma conversão de 66% em comparação de uma conversão de 48% de quando a água não era removida. Outro exemplo de patente é dos inventores KEMP & MACRAE (1992), que propuseram uma esterificação enzimática igualmente em um reator acoplado à remoção de água. KEMP conseguiu levar a reação de uma conversão entre 70% e 80% a uma conversão de 99.8%. FIGUEIREDO *et al.* (2010) também conseguiram melhorar consideravelmente o rendimento ao integrar a pervaporação a uma reação de esterificação usando um catalisador ácido heterogêneo e uma membrana de PVA, obtendo conversões até do 50% em comparação ao 20% da conversão do equilíbrio. PADT *et al.* (1993) conduziram uma reação de esterificação enzimática de um ácido graxo com glicerina para formar um triéster. A reação é conduzida em um sistema acoplado à pervaporação, no qual a enzima é imobilizada na membrana, que é outra maneira de se aproveitar o sistema para fazer uma integração de reação e pervaporação. DÖRMÖ *et al.*(2004) preparou um biolubrificante a partir de uma esterificação enzimática usando como matéria prima ácido oleico e uma lipase como biocatalisador. Ao acoplar a pervaporação com a reação para remover seletivamente a água produzida, é obtida uma conversão de 99,8% em comparação com a conversão de 92% no equilíbrio. Dessa vez, além de deslocar o equilíbrio, a pervaporação ajudou a evitar a inibição aquática da enzima. Também foi reportado o acoplamento da reação com a pervaporação para esterificação comparando os resultados usando catalisador heterogêneo e homogêneo por KORKMAZ *et al.*, (2009). Nos dois casos, foi conseguida uma melhoria na conversão, passando de 55% a 65% usando o catalisador homogêneo e de 44% a 59 % para a catalise heterogênea.

Outros exemplos citados na literatura são as fermentações acopladas. A pervaporação também tem sido acoplada nos biorreatores, especialmente para a remoção contínua do produto enquanto é feita a fermentação. CHEN *et al.*,(2013), acoplou uma fermentação contínua para a obtenção de etanol a uma unidade de pervaporação usando uma membrana de PDMS, onde foram conduzidos três ciclos de fermentação de 500 horas cada. Os autores fizeram três ciclos de fermentação-pervaporação usando a mesma cepa, e obtiveram um incremento de 34,5% no rendimento em comparação ao o ciclo anterior, tendo em conta que nos processos de fermentação o rendimento diminui com o número de gerações das células e a obtenção de produto é cada vez menor ao longo do tempo.

A produção de butanol é outro alvo bastante investigado, como registra CAI *et al.*, (2013), que estudou a pervaporação com uma membrana de PDMS aplicada a uma fermentação para a produção de butanol e a desintoxicação do furfural, que é um inibidor na produção de butanol. Na fermentação foi obtida uma concentração de 12,3 g/L de butanol. Após a pervaporação, foi obtida uma concentração de 201,9 g/L no permeado e uma concentração de 3g/L no caldo de fermentação. Além disso, conseguiu reduzir 94,5% do furfural na fermentação acoplada.

A função do acoplamento da pervaporação com a reação é aumentar o rendimento da reação deslocando o equilíbrio aplicando então o conceito III explicado anteriormente.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo os materiais usados, a aparelhagem e o detalhamento dos procedimentos realizados para a condução dos experimentos estão descritos e comentados.

Os testes de desempenho da pervaporação e as reações foram conduzidos no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) na COPPE/UFRJ e as análises das conversões, no laboratório de Biotecnologia Microbiana (LaBiM) do Instituto de Química/UFRJ.

Para testar o conceito de acoplamento aqui proposto em condições próximas das que seriam industriais, foram realizados inicialmente experimentos de pervaporação em sistema com membranas planas, com uma mistura sintética contendo os reagentes envolvidos em proporções previamente determinadas. Posteriormente, um novo sistema usando um reator com um feixe de membranas na forma de fibras ocas foi montado para os testes de reação enzimática acoplada à pervaporação.

3.1. Materiais

Baseado nos resultados obtidos na tese de doutorado de da Silva (DA SILVA, 2012), foram usados como reagentes para a transesterificação enzimática o biodiesel de mamona (fornecido pelo CENPES-Petrobras), o trimetilolpropano (TMP) (Sigma-Aldrich) com 98% de pureza, o biolubrificante (fornecido pelo CENPES-Petrobras), metanol (Merck) com 99,9% de pureza, e água destilada, deionizada e microfiltrada.

Foi escolhida uma membrana comercial organofílica para a remoção preferencial de metanol em relação à água. A membrana de silicone plana (poli(dimetil siloxano), PDMS) PERVAP 1060 (Sulzer) foi utilizada. Estes materiais foram usados para a realização da primeira fase dos experimentos correspondente à avaliação da pervaporação na mistura sintética.

Para a realização da segunda fase experimental que corresponde à avaliação do acoplamento da pervaporação com a reação foram usados como reagentes biodiesel de mamona (CENPES-Petrobras), TMP (Sigma-Aldrich) com 98% de pureza, lipase *Candida Rugosa* liofilizada (Lipomod 34P-Biocatalysts) e água destilada, deionizada e microfiltrada. As propriedades físico-químicas da enzima utilizada se encontram na seguinte tabela 2:

Tabela 2- Propriedades da enzima Lipomod 34P (Biocatalysts)

Propriedades	Valores
Atividade	115.000 como Lipase u/g (típico) 65.000 como esterase u/gr (aprox.)
Fonte biológica	<i>Candida Rugosa</i>
Forma	Pó branco
pH ótimo de operação	5-8
Temperatura ótima de operação	40-55 °C

Para os testes de acoplamento, foram confeccionados módulos de membrana constituídos de fibras ocas de silicone, da Medicone.

3.2. Aparelhagem

3.2.1. Testes de desempenho da pervaporação com a mistura sintética

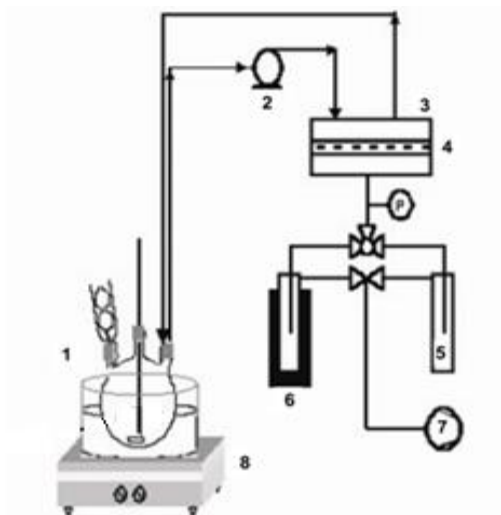
O sistema experimental foi montado conforme as Figura 15 e 16 ilustram. A mistura sintética foi realizada em um reator isotérmico de vidro (500 mL) com auxílio de um banho de glicerina mantido sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética. A mistura escoava mediante uma bomba de engrenagem da Cole-Parmer Instrument Co. e levada para a célula de permeação que continha a membrana plana. A vazão de escoamento era medida por meio de um rotâmetro da Aalborg Instruments. A célula de permeação (área útil de membrana 70,9 cm²) foi conectada a tubulação de vidro que estava ligada a uma bomba de vácuo Edwards E2M 1.5 e o permeado era recolhido nos cristalizadores de vidro imersos em nitrogênio líquido, conforme à experiência consolidada no laboratório. A pressão de vácuo foi medida com um medidor Pirani Ativo Edwards modelo APG100-XLC. A média de pressão de vácuo no permeado foi de 6 mbar nos experimentos.



Figura 15. Unidade de Pervaporação com membrana plana para testes com mistura sintética.

3.2.2. Testes de Acoplamento da pervaporação com a reação

O acoplamento da reação com a pervaporação foi feita em um reator de vidro. Este reator era um balão de fundo redondo com três bocas e 250 mL de volume nominal, porém utilizado com sua capacidade máxima, de 370 mL, a fim de garantir a cobertura total da área das fibras. Membranas de fibras ocas de silicone foram devidamente coladas nas extremidades para formar um feixe flexível imerso na mistura reacional sendo os produtos voláteis retirados pelo vácuo existente no interior das fibras, gerado pela bomba de vácuo, sendo este permeado depois recolhido no cristalizador mantido em nitrogênio líquido. O reator foi colocado em um banho de glicerina sobre a placa de aquecimento com agitação magnética para manter a temperatura.



1. Balão reacional
2. Bomba de escoamento.
3. Célula de permeação.
4. Membrana.
5. Condensador
6. Nitrogênio Líquido.
7. Bomba de vácuo
8. Placa de aquecimento e agitação

Figura 16. Equipamento experimental para o teste de pervaporação assistida com esterificação. (conforme FIGUEIREDO et al., 2010)

Para atender as circunstâncias experimentais, foram também confeccionados um reator cilíndrico menor, com um volume de 60mL, e dois módulos (feixes) de membranas de silicone de tamanho distinto (492 cm^2 e 309 cm^2 de área e 12 cm de comprimento nos dois casos e comprimento das fibras) para acomodar as fibras de modo adequado dentro do reator.

3.3. Condições operacionais dos experimentos

3.3.1. Avaliação do desempenho da pervaporação em mistura sintética em membrana plana

As concentrações das misturas sintéticas da alimentação foram determinadas baseadas na curva cinética de conversão da Figura 3 obtida na tese de doutorado de DA SILVA (2012). Com esses dados foram determinadas as composições em diferentes tempos de reação como indica a seguinte tabela, a fim de reproduzir a composição que se teria na mistura reacional.

Tabela 3- Composição mássica da mistura reacional em diferentes tempos baseado na cinética de conversão de DA SILVA (2012) quando a razão molar de biodiesel/TMP é de 4,5:1.

Composição mássica						
Tempo (h)	Conversão TMP (%)	Biodiesel	TMP	Metanol	Biolubrificante	H ₂ O
0	0	0,904	0,086	0,000	0,000	0,010
6,15	30,5	0,720	0,060	0,019	0,191	0,010
13,19	42,0	0,651	0,050	0,026	0,263	0,010
18,17	78,0	0,434	0,019	0,048	0,489	0,010
24,00	93,4	0,341	0,006	0,058	0,586	0,010

Da curva de conversão da reação, foram escolhidos dois instantes intermediários. Um que não estivesse próximo do instante inicial ($t=0$), devido a que em $t=0$ não se produziria metanol, e outro ainda afastado do equilíbrio químico porque neste ponto se perceberia o deslocamento do equilíbrio. Os pontos escolhidos foram dos tempos $t=13,19$ h e $t=18,17$ h.

Com os dados de concentração foram preparadas misturas sintéticas de 300 g. Foram adicionados TMP e água ao balão em agitação até o TMP solubilizar. Uma vez solubilizado, foi adicionada a mistura de biodiesel de mamona, biolubrificante e metanol. A quantidade de cada componente para a preparação das misturas sintéticas de 300 g estão mostradas na Tabela 4. Quando a mistura mostrou-se ser homogênea, foi ligada a bomba de escoamento controlando a vazão desejada (29 L/h, 65 L/h). Uma vez a temperatura desejada foi atingida (trabalhou-se em três níveis: 30 °C, 40 °C e 50 °C), a bomba de vácuo foi ligada e o cristalizador que se encontra na grade foi colocado no banho de nitrogênio líquido para levar a cabo a pervaporação e a partir deste momento é que o experimento foi cronometrado. O tempo de amostragem variou de 40 a 80 minutos (4 amostras por experimento) dependendo do fluxo no permeado.

Tabela 4- Composições das misturas sintéticas. (Total da massa é de 300g)

Nome da Composição	Biodiesel (g)	TMP (g)	Metanol (g)	Biolubrificante (g)	Água (g)
A	195,23	15,01	7,77	79,02	2,97
B	130,15	5,69	14,44	146,74	2,97

O obtido no permeado em cada amostra foi pesado para calcular o fluxo de permeado de cada experimento. Cada amostra foi analisada por cromatografia gasosa (CG) depois de ser comprovado por HPLC, que não estavam passando outras substâncias além de metanol e água.

Para a caracterização da membrana plana foram calculados os fluxos totais de permeado e as seletividades com as seguintes relações.

$$J_{Total} = \frac{m_{permeado}}{\Delta t * A} \quad (8)$$

$$\alpha_{metanol/água} = \frac{x_{met\ perm}/x_{agua\ perm}}{x_{met\ alim}/x_{agua\ alim}} \quad (9)$$

onde $m_{permeado}$ é a massa de permeado recolhida no intervalo de tempo Δt , A é a área da membrana, $\alpha_{metanol/água}$ é a seletividade do metanol em relação à água, $x_{met\ perm}$ é a concentração de metanol no permeado, $x_{agua\ perm}$ é a concentração de água no permeado, $x_{met\ alim}$ é a concentração de metanol na alimentação e $x_{agua\ alim}$ é a concentração de água na alimentação.

3.3.2. Reação enzimática direta (sem pervaporação, “branco”)

Nesta pesquisa, a reação estudada é aquela indicada na Figura 2. Foram adicionados TMP e água (necessária para a ativação da enzima) no reator em agitação até o TMP solubilizar para agregar depois o biodiesel. Uma vez a temperatura desejada atingida, foi adicionada a lipase em uma concentração de 0,4%, equivalente a 10% da concentração usada por DA SILVA (2012) nas melhores condições de reação (4% em relação à massa dos reagentes), para a reação mostrada na Figura 3.

Para se ter o comportamento “padrão” que permita comparações posteriores quando o acoplamento da pervaporação ocorrer, esta reação “em branco” foi acompanhada por até 165 horas. Foram tomadas três amostras nas primeiras 6 horas de reação no primeiro dia e depois foram tomadas duas amostras por dia.

3.3.3. Simulação da produção e remoção do metanol na mistura reacional

A partir dos dados obtidos nos testes iniciais de pervaporação com a mistura sintética utilizando a membrana plana e com a curva de conversão da reação em branco (sem pervaporação), foi estimado o comportamento do metanol na mistura reacional quando era aplicada a pervaporação.

Para estimar a concentração de metanol presente na mistura reacional quando aplicada a pervaporação, um balanço de massa permitiu elaborar o algoritmo abaixo esboçado na Figura 17. O algoritmo consiste na obtenção da quantidade de metanol presente quando se está tendo o acoplamento da reação com a pervaporação. Este valor é obtido a partir do metanol produzido na reação e o metanol removido com a pervaporação. Os dados são obtidos do experimento da reação em branco e da caracterização da pervaporação na mistura sintética respectivamente.

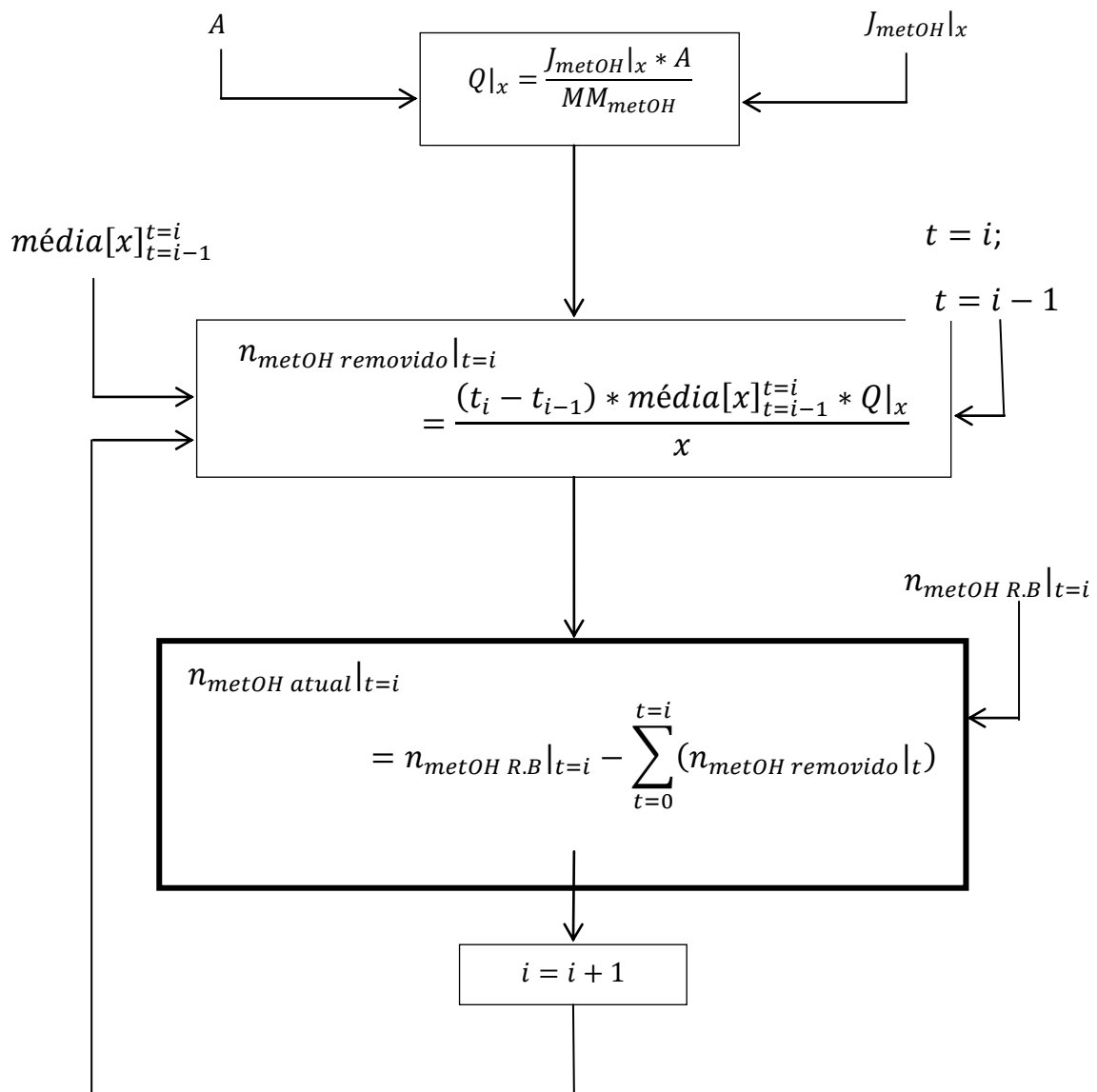


Figura 17. Diagrama de fluxo do algoritmo para a determinação do metanol presente no sistema.

onde A é a área da membrana, $J_{metOH}|x$ é o fluxo mássico de permeado do metanol em uma concentração de metanol x na alimentação, obtido dos resultados de caracterização da membrana plana, $Q|x$ é a vazão molar de metanol, $n_{metOH\ removido}|t=i$ é a quantidade de metanol removido no tempo i , $n_{metOH\ atual}|t=i$ é a quantidade de metanol presente no reator após a remoção por pervaporação no tempo i , e $n_{metOH\ R.B}|t=i$ é a quantidade de metanol obtida na curva de conversão da reação em branco no tempo i .

3.3.4. Projeto e caracterização do módulo de fibras ocas

Como o sistema de pervaporação com membranas planas apresentava alguns problemas operacionais, tais como vazamentos e dificuldade de limpeza, decidiu-se usar um módulo mais conveniente de operar contendo membranas do mesmo polímero PDMS testado anteriormente, mas na configuração de fibras ocas, ou seja, um feixe de tubos capilares montado em forma de U e colados nas suas extremidades à mesma base, inserida num dos bocais do reator (Figura 18 e 19). As fibras ficam submersas na mistura reacional, ou seja, sua porção exterior é que entra em contato com a alimentação. O vácuo é aplicado no lado de dentro da fibra, com os componentes a serem removidos permeando radialmente também em direção ao canal interno da fibra oca.

Antes de ser construído o módulo, o novo valor de área foi determinado de modo a se manter o mesmo fluxo de permeado, obtido nos testes realizados com a membrana plana. Deve se notar que, a espessura da camada seletiva (PDMS) da membrana plana (10 μm) era 20 vezes menor do que a espessura da parede da fibra oca, igualmente densas e isotrópicas.

Os cálculos foram feitos considerando que a resistência gerada pelo suporte poroso da membrana plana é desprezível, área necessária para a construção do módulo de fibra oca estaria dada pela seguinte relação:

$$A_{\text{modulo fibras}} = \frac{\ell_{\text{fibra}}}{\ell_{\text{memb.plana}}} * A_{\text{memb.plana}} \quad (10)$$

Sendo A a área da membrana e ℓ a espessura da membrana.

A área da membrana plana usada foi de 70,9 cm^2 . Portanto, a área a usar na pervaporação com membranas de fibras ocas deveria ser de 1418 cm^2 se é desejado um escalonamento correto. No experimento foram usadas 40 fibras de 23 cm de comprimento dando um total de 286 cm^2 usando o máximo do volume da conexão do módulo ao balão reacional.

Foi também avaliado o desempenho das fibras ocas, usando um volume de 370 mL de uma mistura sintética, a fim de encher no máximo o balão e assegurar que todo o comprimento das fibras esteja submerso, usando a composição correspondente ao tempo 13,19 horas indicado na Tabela 3 e temperatura igual a 40°C.

3.3.5. Acoplamento da reação com a pervaporação

Para os testes de acoplamento de reação com pervaporação, foram realizados os mesmos passos iniciais acima descritos para a reação em branco, introduzindo-se agora o módulo (feixe) de membranas de fibras ocas submerso na mistura reacional. As pervaporações eram descontinuas, sendo que o processo era desligado de noite e as reações eram feitas até por 5 dias.

Para a maioria dos casos, a pervaporação foi iniciada depois da primeira noite de transcorrida a reação enzimática, ou seja, 14 horas depois de colocado o módulo de membranas de fibras ocas, sendo então ligado o vácuo. O vácuo era desligado 8 horas depois de ser ligado e a pervaporação só era reiniciada após 16 horas, portanto, a pervaporação era descontínua. A amostragem era feita no início e no final da pervaporação de cada dia, ou seja, duas vezes por dia.

Nas Figuras 18 e 19, são mostrados esquemas da unidade experimental e detalhes ilustrando o reator com feixe de membrana (módulo configuração em U) projetado e utilizado para o acoplamento.

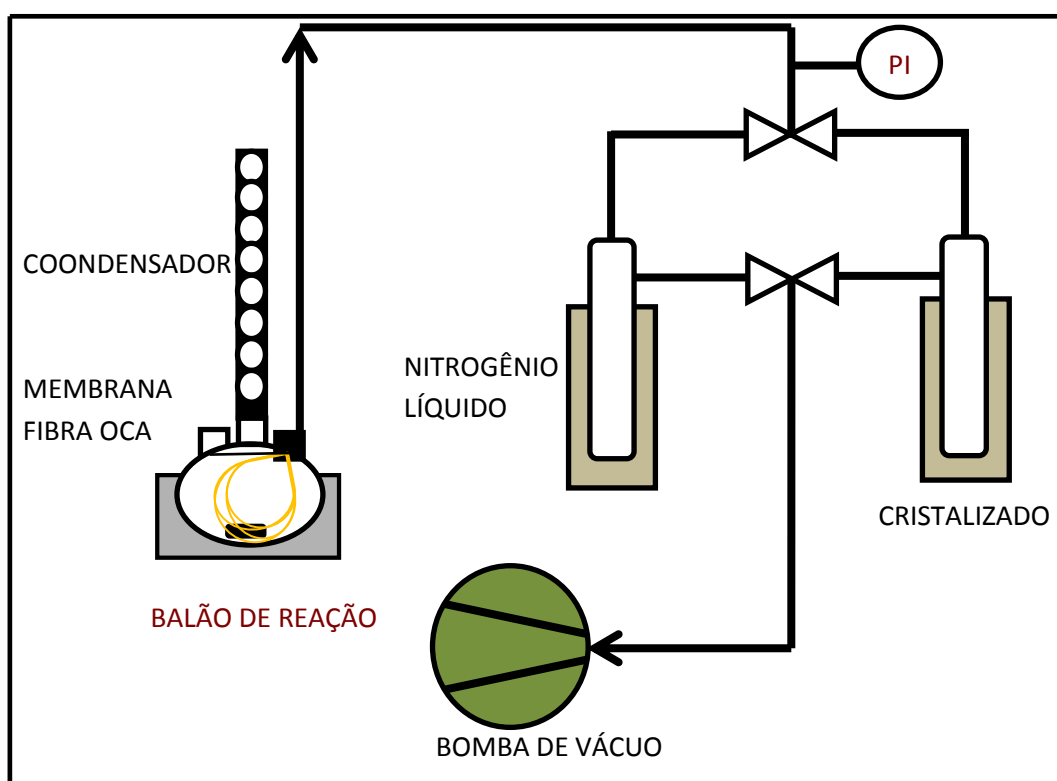


Figura 18. Unidade experimental para o acoplamento de reação com pervaporação usando membrana de fibra oca.

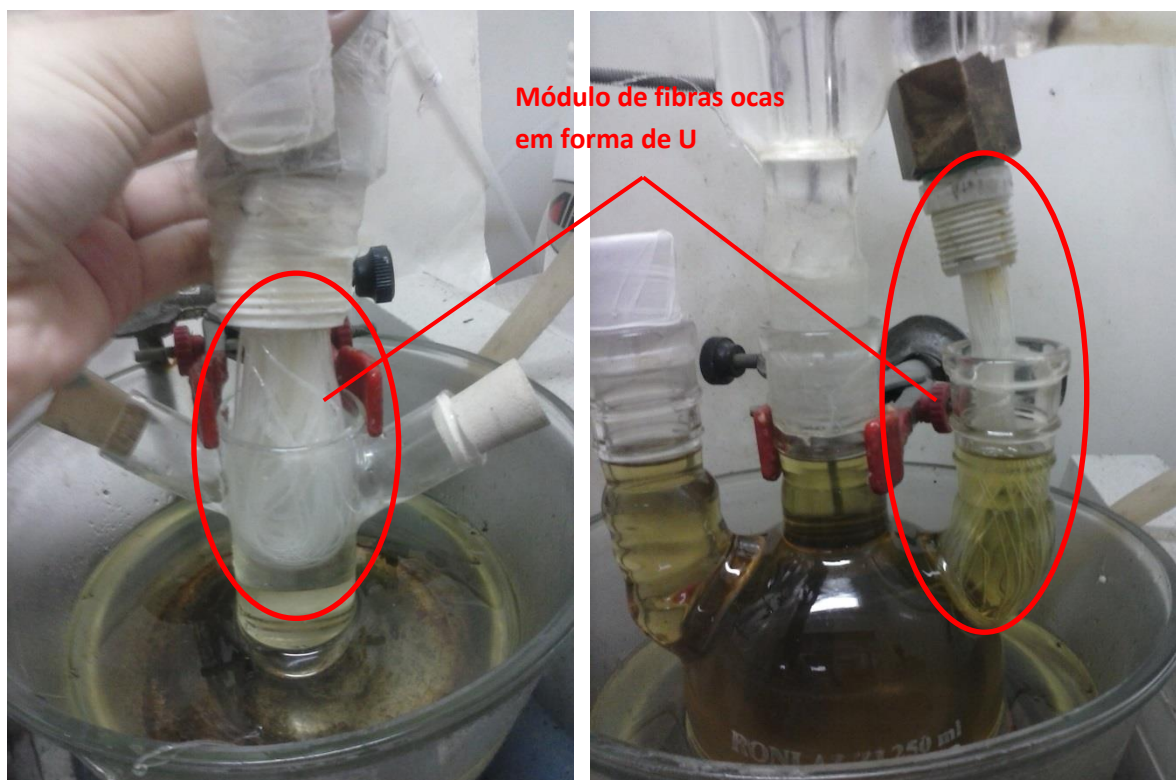


Figura 19. Foto do módulo de fibras ocas em forma de U submerso na mistura reacional para reator de 60 mL e para reator de com volume nominal de 250 mL (capacidade máxima 370 mL).

3.3.6. Erros experimentais

Foram feitas réplicas da maioria dos experimentos realizados neste trabalho. As barras de erros exibidas nos gráficos correspondem ao desvio padrão das variáveis avaliadas. Para alguns pontos ou experimentos não foi possível determinar o desvio padrão, devido a problemas de amostragem nos mesmos instantes de conversão das corridas réplicas.

3.3.7. Testes de inchamento

Foi avaliado o inchamento das fibras ocas de silicone nos diferentes componentes envolvidos na mistura reacional: Biodiesel, Biolubrificante, solução de TMP a 9% m/m em água, metanol e água.

O inchamento foi determinado com a seguinte relação:

$$s = \frac{m_s - m_o}{m_o} * 100 \quad (11)$$

Onde s é o fator de inchamento da membrana, m_s é a massa da membrana inchada e m_o é a massa inicial da membrana antes do teste.

3.4. Metodologia Analítica

3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das membranas e das fibras foi examinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) num instrumento Quanta FEI 200 que também permitiu determinação das espessuras.

3.4.2. Cromatografia gasosa (CG)

Foi usada a cromatografia gasosa para a determinação da concentração de metanol nas amostras do permeado. O cromatógrafo tinha as seguintes especificações:

Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 e Clarus 600.

Fase estacionária: Coluna Supelco Equity 1701 Fused Silica Capillary Column 30m x 0,32 mm x 1,0 μ m.

Detetor: Flame Ionization Detector (FID).

Gás de arraste: Nitrogênio e Ar purificado

Pressão gás de arraste: 10 bar.

Sistema de aquisição de dados: TotalChrom Navigator-Clarus 500

Tempo de corrida: 2,50 minutos

Volume de injeção: 0,5

Foi feita uma calibração de várias concentrações de soluções de água e metanol, relacionando a área de metanol (a água não era detectada) no cromatograma com a concentração da amostra, obtendo a seguinte equação linear:

$$X = \frac{A - 1,269 \cdot 10^{-2}}{5,075 \cdot 10^{-1}} \quad (12)$$

Onde X é a concentração mássica de metanol na amostra e A é a área obtida no cromatograma.

3.4.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

O HPLC foi usado para analisar as amostras do sistema reacional e avaliar as conversões. Também foram feitas para analisar o permeado na primeira fase dos experimentos, ou seja, quando foi feita só a pervaporação, para analisar se componentes como biodiesel e biolubrificante permearam a membrana.

As análises realizadas foram feitas no equipamento Agilent 1200 nas seguintes condições:

Bomba e Injetor: isocrática Agilent 1200,

Detector: Refraction Index (IR) Agilent 1200.

Temperatura do detector: 35°C.

Tempo de corrida: 43 minutos.

Sistema de Aquisição de dados: Agilent ChemStation

Fase estacionária: Uma coluna Water Ultrastyrigel, 300 x 7,8 mm, 7 µm de 500Å, outra da Agilent Plgel 300 x 7,5 m, 5 µm de 500 Å, e outra da Agilent Plgel 300 x 7,5 m, 5 µm de 100Å. As três colunas foram usadas em série na mesma ordem que foi mencionada para lograr uma boa separação.

Temperatura da coluna: 40 °C

Fluxo: 0,6 mL/min

Volume de injeção: 50 µL

Fase Móvel: tetrahidrofurano (HPLC) grau HPLC (Tedia, sem inibidor) recém destilado, filtrado em membrana Millipore de PTFE (0,45 µm) e degaseificado por ultrassom por 10 min.

Para a preparação das amostras, foram feitas soluções de aproximadamente 10000 mg/L da amostra diluída em THF. Os cromatogramas foram integrados conseqüentemente.

As conversões de cada reação foram acompanhadas por HPLC, estudando o consumo do biodiesel nos cromatogramas.

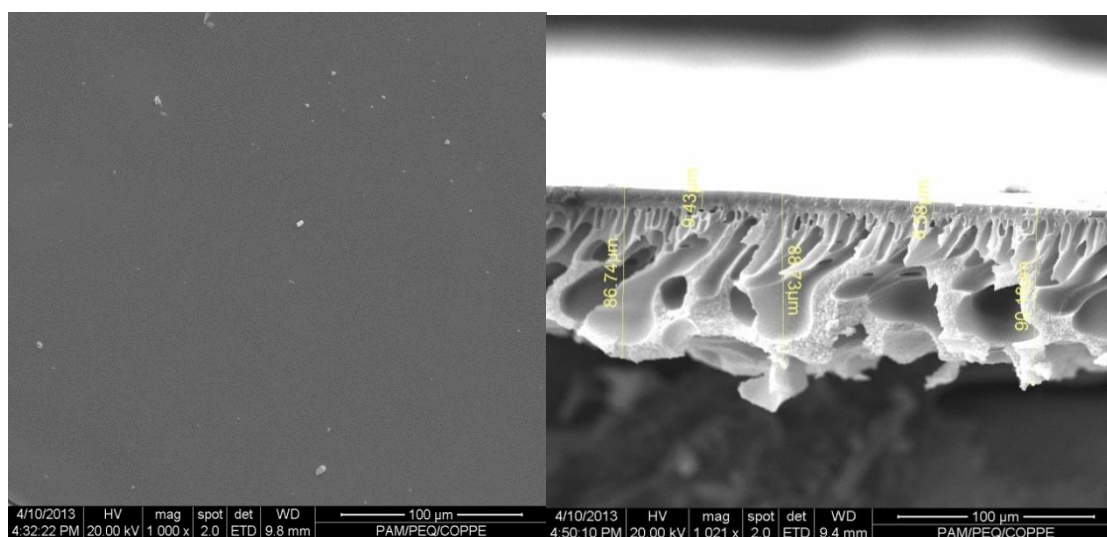
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta investigação serão apresentados na sequência apresentada a seguir. Inicialmente, serão apresentados e discutidos os resultados relacionados à caracterização da membrana plana na pervaporação com a mistura sintética. Logo após, serão mostrados os resultados correspondentes às reações, ou seja, reações sem pervaporação (em branco) e reações acopladas à pervaporação para a contínua remoção de um dos produtos e as respectivas simulações realizadas para o correto projeto do sistema a ser utilizado.

4.1. Avaliação da pervaporação com mistura sintética

4.1.1. Caracterização morfológica das membranas planas

O material escolhido para a composição da camada seletiva das membranas a serem testadas foi o silicone (poli(dimetil siloxano) - PDMS), apresentando como principal característica o fato de ser um material organofílico, o que favoreceria a permeação de metanol com relação à água. Foram avaliadas diferentes condições de operação com esta membrana. A membrana de PDMS comercial foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



(a)

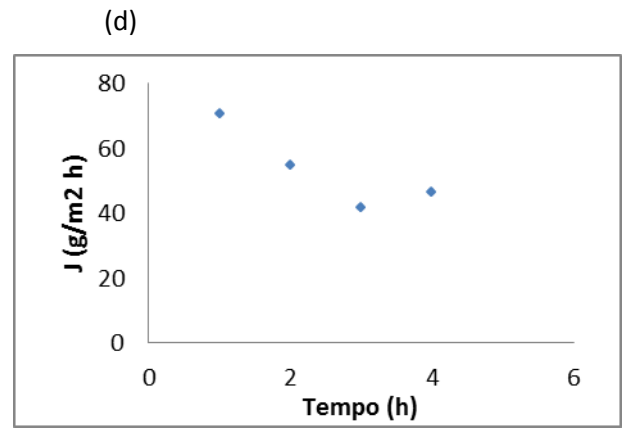
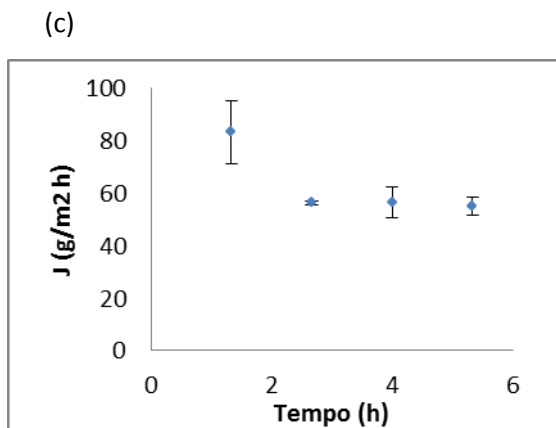
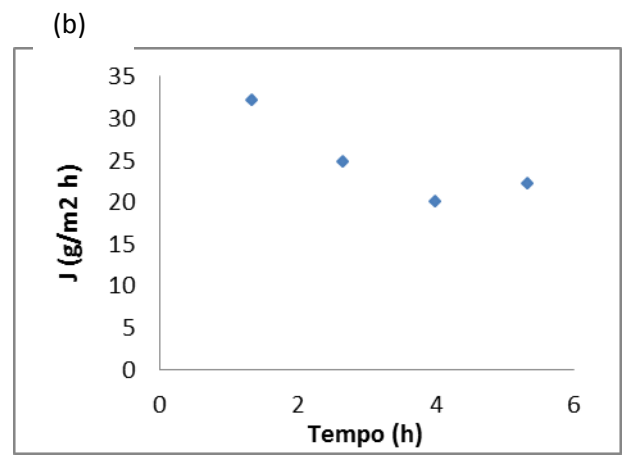
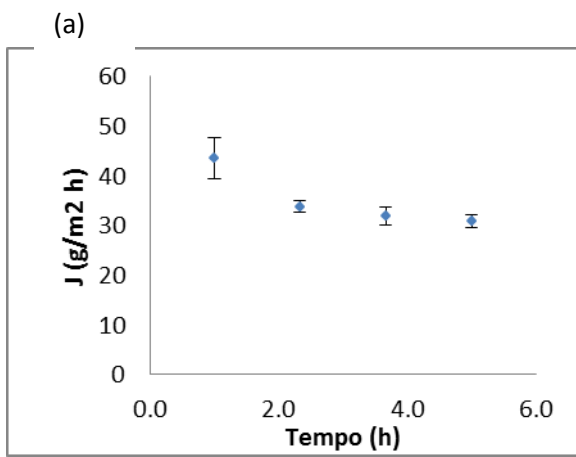
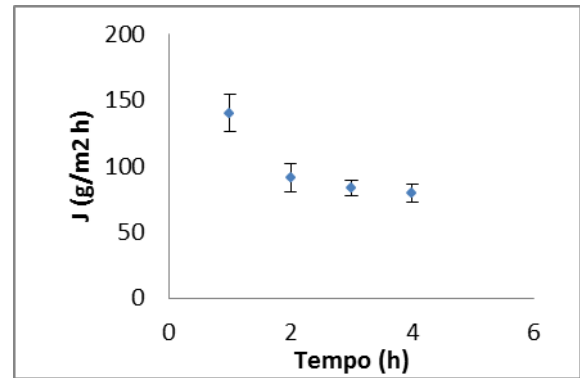
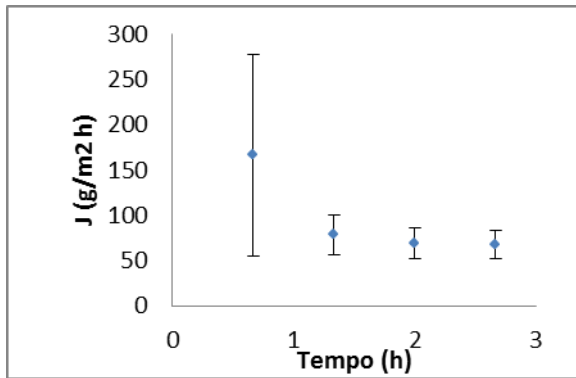
(b)

Figura 20. Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da membrana comercial de silicone Pervap 1060. (a) superfície da membrana; (b) secção transversal da membrana.

A partir das fotomicrografias, pode ser observado que a membrana apresenta uma camada superficial (pele) densa em sua porção superior, fazendo com que o transporte dos componentes transcorra conforme o modelo da sorção-difusão. Observa-se também que esta camada superficial possui espessura aproximada de 10 μm . Esta camada superficial está depositada sobre um suporte poroso de poliacrilonitrila responsável por conferir resistência mecânica à membrana.

4.1.2. Avaliação do desempenho da pervaporação com mistura sintética

Através dos experimentos de pervaporação com as misturas sintéticas, foram calculados os fluxos totais de permeado J para cada experimento (Figura 21). Nestes experimentos foram variadas a temperatura T , a vazão circulação VC e a composição dos componentes, sendo que foram usadas as composições A (2,5% metanol) e B (5% metanol) segundo a Tabela 4.



(e)

(f)

Figura 21. Variação do fluxo total J de permeado em relação ao tempo. Em cada gráfico estão apresentados os resultados obtidos em diferentes condições de temperatura, concentração de metanol na alimentação, vazão de escoamento da alimentação: (a) $T=30^{\circ}\text{C}$, metanol 5%, vazão: 65 L/h; (b) $T=40^{\circ}\text{C}$, metanol 5%, vazão: 65L/h; (c) $T= 40^{\circ}\text{C}$, metanol 2,5%, vazão: 29 L/h; (d) $T=30^{\circ}\text{C}$, metanol 2,5%, vazão 29 L/h; (e) $T=50^{\circ}\text{C}$, metanol 2,5%, vazão=29 L/h; (f) $T=40^{\circ}\text{C}$, metanol 5%, 29 L/h.

Nesta figura pode se observar, para todos os casos, a tendência de redução do fluxo permeado no decorrer dos experimentos de pervaporação. Esta variação dos fluxos

está relacionada à cinética de sorção da mistura de alimentação no material polimérico, que frequentemente envolve um fenômeno de migração complexo que pode se desviar significativamente da Lei de Fick antes de se chegar ao estado estacionário (NOBLE & STERN, 1995) Na mesma Figura 21, pode se observar que, para diferentes condições de operação, os valores de fluxo de permeado também variam. Estes dados se encontram melhor resumidos na Figura 22, onde foram tomados os dados de fluxo no tempo quando o sistema se encontrava em regime.

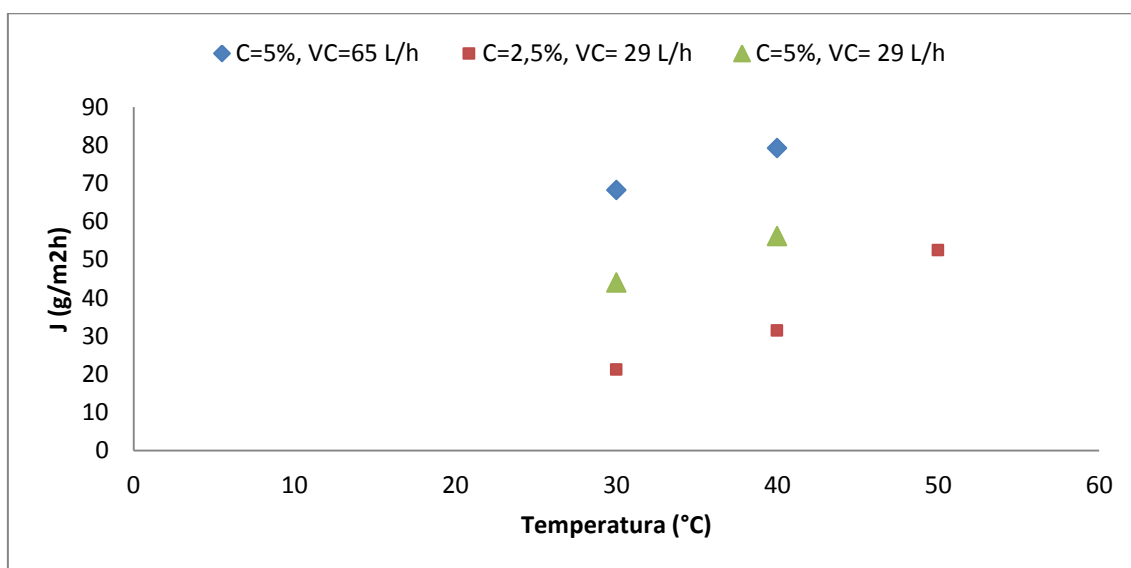


Figura 22. Variação do fluxo total de permeado com relação à temperatura do experimento.

O fluxo de permeado aumenta notoriamente com o aumento da temperatura, e isto se deve ao material da membrana, já que, sendo o silicone um elastômero ($T_g = -125^\circ\text{C}$), a mobilidade segmental do polímero aumenta com a temperatura, incrementando os espaços entre as cadeias poliméricas e facilitando a passagem das moléculas no filme. Observa-se também que o fluxo de permeado é diretamente proporcional à concentração de metanol, isso por causa do aumento do gradiente entre a mistura da alimentação e a corrente do permeado, incrementando assim a força motriz e por tanto o fluxo de permeado. Ao mesmo tempo, quando é incrementada a vazão de escoamento, o fluxo de permeado é maior. Isto acontece porque a melhoria das condições hidrodinâmicas de escoamento da alimentação diminui a polarização de concentração no processo, reduzindo então a resistência à transferência de massa dos componentes e ocasionando assim o aumento no fluxo. Segundo SMITHA *et al.* (2004), os fluxos de permeado apresentam uma dependência com a temperatura

seguinto o modelo de Arrhenius, onde $J = J_0 \exp(E_a/RT)$, e a concentração na alimentação afeta diretamente a solubilidade e a difusão na membrana.

Após a determinação dos fluxos totais de permeado, realizou-se a análise de cromatografia gasosa CG para a determinação da concentração do metanol do permeado. Algumas amostras também foram analisadas por HPLC para a possível determinação da presença de biodiesel, biolubrificante e TMP no permeado: de fato, estes compostos estão ausentes. Na figura 57 do Anexo se encontra um cromatograma de HPLC de uma amostra do permeado, e é visto que o biodiesel de mamona, biolubrificante e o TMP não conseguiram atravessar a membrana. Este fato aconteceu para todas as amostras no permeado, o que significa que nem o biodiesel nem o biolubrificante são permeados no processo de pervaporação. O fato destes componentes não passarem através da membrana, se deve a que a pressão de vapor do biolubrificante, biodiesel e TMP são baixos em relação ao metanol e a água. O ponto de ebulição do ricinoleato de metila é de 180°C e para o biolubrificante ainda não têm dados reportados, mas apresentando massa molecular igual a 975 Da, a pressão de vapor é provavelmente muito baixa.

A composição do permeado, em termos das concentrações de água e metanol, foi determinada através de Cromatografia Gasosa (Figura 58 do Anexo). A partir dos valores de concentração no permeado, foi possível determinar um importante parâmetro relacionado ao desempenho do processo da pervaporação, a seletividade α . Também foi possível determinar o fluxo mássico de metanol através da membrana em cada experimento (Tabela 5).

Tabela 5- Seletividades e Fluxos de metanol no permeado a diferentes condições de separação

Concentração metanol na alimentação (%)	Vazão (L/h)	T(°C)	$\alpha_{\text{metanol/água}}$	J_{Total} (g/m ² h)	Fração mássica metanol no permeado	J_{metanol} (g/m ² h)
5,0	65	30	2,11	68,2	0,93	63,4
5,0	65	40	0,85	79,2	0,81	64,2
5,0	29	30	1,75	44,0	0,82	36,1
5,0	29	40	1,75	56,2	0,81	46,1
2,5	29	30	0,62	21,2	0,62	13,1
2,5	29	40	0,57	31,3	0,60	18,8
2,5	29	50	1,72	52,5	0,88	43,9

Como o permeado somente continha água e metanol na sua composição, a seletividade do metanol foi determinada com relação à água. Pode ser observado na Tabela 5, que a seletividade diminui com o aumento da temperatura do processo. Como o material da membrana é elastomérico, com o aumento da temperatura, a mobilidade segmental do polímero aumenta, abrindo os espaços entre as cadeias e facilitando a passagem também de água. A concentração de água aumenta na membrana e por tanto a seletividade cai. Também foi visto que a concentração C é uma variável que afeta a seletividade. Quanto maior for a concentração de metanol na alimentação, maior será a seletividade. Isso ocorre por causa do aumento do gradiente de concentração que aumenta a força motriz do metanol. Para o experimento com temperatura igual a 50°C , a seletividade foi maior do que para temperaturas menores, possivelmente pelo aumento da difusividade do metanol na membrana.

4.1.3. Testes de inchamento

A fim de verificar se um fluxo acoplado poderia afetar as características de transporte da membrana de PDMS, foram realizados testes de inchamento dos componentes puros e da mistura reacional, a temperatura de 25°C e a 40°C para alguns componentes. Pode-se verificar (Tabela 6). que a hidrofobicidade é de fato confirmada pela ausência prática de água sorvida na membrana, e que mesmo os orgânicos registram inchamentos bastante reduzidos. O biodiesel de mamona e o metanol são os que provocam alguma sorção da membrana, mas não deveriam afetar sensivelmente fluxo permeado e seletividade. Para a temperatura de 25°C , a sorção de água na membrana é nula, mas com o aumento da temperatura é observado um aumento na sorção. Segundo a literatura, valores de inchamento abaixo de 25% podem ser considerados baixos (MULDER, 1996) para afetar o desempenho da membrana.

Tabela 6. Resultados dos testes de inchamento da membrana de silicone em componentes puros e na mistura reacional.

Componente	Inchamento a 25°C (%)	Inchamento a 40°C (%)
Biolubrificante	0,33	----
Biodiesel	3,85	5,04
TMP 9%	1,63	0,32
Metanol	1,42	1,50
Água	0,21	0,17
Mistura reacional	3,23	----

4.1.4. Caracterização das membranas na forma de fibras ocas e determinação da sua resistência específica ao transporte

A caracterização das membranas na configuração de módulo (feixe) de fibras ocas em U, foi realizada com a mistura sintética, e apresentou os resultados compilados na Figura 23 .

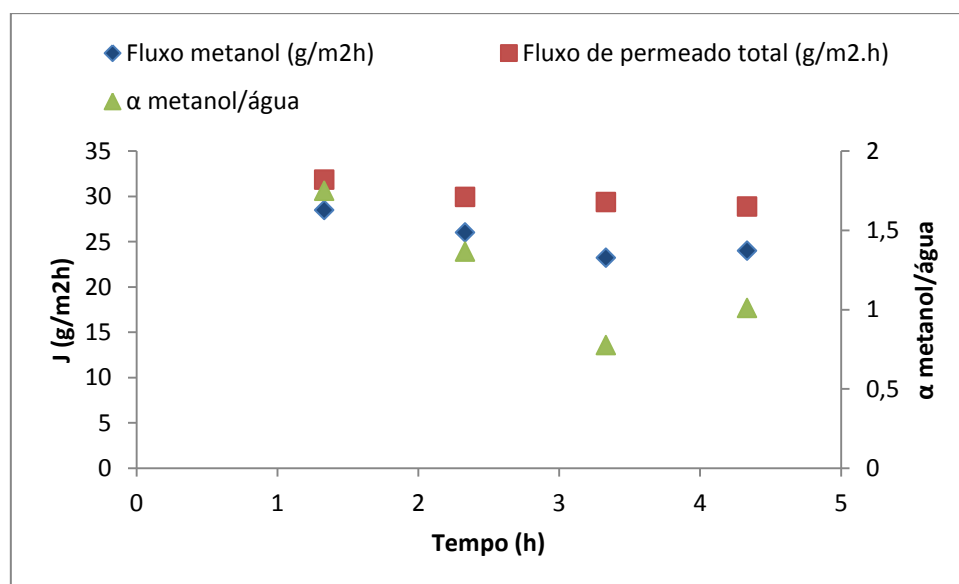


Figura 23. Fluxo permeado total, fluxo de metanol e seletividades na caracterização da membrana de PDMS na configuração de fibra oca em U , T = 40 °C

O comportamento da membrana (como feixe de tubos capilares em U) mantém as propriedades medidas para a membrana plana. Ao mesmo tempo, as membranas de

fibra oca mostram preferência à permeação de metanol durante todo o intervalo de tempo decorrido.

Para determinar a resistência ao transporte do suporte da membrana plana foram usados os dados obtidos do teste feito à mesma temperatura e mesma composição da mistura sintética (Tabela 7).

Tabela 7. Fluxo total, fluxo de metanol, seletividades para a membrana de PDMS na configuração fibra oca e membrana plana (T=40°C, metanol 5%).

	Fluxo total (g/m ² h)	Fluxo metanol (g/m ² h)	$\alpha_{\text{metanol/água}}$
Membrana plana	79,2	64,2	0,87
Fibra oca	28,9	24,0	1,01

Para determinar a resistência do suporte tem-se que:

$$J_{\text{metanol}} = K_{\text{metanol}}(c_{i0} - p_{i\ell}/H_i) \quad (12)$$

Onde c_{i0} é a concentração do componente na mistura de alimentação, H_i é a constante da Lei de Henry, e o coeficiente de transferência de massa global K_{metanol} é o recíproco da resistência global ao transporte. Este K_{metanol} pode ser expresso da seguinte maneira:

$$K_{\text{metanol}} = \frac{1}{l/P + 1/k_{\text{suporte}}} \quad (13)$$

Onde l/P corresponde à resistência da camada densa da membrana e $1/k_{\text{suporte}}$ é a resistência do suporte da membrana plana. O valor de H_i para o metanol equivale a 22.291,5 mol/m³Pa (MEYLAN & HOWARD, 1991). Como a pressão total do permeado media 500 Pa, então a pressão parcial de metanol no permeado $p_{i\ell}$ é igual à concentração molar de metanol no permeado vezes a pressão total, dando um valor de 365 Pa . Portanto, a força motriz ficaria da seguinte forma:

$$(c_{i0} - p_{i\ell}/H_i) = 14636 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} - \frac{365\text{Pa}}{22291,5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{Pa}}} = 14635,9 \text{ mol/m}^3$$

Isto mostra que o segundo termo da força motriz é desprezível graças ao vácuo aplicado.

Tem-se então que

$$J_{\text{memb+suporte}} = K_{\text{memb+suporte}} * c_{i0} \quad (14)$$

$$J_{memb+suporte} = \frac{c_{io}}{l/P+1/k_{suporte}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{k_{suporte}} = \frac{l}{P} - \frac{c_{io}}{J_{memb+suporte}} \quad (16)$$

Onde $J_{memb+suporte}$ é o valor do fluxo de permeado do metanol quando foi usada a membrana plana. Por outro lado, a determinação do termo l/P está dada pela equação obtida a partir do fluxo de permeado conseguido com a membrana (densa isotrópica) de fibra oca, que tinha uma espessura de 200 μm , 20 vezes maior do que a camada densa da membrana plana. Tendo que a espessura da membrana da fibra oca é então 20 vezes maior do que a camada densa da membrana plana, o fluxo de metanol na membrana plana seria 20 vezes maior que na membrana em fibra oca mostrado na tabela 7:

$$J_{memb} = 24 \text{ g/m}^2\text{h} * 20 = 480 \text{ g/m}^2\text{h}$$

O fluxo de permeado J_{memb} pode ser expresso também por:

$$J_{memb} = K_{memb} * c_{io} \quad (17)$$

$$J_{memb} = \frac{c_{io}}{l/P} \quad (18)$$

$$l/P = \frac{c_{io}}{J_{memb}} \quad (19)$$

Com estas equações, é possível determinar a resistência da membrana l/P e conseqüentemente a resistência gerada pelo suporte da membrana $1/k_{suporte}$.

$$l/P = \frac{14636 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{\frac{480 \text{ g/m}^2\text{h}}{32 \text{ g/mol}}} = 219540 \text{ h/m}$$

$$\frac{1}{k_{suporte}} = 219540 \frac{\text{h}}{\text{m}} - \frac{14636 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{\frac{63,64 \frac{\text{g}}{\text{m}^2\text{h}}}{\frac{32 \text{ g}}{\text{mol}}}} = 212180 \text{ h/m}$$

Com este resultado, fica evidente que a resistência do suporte é da mesma ordem de grandeza da própria resistência da camada densa da membrana, porém, a diferença não foi significativa. Deve-se lembrar também que outras resistências afetam estes valores, como a polarização, cuja estimativa não foi possível calcular com os dados obtidos neste trabalho.

4.2. Estudo da reação enzimática “em branco” e estimativas da remoção de metanol

Baseado nos resultados obtidos na tese de doutorado de DA SILVA (2012), foram conduzidas reações enzimáticas de produção de biolubrificante “em branco”, ou seja, sem aplicar a pervaporação, a fim de se observar e prever melhorias da conversão. Foi estabelecido que as reações devem ser conduzidas a uma temperatura de 40°C, melhor condição em termos de conversão. A mistura reacional consistia em uma microemulsão conformada pela fase da mistura de biodiesel/biolubrificante/TMP, e outra pela enzima. Com a adição da água é formada outra fase devido a que esta não é miscível nos reagentes.

Para a determinação das conversões, foram feitas análises de HPLC, e os cálculos foram feitos com base no consumo do biodiesel de mamona, como exemplificado na Figura 59 do Anexo. Pode-se construir o gráfico da cinética de conversão, mostrada na Figura 24.

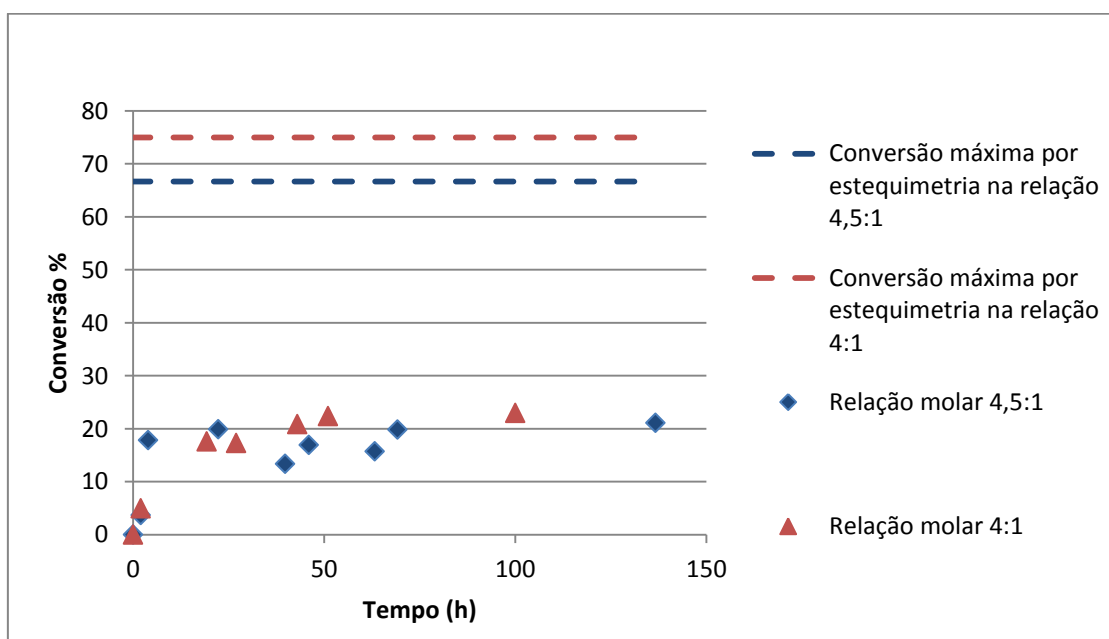


Figura 24. Cinética de conversão do biodiesel da reação em branco com razão molar de biodiesel/TMP 4,5:1 e 4:1, T=40°C, 1% de água em relação massa dos reagentes e 0,4% de lipase em relação aos reagentes, volume reacional 370 mL.

Observa-se que a conversão da transesterificação com razão molar 4,5:1 começa a atingir o equilíbrio após 4 horas com uma conversão de 19%, podendo chegar a 21%

na duração máxima de 150 h a que foi deixada transcorrer a reação. Pode ser observado também que existem algumas oscilações nas conversões ao longo do tempo, demonstrando seu caráter reversível. Enquanto isso, a reação com menor razão molar, igual a 4:1, mostrou conversões similares ao experimento conduzido com razão molar de 4,5:1, com uma conversão no equilíbrio de até 23%, e começando a estabilizar após 19 horas de corrida. Deve-se ter em conta que o biodiesel foi o reagente em excesso da reação, sendo 4,5:1 (ou 4:1) em relação ao TMP, por tanto, a conversão máxima do biodiesel não pode exceder 66,66% e 75%, para razão molar de 4,5:1 e 4:1 respectivamente (não foi calculada a conversão em termos de TMP por razões de precisão analítica: no cromatograma o pico de TMP era consideravelmente menor do que o biodiesel, podendo gerar erros. Além disso, a molécula de TMP não era completamente saturada do ácido graxo, formando no produto além do tri-éster, o di-éster e o mono-éster, e levaria então a valores maiores de conversão dos que se esperaria pela estequiometria).

A partir destes resultados, e lembrando os resultados da pervaporação com a mistura sintética, foi realizada uma simulação para saber o que aconteceria com o metanol na mistura reacional se for aplicada a pervaporação (Figura 25). Para esta simulação, foram tomados os dados de fluxo de metanol em função da concentração de metanol da mistura reacional. Cabe esclarecer que para esta estimativa, não foi levada em conta a possível (e desejada) alteração do desempenho da reação, causada pela remoção do metanol.

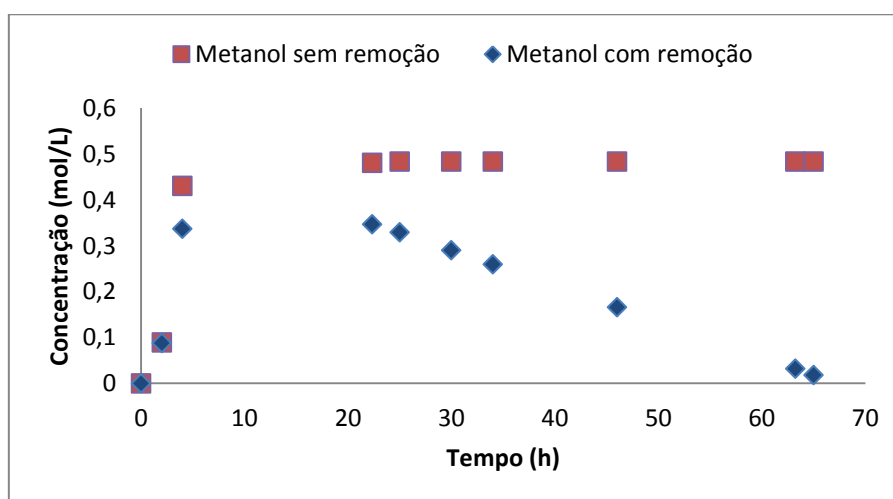


Figura 25. Estimativa da remoção do metanol durante a reação enzimática de produção de biolubrificante: reação “em branco” e reação com o acoplamento da pervaporação (razão molar de biodiesel/TMP 4,5:1, T=40°C, 1% de água em relação massa dos reagentes e 0,4% de lipase em relação aos reagentes, área da membrana 70,9 cm²).

Note-se que é possível acompanhar a remoção de metanol quando a reação está próxima de atingir o equilíbrio, já com concentrações elevadas deste componente. Antes disso, a concentração de metanol ainda é muito baixa para a formação do gradiente necessário para levar a cabo a permeação. Como as concentrações iniciais de metanol são muito baixas e sabendo que a membrana não é 100% seletiva a este composto com relação à água, o acoplamento da pervaporação no início da reação poderia provocar a permeação preferencial de água, afetando a atividade enzimática. Neste sentido, foi decidido que a pervaporação seria iniciada depois de transcorrido, pelo menos, 6 horas de reação.

4.3. Reação enzimática com acoplamento da pervaporação

As estimativas realizadas permitiram definir as condições experimentais do acoplamento proposto. Cabe lembrar que, para realizar a pervaporação com sucesso, foi introduzido o módulo de membranas de fibras ocas, em feixe formato de U, com área total de 286 cm² sendo estas mergulhadas na mistura reacional de 370 mL. Uma estimativa da variação da concentração de metanol nestas condições com o novo módulo de fibras ocas foi realizada e está apresentada na Figura 26.

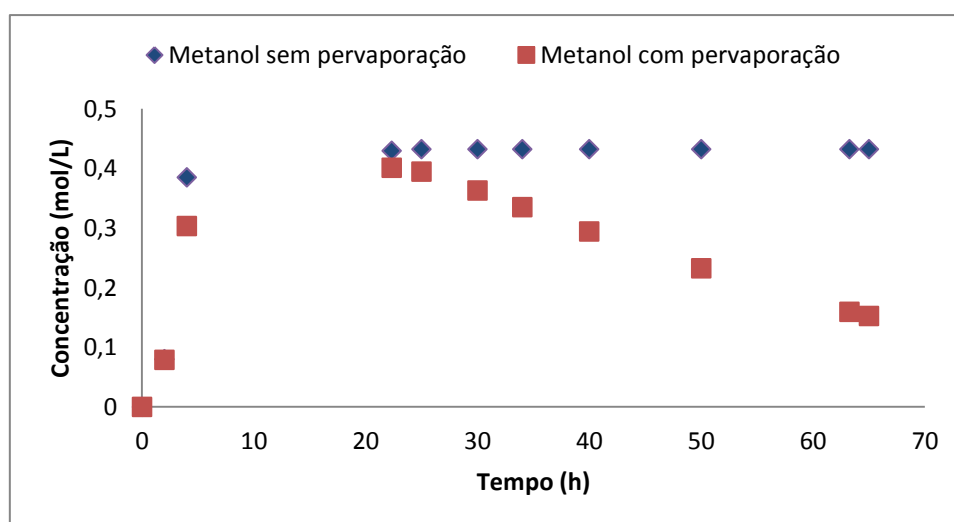


Figura 26. Concentração molar de metanol ao longo de uma reação enzimática: valores calculados para a reação sem, e com o acoplamento da pervaporação (razão molar de biodiesel/TMP 4,5:1, T=40°C, 1% de água em relação massa dos reagentes e 0,4% de lipase em relação aos reagentes, área da membrana 286 cm² e fluxos obtidos na caracterização das membranas em fibra oca, volume 370 mL).

Na Figura 27 é apresentada a cinética de conversão de biodiesel para o sistema acoplado à pervaporação e a sua comparação com a reação em branco, usando razão molar igual a 4,5:1.

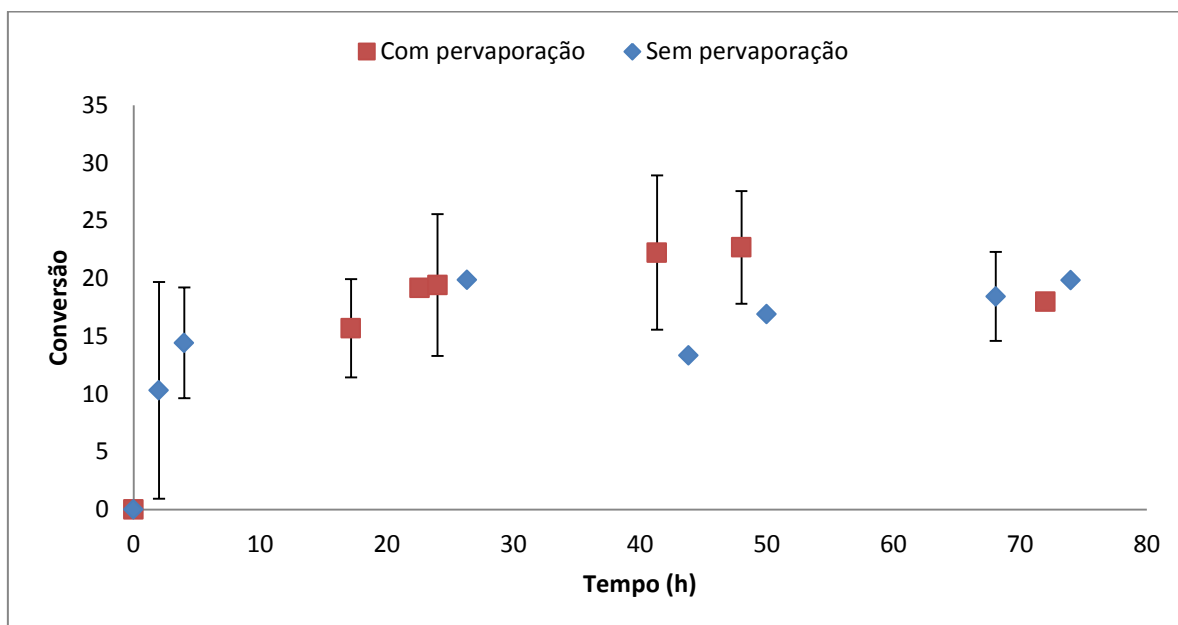


Figura 27. Conversão do biodiesel para a reação acoplada à pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm²).

Se compararmos a conversão da reação acoplada à pervaporação com a reação em branco, não foi observada alteração significativa na conversão de equilíbrio. Uma hipótese para explicar a expectativa não concretizada estaria em verificar se de fato o metanol estaria sendo removido. Na determinação destes valores de metanol produzido e metanol presente na mistura, foram seguidos os passos apresentados na Figura 28, tendo a conversão de biodiesel no tempo i , x^i , a massa inicial de biodiesel adicionada na mistura $m_{biodiesel}^{i=0}$ e a quantidade, em moles, de metanol removido da pervaporação $mol_{metOH}^{removido} |_{i-1}^i$ no intervalo de tempo $i-1$ a i .

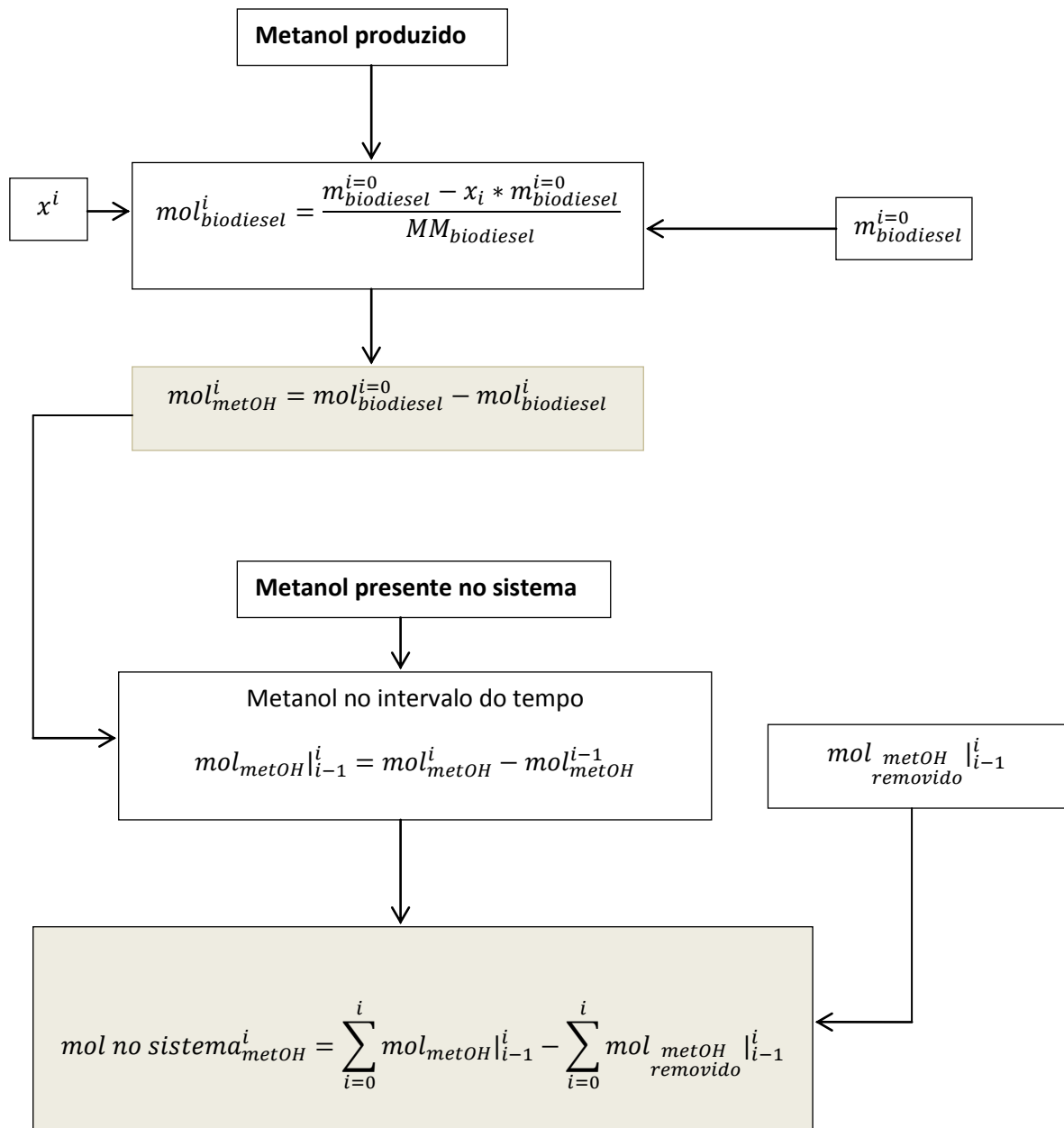


Figura 28. Algoritmo dos cálculos feitos para a determinação do metanol produzido e do metanol presente no sistema reacional quando a remoção por pervaporação é aplicada.

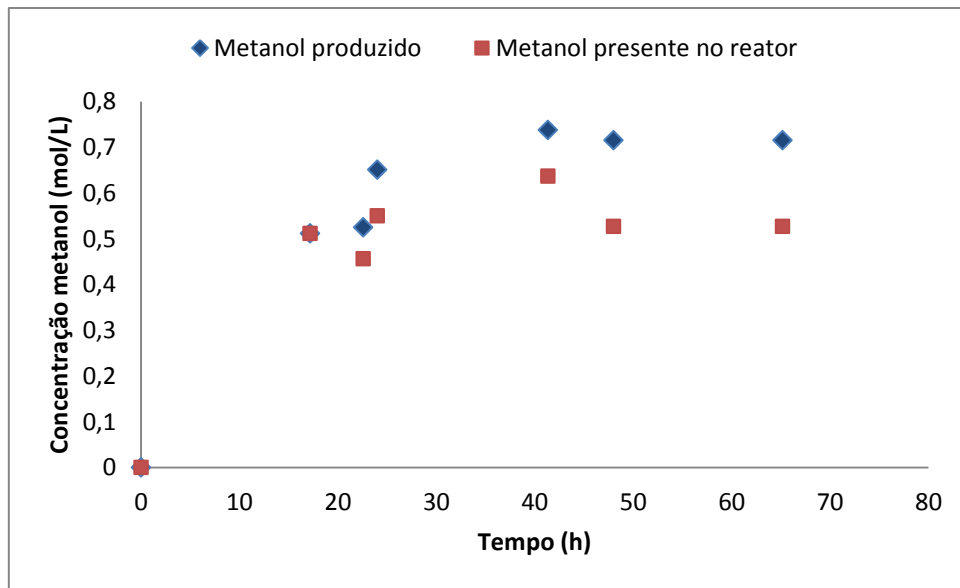


Figura 29. Comparação do metanol produzido na reação e do metanol presente na mistura reacional ao longo da pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm²).

Os resultados destes cálculos estão registrados na Figura 29, onde pode se observar que o metanol presente na mistura reacional chega a ser ainda 73% do metanol que foi produzido na reação em 65 horas, distintamente dos resultados obtidos na estimativa apresentada na Figura 26, na qual se predizia a remoção de até 75% do metanol, ocorrido no mesmo tempo reacional. Possivelmente, esta seria a razão pela qual o deslocamento do equilíbrio não estaria ocorrendo. Quanto à remoção de água durante a pervaporação (Figura 30), que também foi calculada, foi retirado um total de 43% da água adicionada no início da reação. Isto pode ser outro fator relacionado à manutenção dos valores originais de conversão.

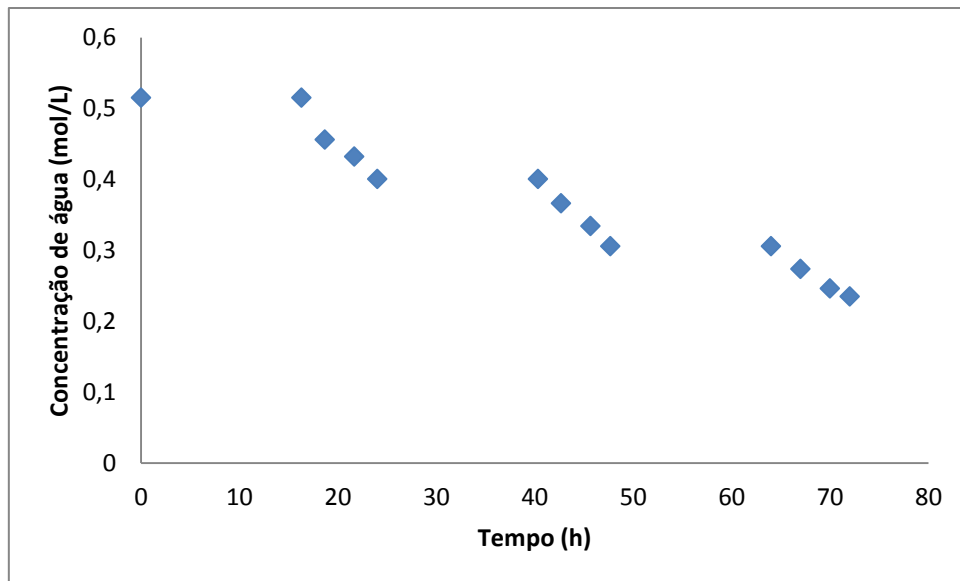
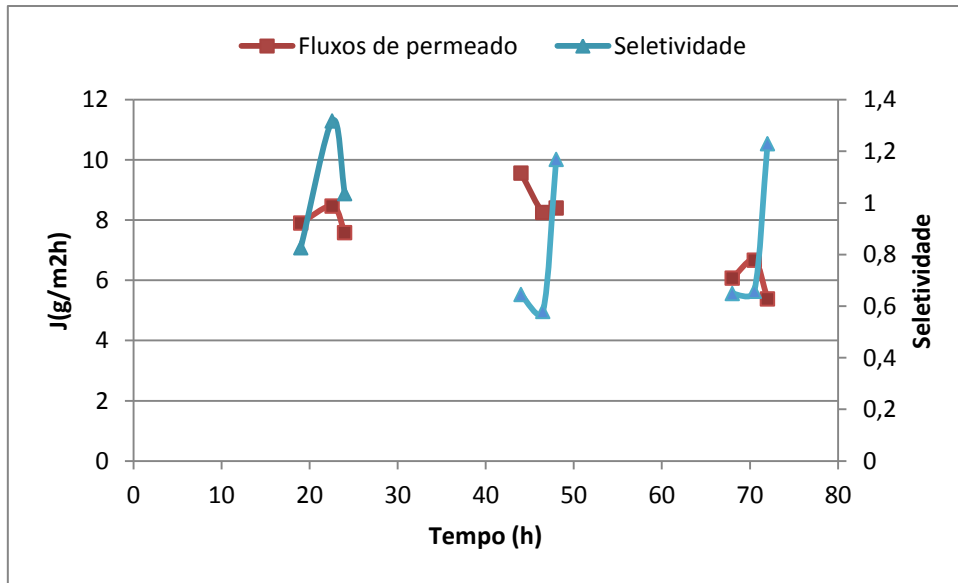
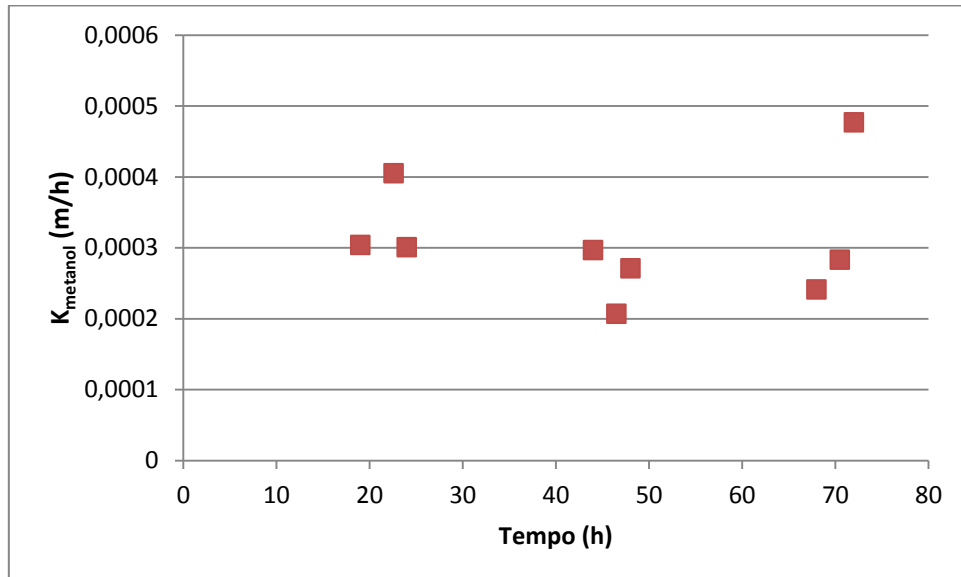


Figura 30. Presença de água na mistura reacional durante a pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm²).

O desempenho da pervaporação também foi analisado em termos de fluxo permeado e seletividade (Figura 31). Pode ser observado que, durante o teste, o fluxo de metanol aumentou e depois diminuiu com o tempo. O aumento aconteceu porque a concentração de metanol aumentou para o mesmo tempo (decorridos 40 h). Depois, é observada uma queda na concentração provocada pela sua remoção. Os coeficientes de transferência global calculados mostram algumas variações mas em geral ficaram constantes, o que indica que não ocorreu variação significativa na transferência de massa e que as mudanças nos fluxos se devem à força motriz. Os valores de seletividade ao metanol apresentam uma relativa grande variabilidade, mantendo-se em valores ao redor de 1 e, em diversos casos, inferiores a este valor. As seletividades baixas poderiam ser atribuídas a uma maior difusão de água sendo que esta apresenta um tamanho molecular menor, apesar de apresentar uma sorção pequena na membrana.



(a)



(b)

Figura 31. Desempenho da pervaporação acoplada ao sistema reacional enzimático de produção de biolubrificante (a) Fluxo de permeado total e a seletividade; (b) Coeficiente global de transferência de massa para o metanol. (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm²).

Os resultados em termos de conversão de biodiesel para os experimentos realizados com razão molar biodiesel/TMP igual a 4,0:1 estão apresentados na Figura 32.

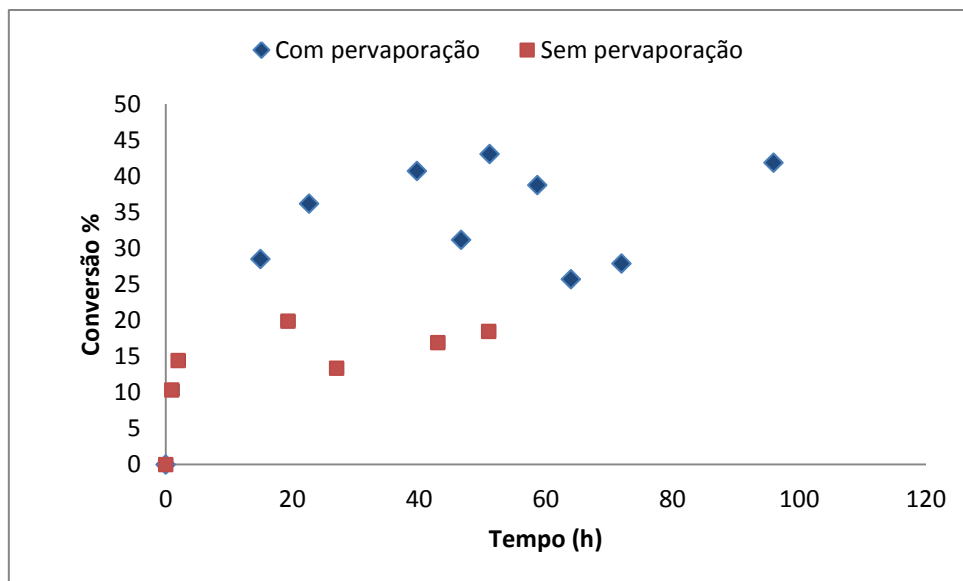


Figura 31. Conversão em termos de biodiesel: com e sem o acoplamento da pervaporação (T= 40°C, razão molar: 4,0:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm²).

Apesar da grande variação para os valores de conversão ao longo do tempo, foi observado um aumento na conversão de aproximadamente 40% para o teste acoplado à pervaporação, ou seja, com a contínua remoção de metanol. Este resultado é coerente já que a curva está apresentada em termos da conversão de biodiesel e não do TMP. Ao diminuir a razão molar de biodiesel/TMP, o que se está fazendo é incrementar a razão TMP/biodiesel, por tanto a conversão de TMP deverá ser maior segundo o princípio de Le Chatelier. A concentração de metanol formado ao longo da reação estimada através dos valores de conversão do biodiesel e a sua concentração real no reator, considerando a remoção pela pervaporação, estão apresentadas na Figura 33.

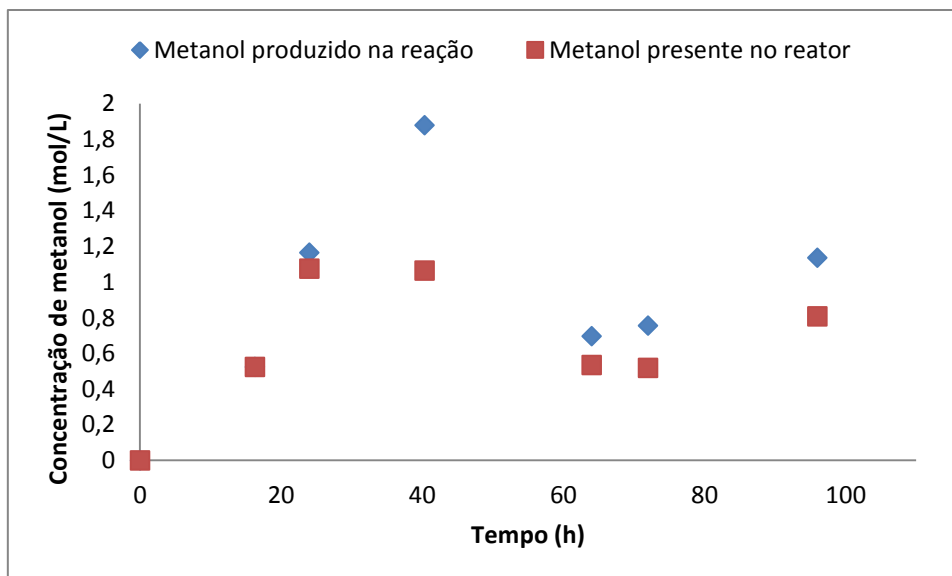


Figura 32. Comparação do metanol produzido com o presente no sistema reacional com remoção por pervaporação (calculados para $T=40^{\circ}\text{C}$, razão molar: 4,0:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm^2).

A quantidade removida de metanol neste experimento foi similar à quantidade observada para o experimento com razão molar de 4,5:1, com um valor aproximado de 0,34 moles/L, ficando 70% do metanol produzido no meio reacional. A principal diferença é que neste experimento a remoção relativa à produção de metanol foi menor. Quanto à remoção de água, apresentada na Figura 34, também foi observada remoção equivalente nos dois experimentos.

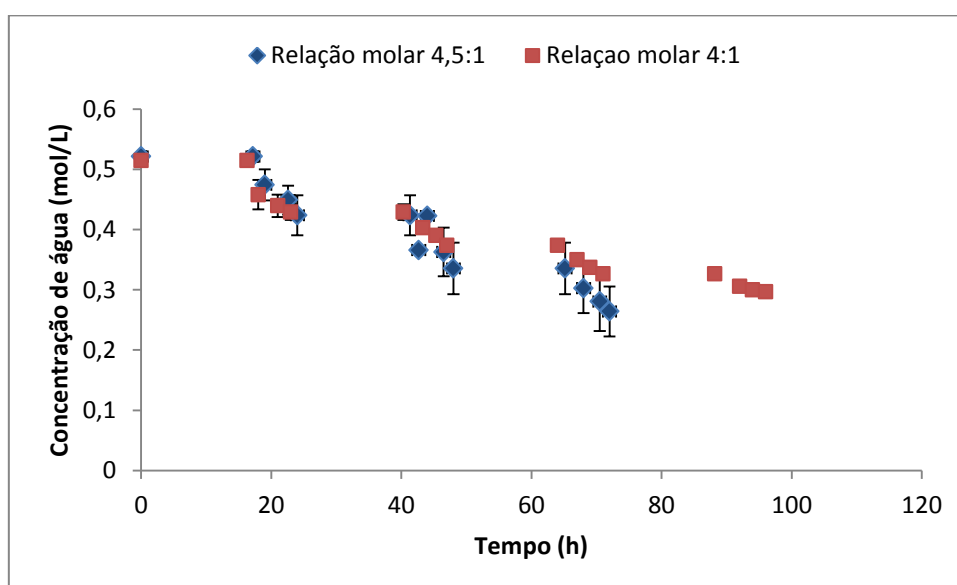
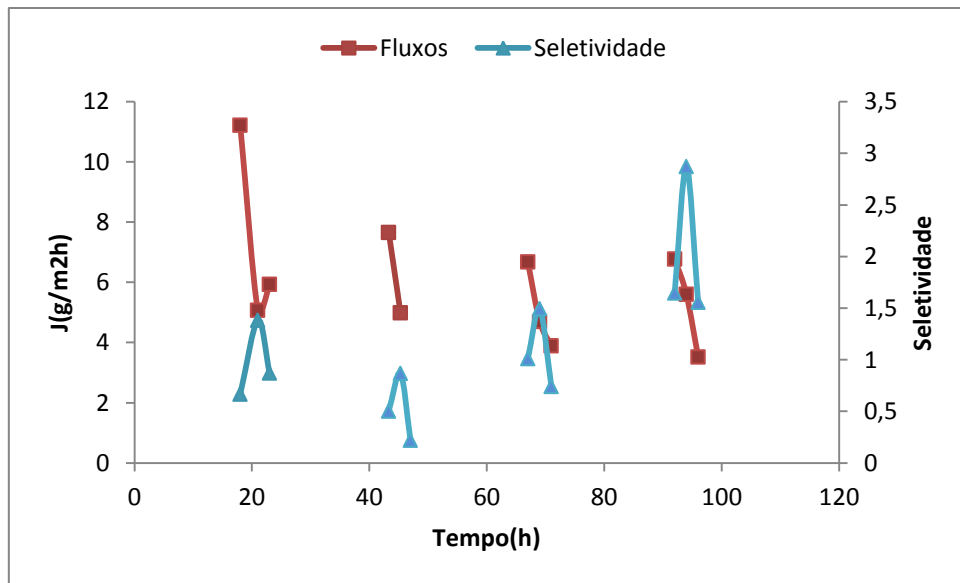


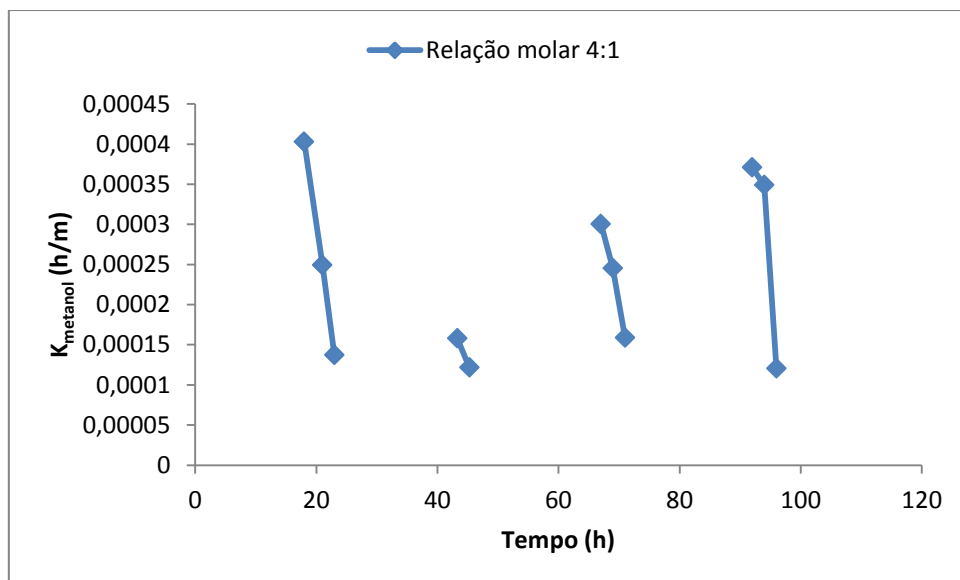
Figura 33. Concentração de água ao longo das reações acopladas à pervaporação ($T=40^{\circ}\text{C}$, razão molar: 4,0:1 e 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm^2).

Com estes resultados, mesmo que a remoção de metanol não tenha sido alta o equilíbrio da reação foi deslocado, pois como foi comentado anteriormente, a razão TMP/biodiesel está sendo incrementada, o que estaria deslocando o equilíbrio da reação para os produtos. Contudo, a reação apresentou certa instabilidade a partir de 40 horas, o que poderia estar relacionado à remoção de água, já que até 40% da quantidade inicial está sendo removida, como apresentado na Figura 34. A água é necessária para manter a enzima ativa (ILLANES, 2008). A remoção de água para este experimento apresentou um comportamento similar àquele exibido para o experimento com razão molar de 4,5:1.

A Figura 35 mostra os resultados de fluxos de permeado, seletividades e dos coeficientes de transferência de massa para esta condição experimental.



(a)



(b)

Figura 34. Avaliação da pervaporação no acoplamento com a reação enzimática de produção de biolubrificante (a) Fluxo permeado total e seletividade ; (b) Coeficiente global de transferência de massa para o metanol . (T= 40°C, razão molar: 4,0:1, 0,4% enzima, 1% água, 370 mL de mistura reacional, área da membrana: 286 cm²).

Em geral, os fluxos de permeado mostraram uma diminuição por cada ciclo de pervaporação, bem correlacionados com os coeficientes de transferência de massa que apresentaram o mesmo comportamento. Esta redução pode estar associada com fatores como aumento da viscosidade, a agitação ou a polarização de concentração.

As seletividades foram maiores do que 1, decorrido 60 h, quando a concentração de metanol é mais alta, sendo coerente com os resultados mostrados na caracterização da membrana plana.

4.3.1. Efeito da maior taxa de remoção de metanol no acoplamento da reação enzimática com a pervaporação

Com o propósito de se aumentar a remoção de metanol na mistura reacional e avaliar o possível efeito na conversão da reação, a área total de membrana utilizada para a remoção de metanol foi elevada de 286 cm² para 492cm² e o volume do reator foi reduzido de 370 mL para 60 mL., passando de uma relação área da membrana/volume da mistura reacional de 0,77 cm²/mL a 8,2 cm²/mL, ou seja quase 10 vezes maior. A razão molar biodiesel/TMP igual a 4,5:1 foi utilizada nos experimentos subsequentes, já que nesta condição foi observada a menor variação nos valores de conversão com a remoção contínua do metanol. Outras variáveis, como temperatura, concentração inicial de água e concentração de enzima foram mantidas constantes.

Antes de conduzir a reação com a remoção de metanol, foi feita uma nova reação em branco no novo sistema. Como a presença do módulo de membranas de fibras ocas no reator poderia afetar com o transporte dos componentes, a reação em branco foi feita incluindo o módulo, porém sem a aplicação do vácuo, ou seja, sem a formação do gradiente de potencial químico que ocasionaria o transporte dos componentes através da membrana. A Figura 36 apresenta os valores de conversão em termos de biodiesel da reação em branco obtidos para este novo sistema.

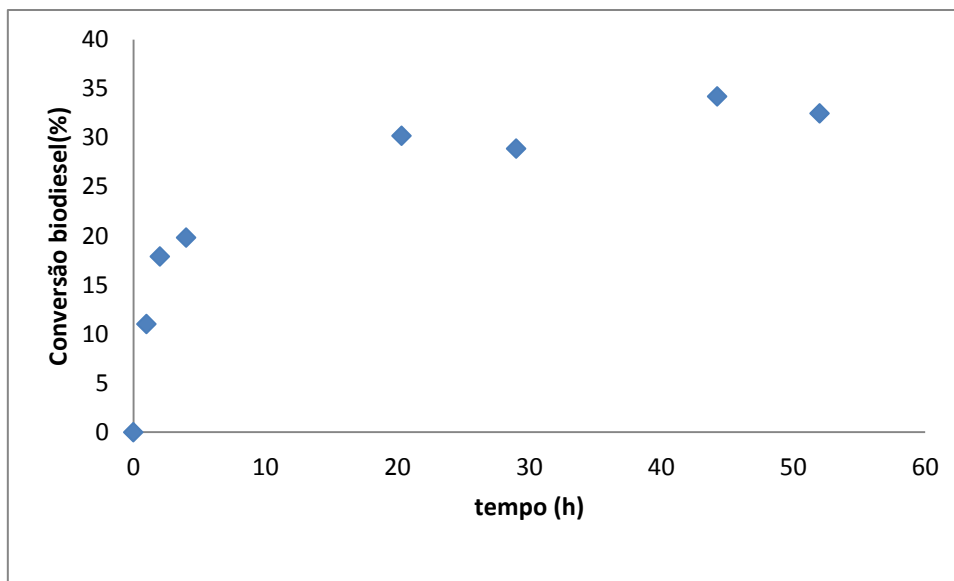


Figura 35. Cinética da conversão da reação enzimática de produção de biolubrificantes sem remoção de metanol por pervaporação no reator com volume de 60mL e área da membrana igual a 492 cm². (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Na curva de conversão da Figura 36, observa-se que a reação atingiu conversão máxima igual a 33%, começando a estabilizar a partir de 20 horas de reação. O esperado era que, como as condições de operação da reação em branco testadas anteriormente (Figura 24) foram mantidas, a conversão máxima se mantivesse a mesma, em torno de 18%. Esta diferença nas conversões poderia estar relacionada com o inchamento da membrana. Apesar de que o valor do inchamento era pouco, a quantidade de fibras no módulo era alto. Isso significa que a membrana poderia ter sorvido parte do biodiesel e parte do metanol na mistura reacional, mesmo não sendo aplicada a pervaporação. Como já é sabido pelo princípio de Le Chatelier, no caso da reação um aumento da relação molar TMP/biodiesel levaria ao aumento da conversão no equilíbrio, igualmente com a remoção de um dos produtos que seria o metanol.

A partir destes valores de conversão da reação em branco, foi feita uma estimativa prévia da concentração de metanol na mistura, usando o valor de fluxo obtido na caracterização da membrana configurada como módulo feixe em U de fibras ocas, mostrado na Tabela 7, considerando a sua remoção aplicada a este novo sistema, novamente sem ter em conta possíveis alterações na cinética da reação. Estes resultados estão apresentados na Figura 37.

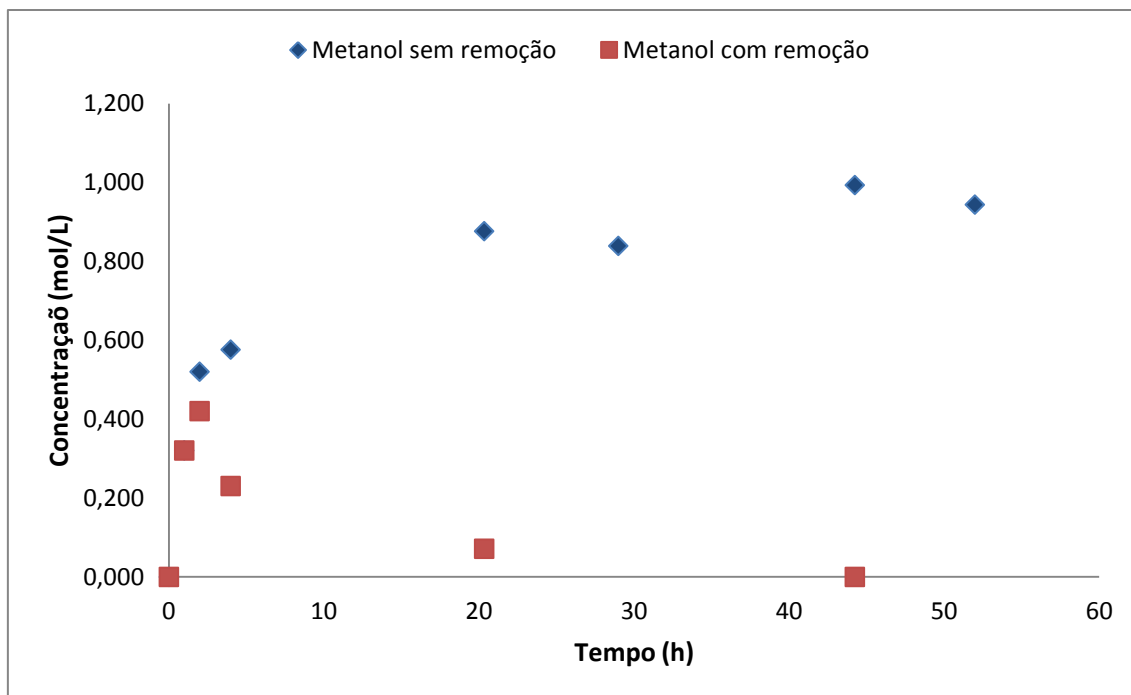


Figura 36. Estimativa da variação da concentração molar de metanol: reação em branco e com o acoplamento da pervaporação (razão molar de biodiesel/TMP 4,5:1, T=40°C, 1% de água em relação massa dos reagentes e 0,4% de lipase em relação aos reagentes, área da membrana 492 cm² e fluxos obtidos na caracterização das membranas em fibra oca)

Na estimativa feita na figura 37, é observado que a remoção de metanol é muito maior no novo sistema e que com 20 horas de reação, quase todo o metanol foi provavelmente removido com o aumento da relação área da membrana/volume, o que incrementaria a conversão da reação. Deve-se ter em conta que, na estimativa, não foi levada em conta alguma possível alteração na cinética ou no equilíbrio da reação.

Foi feito então o acoplamento neste sistema usando as mesmas condições operacionais da nova reação em branco obtendo-se a cinética de conversão mostrada na Figura 38.

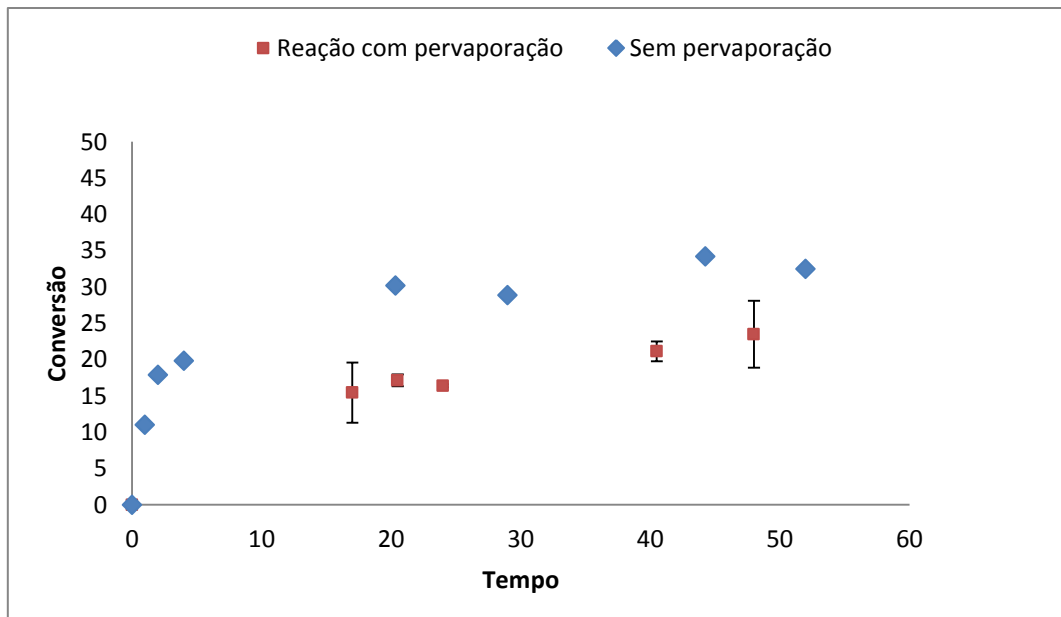


Figura 37. Reação com acoplamento da pervaporação ao reator com maior taxa de remoção de metanol (volume de reator de 60mL e área da membrana de 492 cm², T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Pode ser apreciada nesta curva que a conversão é consideravelmente menor do que a curva sem o acoplamento. Também foi percebida uma diminuição nos fluxos de permeado (Figura 39).

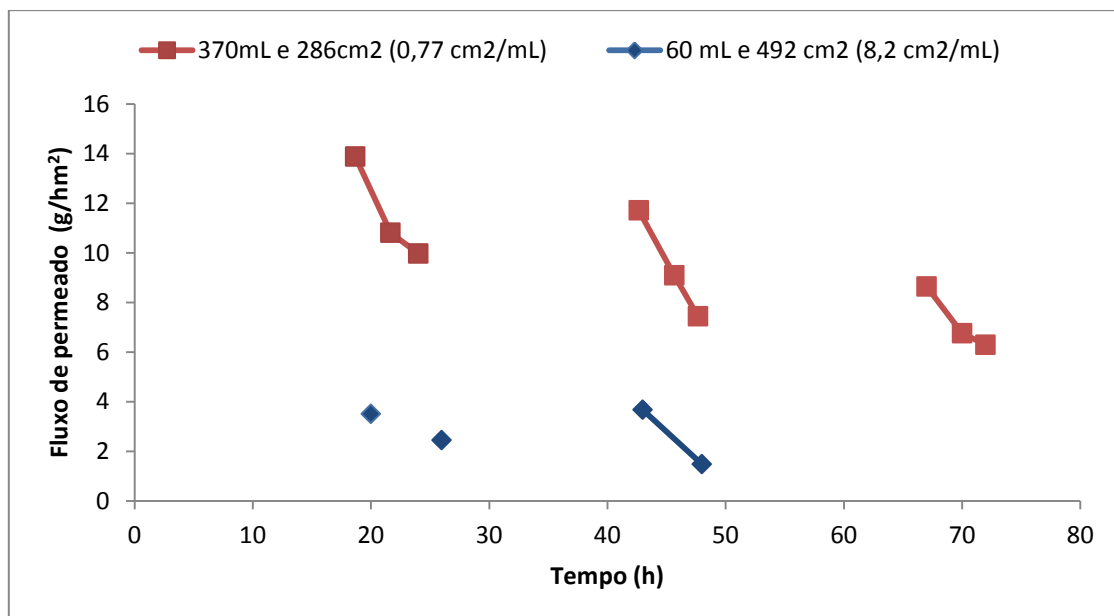


Figura 38 . Efeito da taxa de remoção de metanol sobre os fluxos de permeado da reação enzimática acoplada a pervaporação (A/V de 0,77 e 8,2 cm²/ml, T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água)

É observada uma diminuição drástica dos fluxos de permeado com este novo reator. Este acontecimento pode ser explicado devido ao volume do reator. Pressupõe-se que, no começo da reação, o metanol atingiu certa concentração, e que uma alta remoção por causa da grande área disponível poderia ter provocado uma queda acentuada na concentração de metanol no pequeno reator. Isto geraria uma redução na força motriz, o que fez com que o fluxo de permeado diminuísse notoriamente. Este acontecimento é observado na Figura 40, aonde a concentração de metanol chega a ter valores baixos de ao redor de 0,2 mol/L em comparação com 0,5 mol/L mostrada na Figura 29.

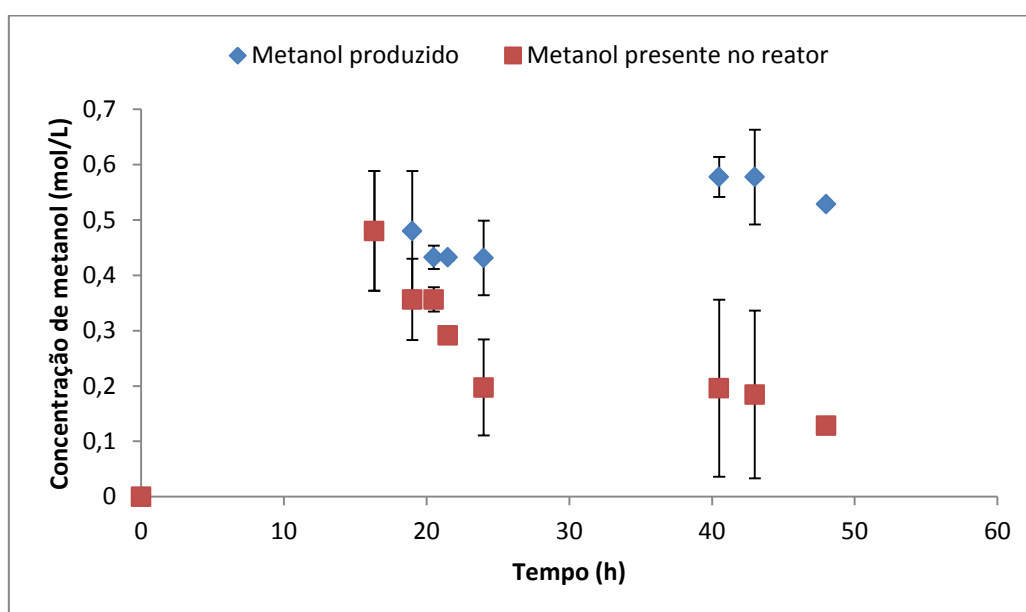


Figura 39. Evolução da concentração de metanol no sistema reacional, reator operado com membranas de pervaporação de maior capacidade de remoção de metanol volume de 60mL e área da membrana de 492 cm². (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água)

Como se observa, existe uma diminuição de 54% em apenas 24 horas e 75% em 48 horas, distintamente da reação com o sistema maior, onde obteve a remoção de 54% só a partir das 70 horas. Isto confirma outra das causas da diminuição drástica do fluxo de permeado por causa da queda na força motriz. Em comparação com a Figura 37 da estimativa do comportamento do metanol, onde mostra uma remoção do 88% do metanol em 20 horas, os resultados do experimento mostraram remoções muito menores (33% no mesmo tempo). Foram analisados também os coeficientes de transferência de massa global do processo (Figura 41). Se compararmos com o

experimento com o sistema de menor relação A/V 0,77 cm²/mL, os coeficientes são consideravelmente menores. Isto pode estar acontecendo por causa da agitação, que não estaria sendo suficiente para chegar à parte da mistura reacional que se encontra entre as fibras centrais do módulo. Segundo CROWDER & CUSSLER (1998), o contato entre fibra e fibra pode diminuir a área de transferência de massa. Os coeficientes de transferência de massa foram calculados com base na área total da membrana, mas sendo que a área útil da membrana seria menor, os dados de transferência de massa poderiam ser menores também. Também a falta de agitação nos espaços entre as fibras (escoamento da mistura reacional dificultado) pode causar um aumento da polarização de concentração nas camadas próximas à superfície da membrana. Esta última razão também pode ser uma das causas responsáveis pela queda nos coeficientes.

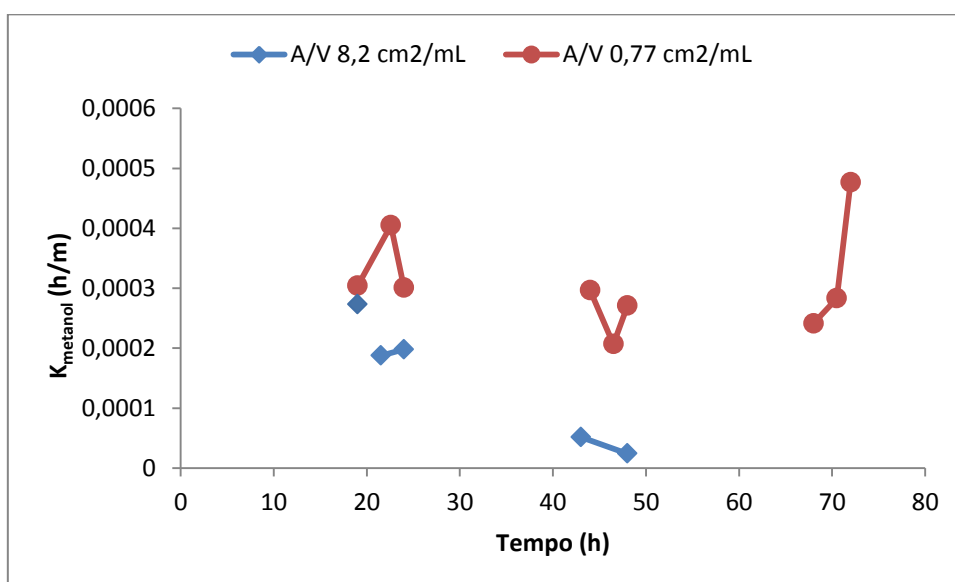


Figura 40. Coeficientes globais de transferência de massa para o metanol durante os testes reacionais (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água, 60 mL de mistura reacional, área da membrana: 492 cm²).

A concentração de água também é um fator importante na produção de metanol. Na Figura 42, se observa que a presença da água vai se reduzindo progressivamente com a conversão, anulando-se praticamente após 40h de reação. Descartados possibilidades de vazamentos, observou-se também a presença de água no permeado de pervaporação além da água inicialmente adicionada ao sistema reacional. Este fato ocorreu em todas as réplicas realizadas.

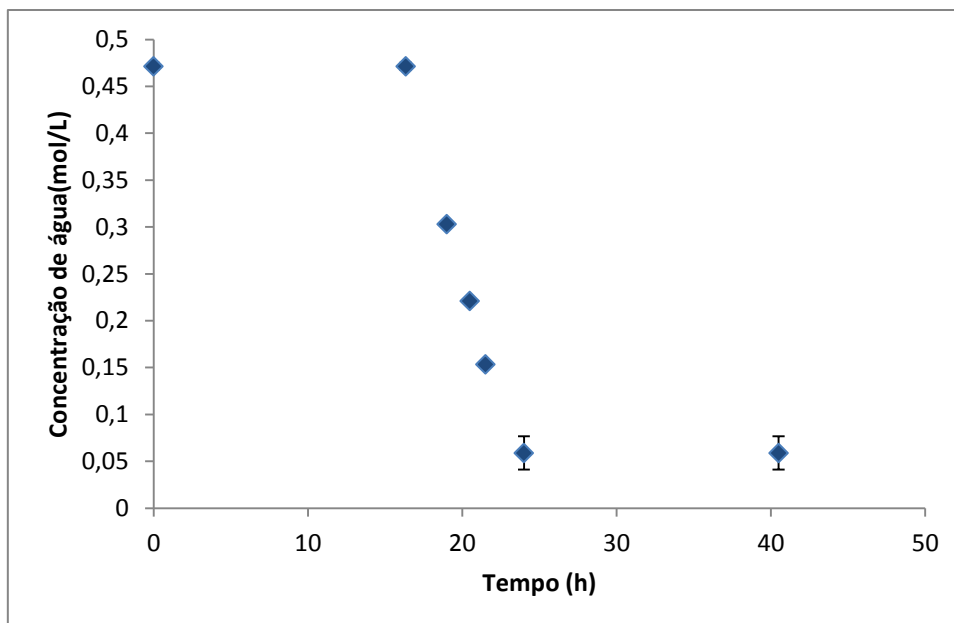


Figura 41. Evolução da presença de água no reator com maior taxa de remoção de metanol (A/V 8,2 cm²/mL(T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Uma possível explicação é que no experimento parte da membrana foi exposta ao ambiente, e é provável que este excesso de água tenha sido tomado do ambiente (Figura 44). As membranas foram fixadas em uma carcaça usando resina epóxi para a sua fixação. Neste módulo particularmente, a resina epóxica não encheu totalmente a carcaça, deixando grande parte das fibras expostas ao ambiente. Tentou-se encher o reator com a mistura reacional de tal forma que toda a área de membrana estivesse em contato com a mistura, mas ao longo do tempo e por causa das amostragens, o volume da mistura reacional diminuiu levemente, deixando parte da área útil exposta ao ambiente e à umidade. A quantidade inicial de água no sistema foi de 0,59 g, e nas análises se calculou que foi removido 0,92 g de água, ou seja, 0,33 g de água a mais em 16 horas de pervaporação, um valor que pode ser considerado baixo, mas que afeta os resultados das análises, razão pela qual só foi possível determinar as seletividades no primeiro dia de reação (Figura 43). É observado que a seletividade diminuiu consideravelmente, mostrando preferência pela permeação da água, que pode ter acontecido pelo aumento da difusão deste componente. A seletividade também diminuiu devido à mudança drástica na concentração de metanol na mistura reacional coerente com os resultados da caracterização da membrana mostrada na Tabela 5.

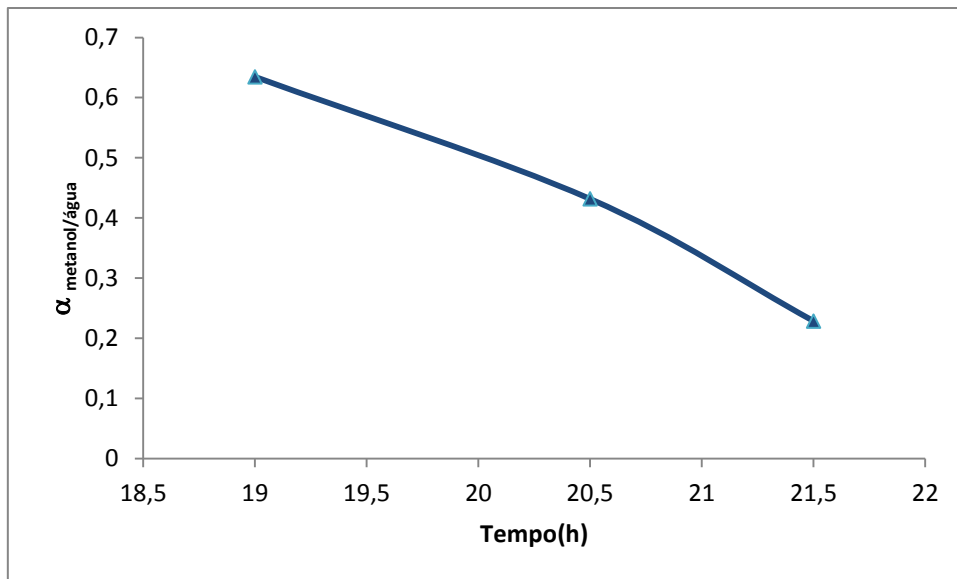


Figura 42. Seletividade do metanol em relação à no reator com relação A/V de 8,2 cm²/mL (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

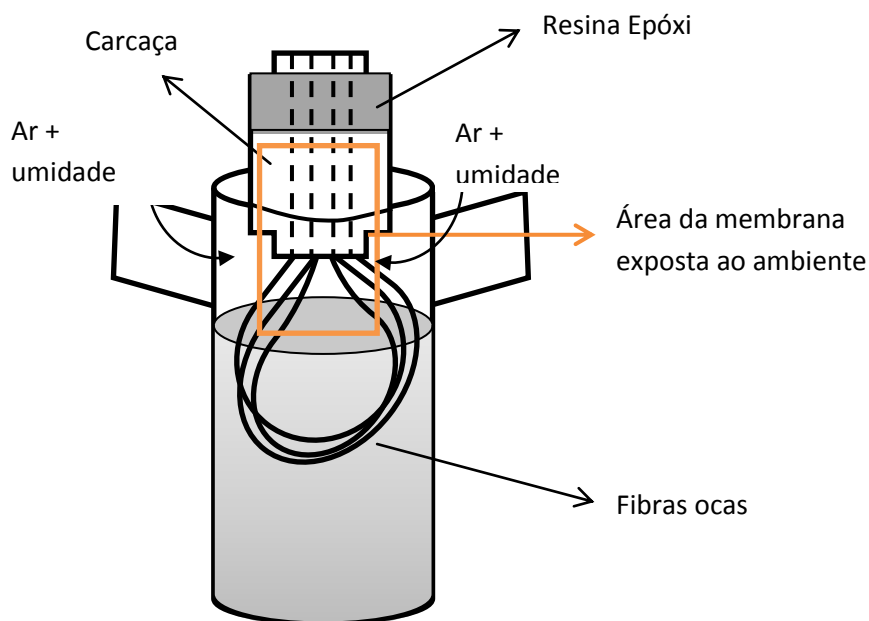


Figura 43. Sistema de membranas de fibra oca no reator de 60 mL. Na figura se mostra indicado em laranja a área das fibras expostas ao ambiente quando a membrana não é totalmente submersa na mistura, possível causa de ter permeado mais água do que a colocada na reação.

Mesmo com essa possível permeação adicional de água oriunda do ar, grande parte da água presente no meio reacional também era removida, já que no começo da

reação a membrana estava totalmente submersa na mistura, não permitindo que a umidade do ar permeasse nas primeiras 24 horas. É observado, na Figura 41, que quase 90% da água foi removida da solução, possivelmente afetando também a atividade enzimática, reduzindo a conversão da reação. Para confirmar esta hipótese, foi conduzida uma reação, sem o acoplamento com a pervaporação, com concentração de água inferior à utilizada nos testes anteriores. Não foi escolhida uma concentração muito baixa de água devido a que não se saberia se com concentrações maiores de água a conversão da reação se veria afetada. Portanto, foi escolhida uma concentração intermediária, que neste caso era 0,38% em massa (Figura 45).

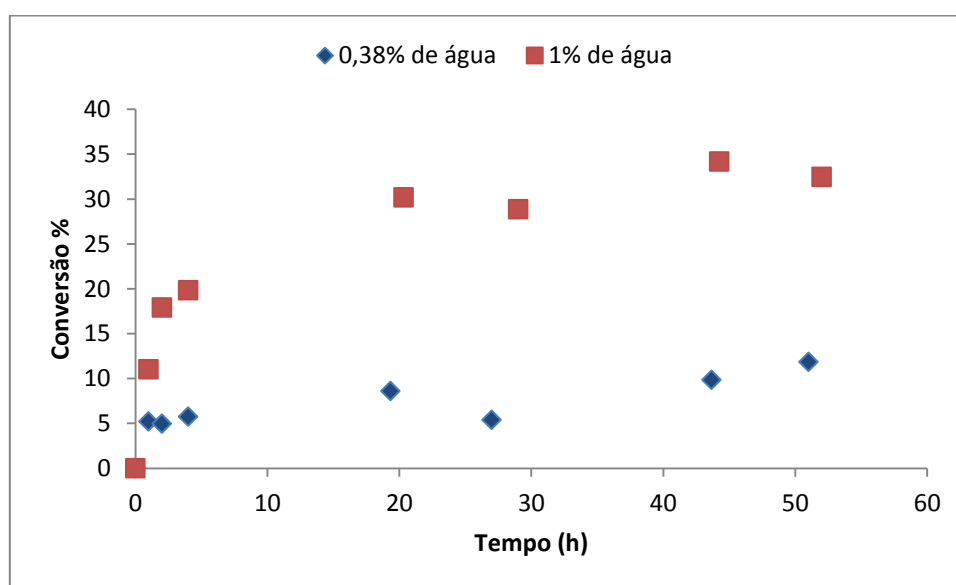


Figura 44. Cinéticas de conversão da reação enzimática sem pervaporação, para duas concentrações iniciais de água (0,38% e 1% , para $T = 40^{\circ}\text{C}$, razão molar: 4,5:1 e 0,4% enzima).

Observa-se claramente que a variação na concentração de água afeta consideravelmente o rendimento da reação. Nota-se que a conversão da reação cai de 30% a 10% aproximadamente, o que comprova que a remoção de água está reduzindo a conversão de biodiesel em biolubrificante.

4.3.2. Acoplamento da pervaporação ao sistema reacional enzimático com adição suplementar de água

Como a rápida remoção de água poderia estar causando a diminuição da conversão, foi definido realizar o mesmo experimento, porém usando uma área menor de membrana e com adição progressiva de água, de modo a repor a quantidade deste componente que está sendo removida pela pervaporação, junto com o metanol. Este novo módulo teve sua carcaça completamente preenchida com a resina epóxi utilizada para a colagem das fibras, de modo a evitar a eventual permeação da umidade do ar nas fibras, pelo menos no início do experimento. A área da membrana usada foi igual a 309 cm², com o reator com 60 mL de volume, resultando em uma relação área/volume igual a 5,15 cm²/mL. Os valores de conversão de biodiesel obtidos para este novo experimento estão apresentados na Figura 46, em conjunto com resultados anteriores sem o acoplamento à pervaporação e com o acoplamento, porém sem a adição suplementar de água.

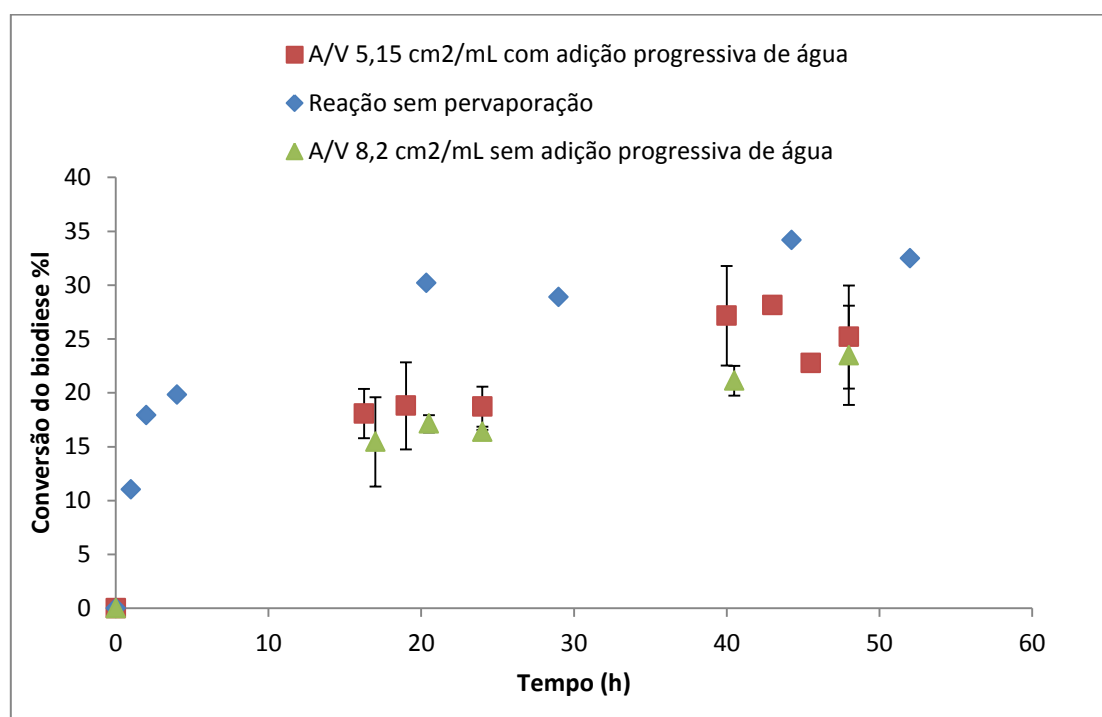
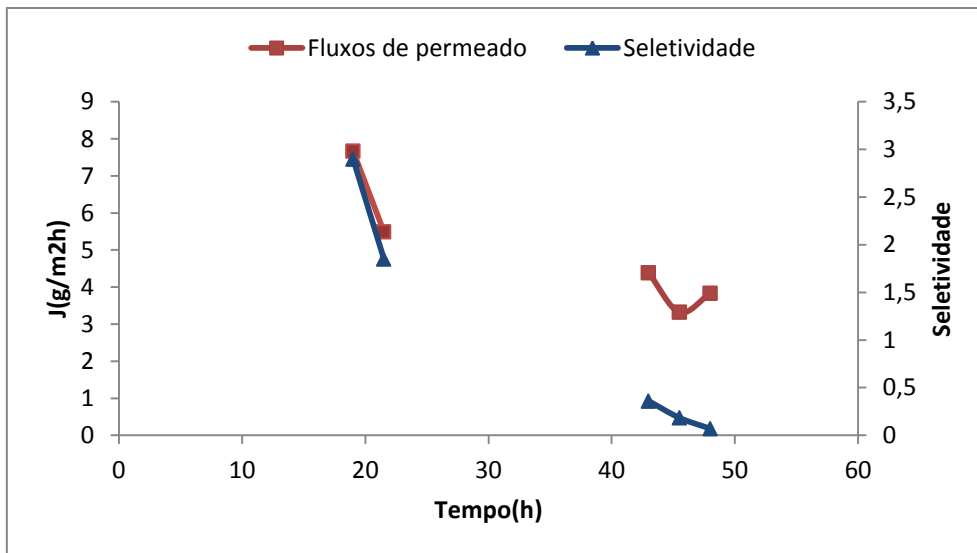


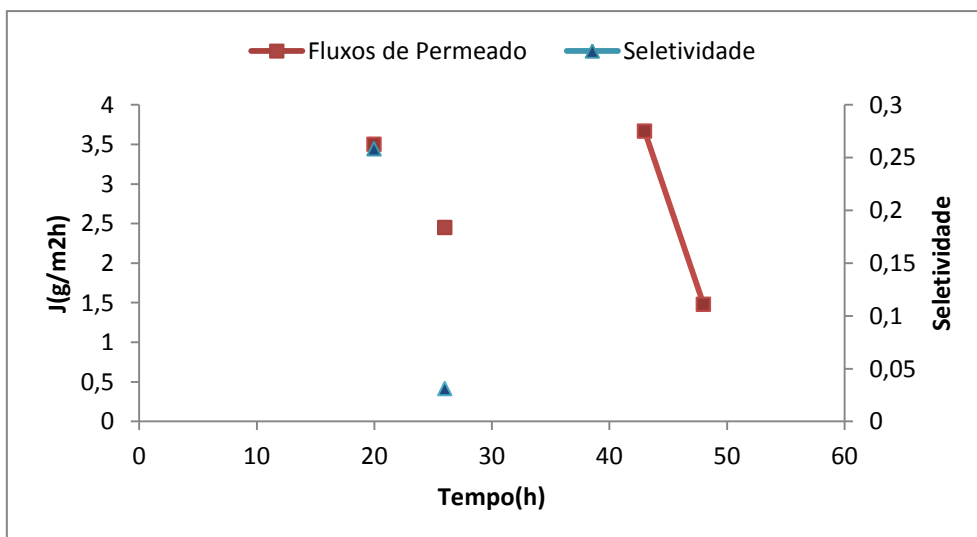
Figura 45. Conversão de biodiesel usando reator com relação área membrana/volume de 5,15 cm²/mL e adição progressiva de água, comparado com o sistema sem adição de água e relação A/V de 8,2 cm²/mL (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Nos resultados obtidos nesta reação, observa-se que a conversão foi apenas ligeiramente superior à obtida na reação sem a adição contínua de água, com valor ainda inferior com relação à reação em branco.

Neste experimento os fluxos de permeado aumentaram em comparação com o experimento com relação A/V de 8,2 cm²/mL (Figura 47). A seletividade ao metanol foi melhorada consideravelmente com este novo sistema, sendo que, para o experimento sem adição de água e relação de 8,2 cm²/mL, a membrana mostrava uma preferência na permeação de água com relação ao metanol, com valores na seletividade inferiores a 1 (Figura 47 b). Enquanto isso, o teste de pervaporação com o experimento de relação 5,15 cm²/mL e adição de água apresentou maior seletividade, com valores próximos a 3, indicando a permeação preferencial do metanol, possivelmente por causa da concentração de metanol (Figura 48) que foi maior. Contudo, neste último experimento, a seletividade ao metanol diminuiu consideravelmente no final, indicando a preferência à permeação de água. Isto está provavelmente relacionado ao fato de que a concentração de metanol também diminuiu drasticamente neste experimento.



(a)



(b)

Figura 46. Fluxos permeados e seletividades de metanol em relação à água de (a) experimento com adição progressiva de água e A/V $5,15 \text{ cm}^2/\text{mL}$ (b) experimento com água apenas da formulação inicial, A/V $8,2 \text{ cm}^2/\text{mL}$ ($T= 40^\circ\text{C}$, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Como a área da membrana foi diminuída, 57% do metanol produzido foi removido em 48 horas em comparação com o 75%, observado para o sistema com 492 cm^2 (Figura 48). Isto fez que a concentração de metanol no sistema fosse levemente maior, aumentando a força motriz para o seu transporte na pervaporação e aumentando o fluxo de metanol.

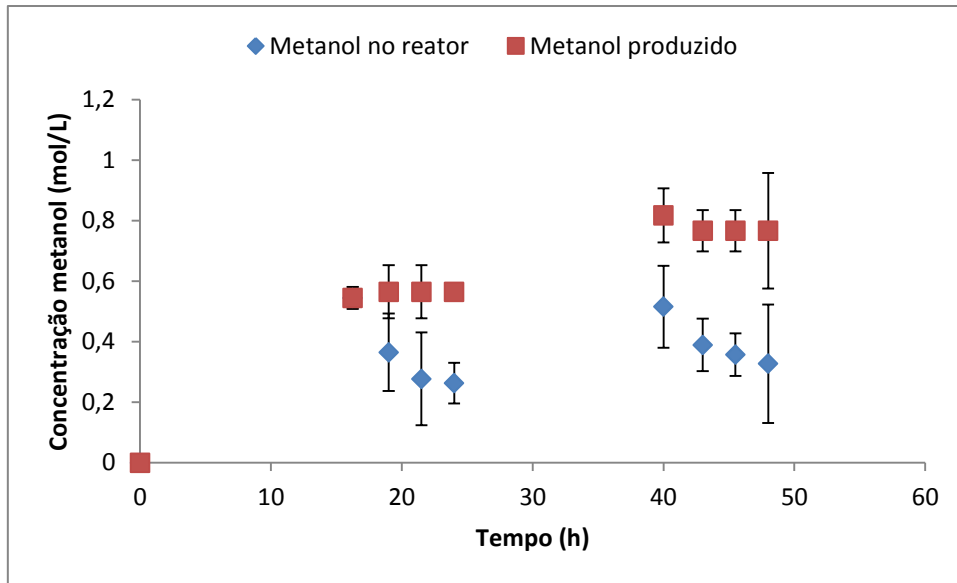


Figura 47. Evolução da concentração do metanol no sistema reacional enzimático acoplado com pervaporação de área menor (A/V 5,15 cm^2/mL) e com adição progressiva de água ($T= 40^\circ\text{C}$, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

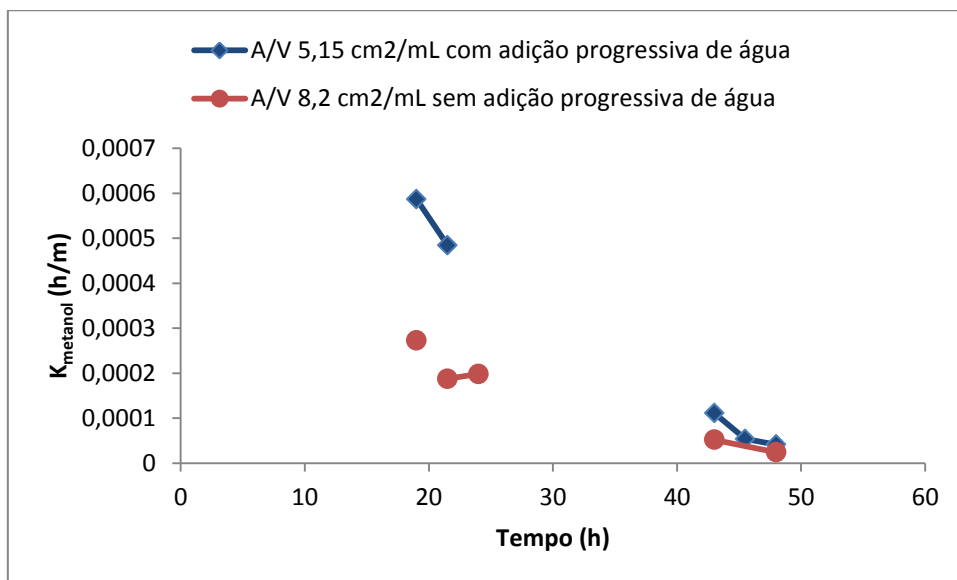


Figura 48. Comparação dos coeficientes de transferência de massa global para os experimentos com adição progressiva de água- A/V 5,15 cm^2/mL e com apenas água da formulação inicial- 8,2 cm^2/mL ($T= 40^\circ\text{C}$, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Na Figura 49, observa-se que o coeficiente de transferência de massa é maior para o último experimento com a adição periódica de água, comparado com aquele verificado no sistema com maior área de membrana sem adição de água. Provavelmente, isso é explicado porque a menor quantidade de fibras do feixe permitiria um escoamento

mais fluido da mistura reacional, diminuindo a polarização de concentração. Assim como no experimento com maior área de membrana, este fenômeno de polarização poderia ser significativo diminuindo a cinética da transferência de massa ao longo do tempo.

Como apresentado na Figura 50, conseguiu-se manter a concentração de água constante na maior parte do tempo e, por conseguinte, a enzima não foi desativada pela sua ausência.

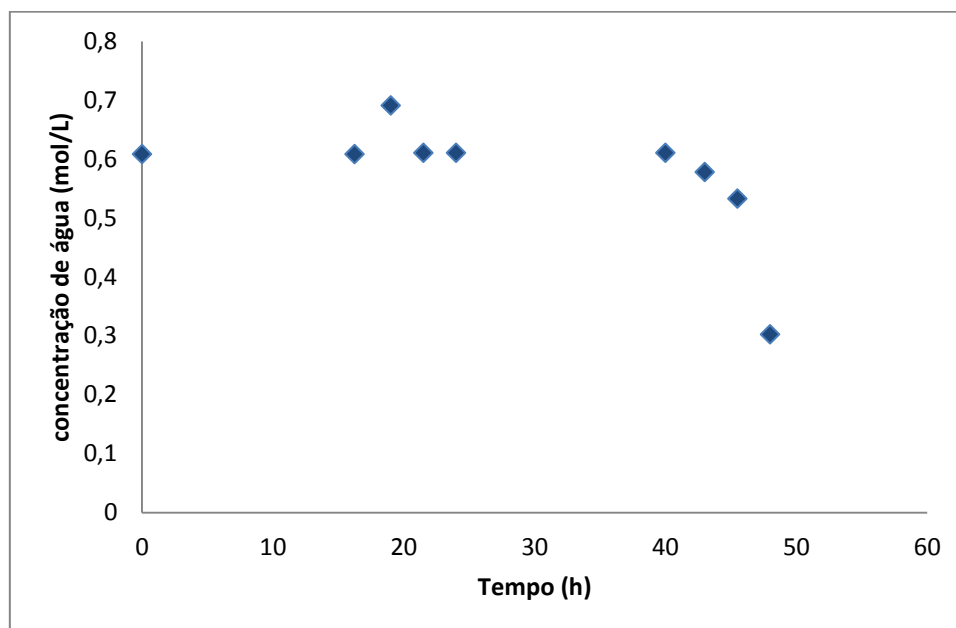


Figura 49. Variação da concentração de água ao longo do tempo no sistema de relação A/V 5,15cm²/mL de área da membrana (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Para testar o efeito da remoção imediata de metanol, foi realizado um teste nas mesmas condições e no mesmo reator de maior área de membrana acima comentados, começando a pervaporação logo depois do início da reação enzimática (diferentemente dos demais experimentos conduzidos até aqui, nos quais a pervaporação somente foi iniciada decorridos 16 horas de reação). Os resultados da cinética da conversão (Figura 51) mostram que um regime de equilíbrio de 20% é atingido quase ao mesmo tempo (aproximadamente 31 h) que o da reação em branco (sem pervaporação). A conversão de equilíbrio é menor que a da reação não assistida por PV.

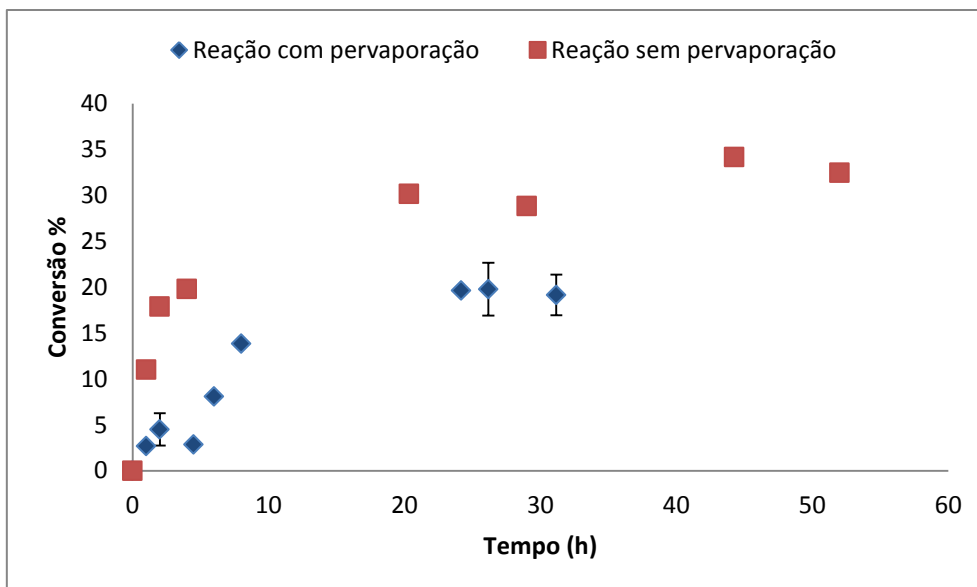


Figura 50. Cinética de conversão da reação enzimática com acoplamento da pervaporação desde o início da reação no sistema com maior taxa de retirada de metanol: relação A/V 5,15cm²/mL e adição contínua de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Os resultados até aqui descritos podem sugerir que o deslocamento do equilíbrio para conversões maiores, via remoção de produto reacional, sugerido pela termodinâmica, não se concretiza. As condições operacionais exploradas nas investigações realizadas tenderam a testar hipóteses que afetam diretamente as concentrações dos componentes no sistema reacional. Assim foi feito com o ajuste da relação área de membrana/volume reacional e a adição contínua de água. Embora o metanol tenha sido removido, não foi conseguido o deslocamento do equilíbrio como se esperava. No entanto, como a pervaporação é um processo de separação com membranas que depende e controla taxas (ou seja cinética) cabe especular sobre a resposta da cinética da reação enzimática quando se remove o metanol.

No trabalho de ZHANG *et al.* (2014), foi aplicada a pervaporação em uma reação de esterificação simples com o propósito de aumentar a conversão. Ele observou que, no começo da reação com o acoplamento, a conversão era notoriamente menor do que a conversão de equilíbrio da esterificação sem a pervaporação. Após um tempo de reação, a conversão foi melhorada obtendo até 80% em comparação com a conversão de equilíbrio que era de 70%. Este resultado é justificado pela definição do fator controlador da reação. Quando na esterificação não se está deslocando o equilíbrio, que é o caso das reações em branco, sem o acoplamento com a pervaporação, a reação está sendo controlada pela termodinâmica. Assim, a reação pode ter taxas altas nas primeiras horas, mas, ao atingir o equilíbrio, a taxa de reação vai ser nula.

Efeito oposto é observado para a reação assistida pela pervaporação. Devido à remoção constante de um dos produtos, a reação vai ser controlada pela cinética e não mais pela termodinâmica, razão pela qual as taxas de conversão podem ser mais lentas, mas o equilíbrio será atingido em uma conversão maior.

Para comprovar se a cinética está realmente controlando a reação enzimática aqui estudada, foi conduzido outro experimento, com as mesmas condições de operação dos últimos experimentos, aplicando a pervaporação apenas após 13 horas de reação e com adição contínua de água. Desta vez, a reação foi conduzida por um tempo mais longo. Os valores de conversão obtidos estão apresentados na Figura 52.

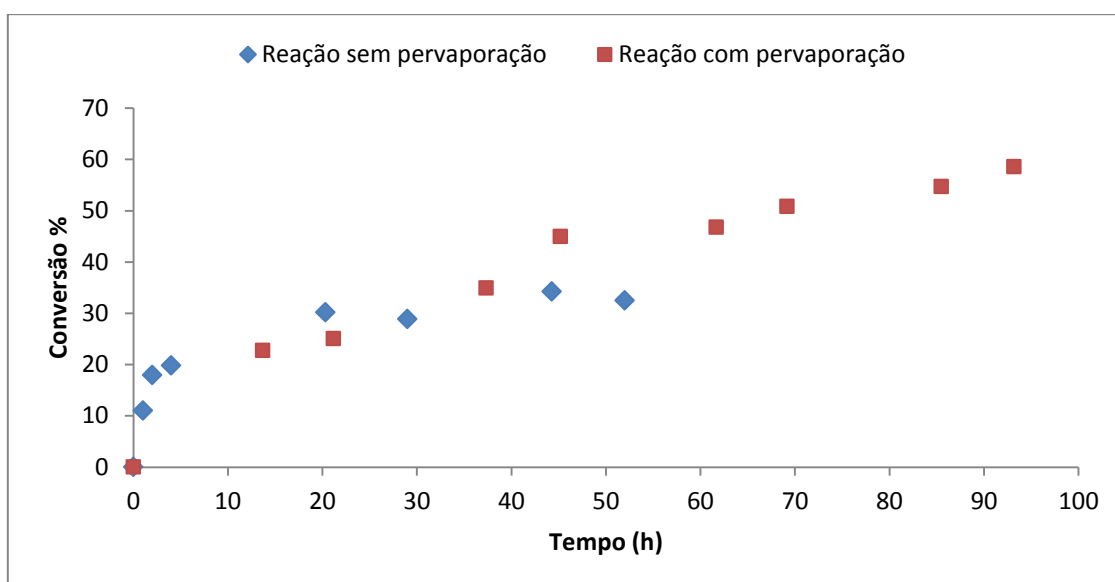


Figura 51. Cinética de conversão da reação com acoplamento no sistema com volume reacional de 60 mL e área da membrana de 309 cm² e adição contínua de água(T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

A Figura 52 comprova então que a reação enzimática acoplada à pervaporação está sendo controlada pela cinética, já que nas primeiras horas as taxas são reduzidas em comparação com a de equilíbrio, mas ao longo do tempo ela continua mantendo taxas altas de conversão. Ao contrário da reação em branco, para as quase 100h de duração do processo, a transesterificação do biodiesel com o acoplamento da pervaporação indica não ter atingido ainda o equilíbrio da reação. Apesar de que a reação em branco não foi avaliada em tempos posteriores há 52 horas, é de prever que a conversão não vai ser maior nesse tempo, devido a que ela já atingiu o equilíbrio como as reações mostradas na Figura 24.

Com relação à concentração do metanol, cuja evolução é apresentada na Figura 53, é observado que ele realmente foi removido, restando apenas 38% do metanol produzido na mistura reacional em 93 horas de reação. Aparentemente foi atingido um regime permanente entre a produção de metanol durante a reação e a sua remoção através da pervaporação. Destes resultados, é possível deduzir que é necessária uma concentração de metanol aproximadamente de 0,5 mol/L para garantir o gradiente e conduzir a pervaporação e ao mesmo tempo para levar a cabo o deslocamento do equilíbrio da reação.

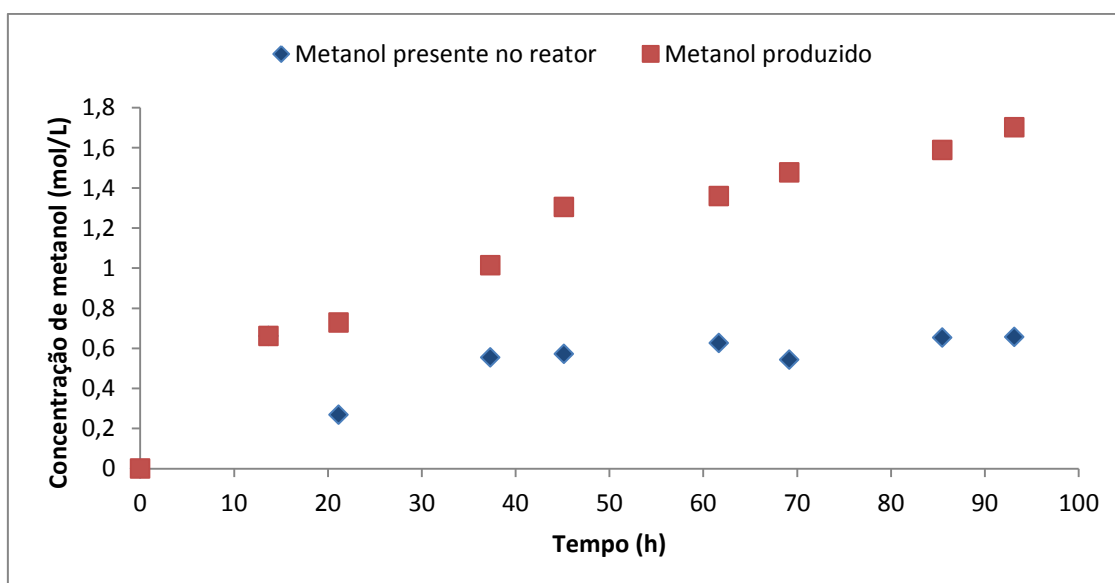


Figura 52. Evolução da concentração do metanol no sistema reacional enzimático acoplado a pervaporação , com volume reacional de 60 mL e área da membrana de 309 cm² (5,2 cm²/mL) com adição contínua de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Como se está produzindo mais produto no final da reação, a viscosidade deve ser maior pela presença do biolubrificante, o que é um fator importante no transporte dos componentes e que afeta diretamente aos coeficientes de transferência de massa, apresentados para o metanol na Figura 54. Segundo os resultados obtidos por DA SILVA, um aumento da viscosidade de 62% levaria a um aumento da viscosidade de 17,25 cS a 76,73 cS, ou seja, um aumento 4,5 vezes maior.

A viscosidade também pode ser um fator que afetou a transferência de massa nos experimentos anteriores, mas, como foi obtido mais produto neste último experimento, a sua influência pode ser mais revelada justamente aqui. Em comparação com o sistema sem adição periódica de água e com maior área de membrana (8,2 cm²/mL),

os coeficientes globais foram discretamente maiores, como foi observado na Figura 50, justificado por conta da menor quantidade de fibras no módulo como foi anteriormente explicado.

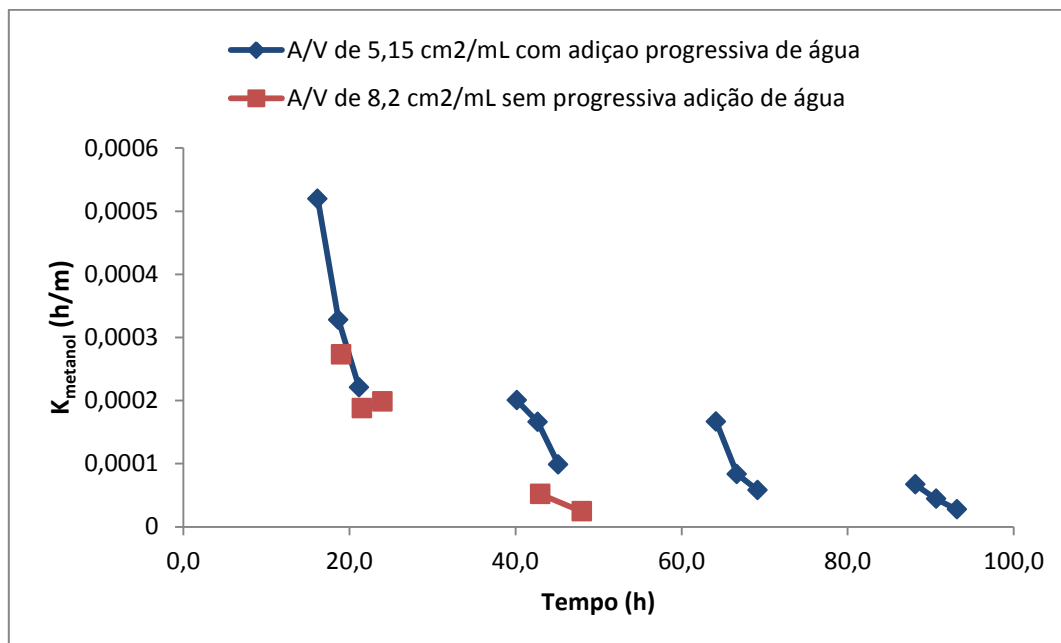


Figura 53. Coeficientes de transferência de massa global no sistema reacional enzimático acoplado com a pervaporação, comparando condições operacionais: A/V de $5,15 \text{ cm}^2/\text{mL}$ com adição progressiva de água; e sistema A/V $8,2 \text{ cm}^2/\text{mL}$ sem adição progressiva de água ($T = 40^\circ\text{C}$, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Com relação à presença de água no sistema, sua concentração foi também mantida aproximadamente constante, evitando assim a desativação da lipase (Figura 55).

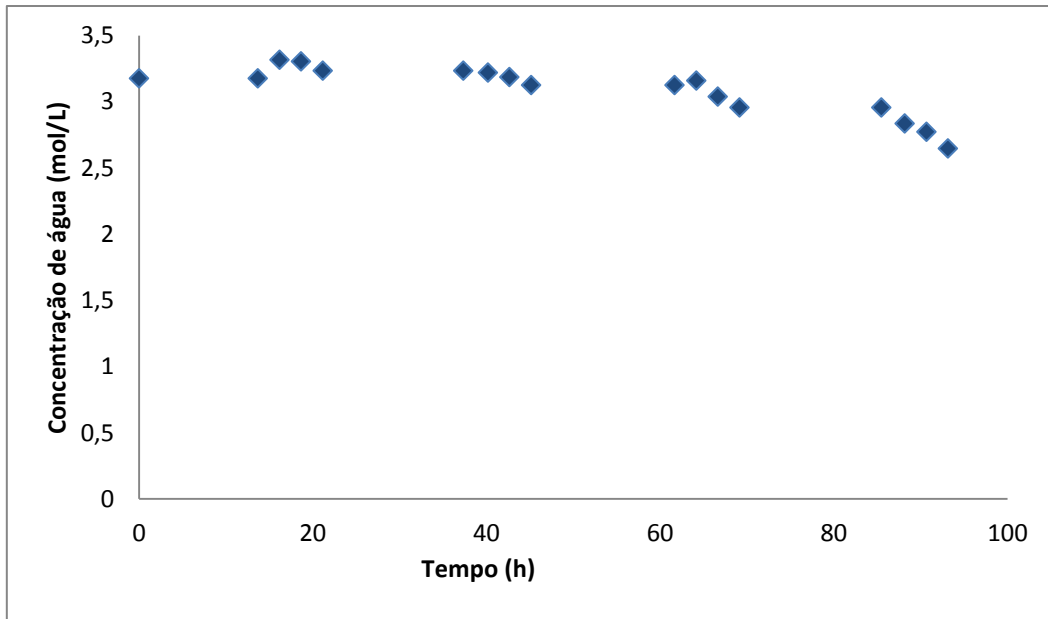


Figura 54. Concentração de água no sistema com volume reacional de 60 mL e área da membrana de 309 cm² (5,15 cm²/mL) e adição contínua de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

Na maioria das vezes as seletividades do processo foram maiores do que 1, o que significa que o metanol permeou preferencialmente (Figura 56). Contudo, as seletividades experimentaram uma queda ao longo do tempo. Os fluxos de permeado também experimentam uma queda que, segundo os resultados apresentados na Figura 56, a causa disso pode ser a diminuição no transporte na mistura reacional ou na camada limite na superfície da membrana, ou seja, pela polarização de concentração.

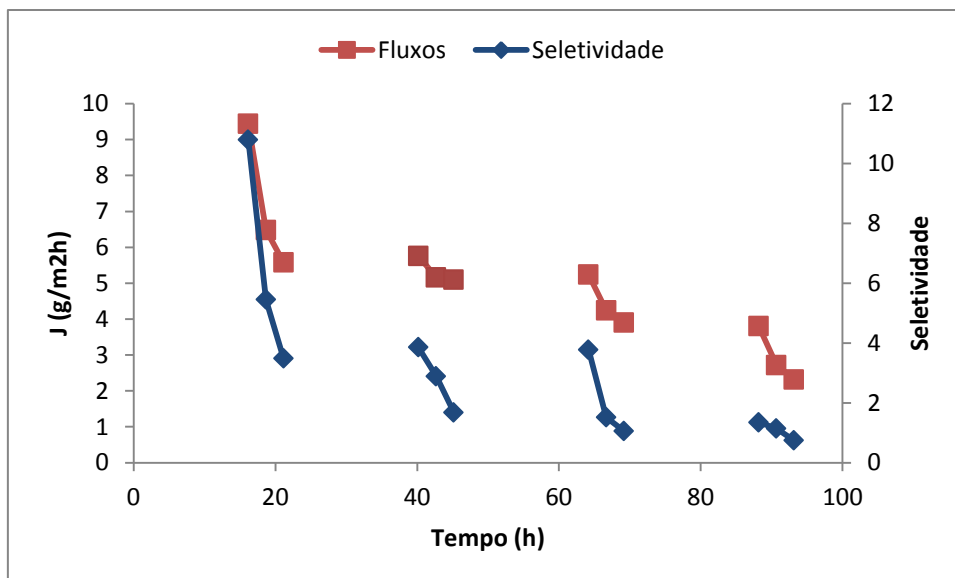


Figura 55. Fluxos de permeado e seletividades do metanol no sistema com volume reacional de 60 mL, área da membrana de 309 cm² (5,15 cm²/mL) e adição contínua de água (T= 40°C, razão molar: 4,5:1, 0,4% enzima, 1% água).

As quedas nas seletividades foram registradas nos experimentos onde foi diminuído o volume reacional a 60 mL e para o qual foi percebida uma mudança maior nos coeficientes de transferência de massa. Observando os primeiros experimentos (Figura 31b), as seletividades se mostraram constantes por cada ciclo de pervaporação. Contrário a isso, a seletividade diminuiu bastante ao longo do tempo apesar da concentração de metanol da mistura aumentar com o tempo. Isso pode indicar o aumento da permeação da água pelo aumento da difusão dela, sendo ela uma molécula menor. Cabe também observar que, se o experimento no sistema reacional com relação área da membrana/volume de 8,2 cm²/mL (maior) fosse deixado reagir por um tempo mais longo sem a adição de água, não seria observado o deslocamento do equilíbrio, já que a redução da quantidade de água conduziria à redução das taxas da reação de transesterificação.

5. CONCLUSÕES

Visando melhorar o rendimento do processo, esta dissertação teve como objetivo o estudo da viabilidade do acoplamento da pervaporação a um sistema reacional enzimático que produz um novo biolubrificante a partir de biodiesel de mamona, por transesterificação catalisada por lipases em presença de trimetilolpropano. Neste sentido, as seguintes principais conclusões podem ser destacadas a seguir:

- 1) Foi possível acoplar com sucesso, em um mesmo dispositivo, em escala de bancada, um modulo-feixe de fibras ocas de poli(dimetil siloxano) (PDMS) coladas numa configuração em U, e um reator tipo balão de vidro, que permite a realização da reação enzimática de interesse com a retirada contínua e simultânea de produtos voláteis, como o metanol. As propriedades básicas de desempenho obtidas permitem projetar módulos e sistemas adaptáveis a operações industriais de maior porte.
- 2) A pervaporação acoplada à reação enzimática permite melhorar o rendimento da transesterificação do biodiesel: foi possível obter uma conversão de 58% em 93 horas usando o acoplamento da reação com a pervaporação em comparação com a conversão de equilíbrio de 33%, obtida sem a remoção de metanol, para as mesmas condições experimentais. Este expressivo aumento superior a 75% no valor da conversão de equilíbrio, que poderia ser ainda maior se a reação com as melhores condições experimentais fosse conduzida por um período mais longo (Figura 52), pode representar uma grande redução no custo final do processo de produção do biolubrificante em estudo. Ainda, é um indicativo claro do benefício alcançado pela remoção contínua de um dos componentes de um meio reacional por pervaporação.
- 3) O acoplamento da pervaporação seria aplicável para reduzir a concentração da lipase de *Candida rugosa*, comercialmente chamada Lipomod 34P, a fim de se diminuir os custos relacionados ao uso do biocatalisador. Ao mesmo tempo, o acoplamento viabilizaria o uso de enzimas de menor custo, porém com menor atividade.
- 4) Foi possível controlar com sucesso a taxa de remoção de voláteis como o metanol variando a relação área de membrana/volume reacional. Simulações de fluxos permeados destes componentes feitas a partir de dados da permeação da mistura reacional multicomponente, em membranas planas e na forma de fibras ocas, permitiu projetar e construir módulos-feixes em U com

áreas de membranas na forma de fibras ocas de PDMS adequadas aos volumes dos reatores escala de bancada, variando de 0,7 a 8,2 cm²/mL.

- 5) O uso de membranas hidrofóbicas densas de PDMS garante a não passagem dos reagentes e do produto, mas não impediu a permeação de água. Nos sistemas montados neste estudo, a eficiência da lipase foi mantida alimentando água periodicamente para compensar suas perdas por pervaporação.
- 6) Para uma membrana hidrofóbica selecionada como o PDMS, as principais variáveis operacionais que se revelaram importantes neste estudo foram além das composições iniciais da mistura reacional (relação molar biodiesel: trimetilolpropano, aqui testada nos níveis 4,0:1 e 4,5:1) , a presença de metanol e água durante o processo, e por conseguinte a taxa de remoção de produtos voláteis. Se por um lado, a remoção total do metanol não garante necessariamente conversões mais elevadas, a presença da água numa concentração adequada é condição necessária para a eficiência da lipase como catalisador.
- 7) A remoção de metanol nos experimentos também foi afetada pela transferência de massa na mistura reacional, sendo a viscosidade e a agitação no sistema os principais fatores que afetam no transporte dos componentes na mistura reacional.
- 8) Foi possível demonstrar que o acoplamento da pervaporação a reação enzimática é controlado pela cinética e não pela termodinâmica. Este fato atrasa o aparecimento do deslocamento do equilíbrio termodinâmico original da conversão biodiesel ao biolubrificante.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Avaliação do acoplamento de reação e pervaporação testando outras membranas que possam ser mais seletivas ao metanol para evitar ou pelo menos reduzir a adição contínua de água.
- 2) Avaliação de outras variáveis operacionais, tais como temperatura, concentração da enzima, concentração de água e mais relações molares no acoplamento com a pervaporação.
- 3) Investigação da viabilidade econômica do uso de acoplamento da pervaporação com a reação em comparação com outros processos convencionais.
- 4) Determinação da cinética da transesterificação usando o modelo de Michaelis-Menten para modelagens mais detalhadas.
- 5) Estudo de outras lipases na transesterificação para a produção do biolubrificante.
- 6) Estudo de outro processo de separação com membranas tal como a destilação com membranas, usando uma membrana microporosa hidrofílica para a remoção de metanol.
- 7) Estudo do desempenho da seletividade no acoplamento de pervaporação e reação usando a membrana de silicone (PDMS).
- 8) Estudo da adsorção da lipase na membrana de PDMS e como afeta no rendimento da reação.

7. BIBLIOGRAFIA

ÅKERMA, C. O.; HAGSTRÖM, A. E. V.; MOLLAANMAD, M. A.; KARLSSON, S.; HATTI-KAUL, R. "Biolubricant synthesis using immobilised lipase: Process optimisation of trimethylolpropane oleate production". **Process Biochemistry**, v. 46, n. 12, pp. 2225–2231, 2011.

ÅKERMAN, C. O.; GABER, Y.; GHANI, N. A.; LÄMSÄ, M.; HATTI-KAUL, R. "Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts". **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 72, n. 3-4, pp. 263–269, 2011.

AZEREDO, L. A I. DE; GOMES, P. M.; SANT'ANNA, G. L.; CASTILHO, L. R.; FREIRE, D. M. G. "Production and regulation of lipase activity from *Penicillium restrictum* in submerged and solid-state fermentations". **Current microbiology**, v. 54, n. 5, pp. 361–5, 2007.

BAKER, R. **Membrane Technology & Applications**. 2nd ed. Wiley, 2004.

BANNISTER, K. E. *Lubrication for Industry*. 1ra ed. Nova York, Estados Unidos: Industrial Press Inc., 1996.

BASRI, M.; KASSIM, M. A.; MOHAMAD, R.; ARIFF, A. B. "Optimization and kinetic study on the synthesis of palm oil ester using Lipozyme TL IM". **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 85-86, p. 214–219, 2013.

BIOLUBS. Biolubricants. Disponível em:

<<http://www4.total.fr/pdf/lubricants/products/Cross-Category.pdf>>. Acesso em: 31/12/2013.

CHEN, W.; MARTIN, C. R. "Highly methanol-selective membranes for the pervaporation separation of methyl t-butyl ether / methanol mixtures". **Journal of Membrane Science**, v. 7388, n. 95, pp. 101–108, 1995.

CRESPO, J. G.; BÖDDEKER, K. W. **Membrane Processes in Separation and Purification**. Curia, Portugal: Kluwer Academic Publishers, 1994.

CROWDER, R. O.; CUSSLER, E. L. "Mass transfer resistances in hollow fiber pervaporation". **Journal of Membrane Science**, v. 145, n. February, pp. 173–184, 1998.

DA SILVA, J. A. C. DA. OBTENÇÃO DE UM LUBRIFICANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE ÉSTERES DO BIODIESEL DA MAMONA VIA CATÁLISE ENZIMÁTICA E ESTUDOS DE ESTABILIDADES OXIDATIVA E TÉRMICA, 2012. Universidade Federal do Rio de Janeiro. DIAS, J. M.; ARAÚJO, J. M.; COSTA, J. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. "Biodiesel production from raw castor oil". **Energy**, v. 53, pp. 58–66, 2013.

DÖRMÖ, N.; BÉLAFI-BAKÓ, K.; BARTHA, L.; EHRENSTEIN, U.; GUBICZA, L. "Manufacture of an environmental-safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free system". **Biochemical Engineering Journal**, v. 21, n. 3, pp. 229–234, 2004.

FAO. Food & Agricultural Organization of The United Nations. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. .

FIGUEIREDO, K. C. S.; SALIM, V. M. M.; BORGES, C. P. "Ethyl oleate production by means of pervaporation-assisted esterification". **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 04, pp. 609–617, 2010.

FOGLER, H. Elements of chemical reaction engineering. 3rd ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

FREEDONIA. World Enzymes Industry - market research report. Disponível em: <<http://www.reportlinker.com/p0747897-summary/World-Enzymes-Industry.html>>. Acesso em: 18/12/2013.

FREIRE, D. M. G.; SILVA, M. F.; CASTRO, A. M. DE; et al. "Concentration, partial characterization, and immobilization of lipase extract from *P. brevicompactum* by solid-state fermentation of babassu cake and castor bean cake". **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 164, n. 6, pp. 755–66, 2011.

GORRI, D.; IBÁÑEZ, R.; ORTIZ, I. "Comparative study of the separation of methanol – methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane". **Journal of membrane Science**, v. 280, pp. 582–593, 2006.

GUPTA, S.; KUMAR, R.; TYAGI, S.; RAO, P. V. C. "Production of biolubricant base stock". **Digital refining**, pp. 1–6, 2012.

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

HAMID, H. A.; YUNUS, R.; RASHID, U.; CHOONG, T. S. Y.; AL-MUHTASEB, A. H. "Synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as potential biolubricant: Chemical kinetics modeling". **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, pp. 532–540, 2012.

HONARY, L. A. T. *Biodegradable/Biobased Lubricants and Greases*. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/240/biodegradable-biobased-lubricants>>. Acesso em: 29/12/2013.

HONARY, L.; RICHTER, E. *Biobased Lubricants and Greases: Technology and Products*. John Wiley & Sons, 2011.

HOWELL, J. A. *The Membrane Alternative: Energy Implications for Industry: Watt Committee Report Number 21*. The Watt Committee on Energy by Elsevier Applied Science, 2004.

ILLANES, A. *Enzyme Biocatalysis*. Valparaíso, Chile: Springer, 2008.

JONQUIÈRES, A.; CLÉMENT, R.; LOCHON, P.; et al. "Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries". **Journal of Membrane Science**, v. 206, n. 1-2, pp. 87–117, 2002.

KAMEI, N.; HIRAOKA, S.; KATO, Y.; et al. "Power correlation for paddle impellers in spherical and cylindrical agitated vessels". **KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU**, v. 21, pp. 41–48, 1995.

KAMIL, R. N. M.; YUSUP, S. "Modeling of reaction kinetics for transesterification of palm-based methyl esters with trimethylolpropane". **Bioresource technology**, v. 101, n. 15, pp. 5877–84, 2010.

KEMP, R. A.; MACRAE, A. R. "Biodiesel production device has piston flow reaction device that is provided with methanol and alkali inlet, and film evaporator provided with

glycerin and crude biological diesel oil outlet". ,1992. Netherlands: European Patent Office.

KEURENTJES, J. T. F.; JANSSEN, G. H. R.; GORISSEN, J. J. "The esterification of tartaric acid with ethanol : kinetics and shifting the equilibrium". **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 24A, pp. 4681–4689, 1994.

KORKMAZ, S.; SALT, Y.; HASANOGLU, A.; et al. "Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane". **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, pp. 102–107, 2009.

LUE, S. J.; OU, J. S.; KUO, C. H.; CHEN, H. Y.; YANG, T. "Pervaporative separation of azeotropic methanol / toluene mixtures in polyurethane – poly (dimethylsiloxane) (PU – PDMS) blend membranes : Correlation with sorption and diffusion behaviors in a binary solution system" **Journal of Membrane Science**, v. 347, pp. 108–115, 2010.

MACCABE, A. P.; JULIO POLAINA. *Industrial Enzymes: Structure, Function and Applications*. 1st ed. Springer, 2007.

MALEKI, E.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. N. "Castor oil — a more suitable feedstock for enzymatic production of methyl esters". **Fuel Processing Technology**, v. 112, pp. 129–132, 2013.

MANDAL, S.; PANGARKAR, V. G. "Separation of methanol – benzene and methanol – toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon", **Journal of Membrane Science** , v. 201, pp. 175–190, 2002.

MATSUURA, T. *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*. Ottawa, Canada: CRC Press, 1993.

MENDOZA, G.; IGARTUA, A.; FERNANDEZ-DIAZ, B.; et al. "Vegetable oils as hydraulic fluids for agricultural applications". **Grasas y Aceites**, v. 62, n. 1, pp. 29–38, 2011.

MEYLAN, W. M.; HOWARD, P. H. "Bond contribution method for estimating henry's law constants". **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 10, n. 10, pp. 1283–1293, 1991.

MOHAMMADI, T.; AROUJALIAN, A.; BAKHSHI, A. "Pervaporation of dilute alcoholic mixtures using PDMS membrane". **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 7, pp. 1875–1880, 2005.

MONTEIRO, J. M. G. Plantio de Oleaginosas por Agricultores Familiares do Semi-árido Nordeste para produção de Biodiesel como uma Estratégia de Mitigação e Adaptação às Mudanças Climáticas., 2007. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MORTIER, R. M.; FOX, M.; ORSZULIK, S. T. Chemistry and Technology of Lubricants. Springer, 2011.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. 2nd ed. Enschede, The Netherlands: Luwe Academic Publishers, 1996.

NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. "Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview". **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, pp. 764–774, 2012.

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

PABBY, A. K.; RIZVI, SYED S. H.; SASTRE, ANA M. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.

PADT, A. VAN DER; SEWALT, J. J. W.; RIET, K. VAN. "On-line water removal during enzymatic triacylglycerol synthesis by means of pervaporation".. **Journal of membrane Science**, v. 80, pp. 199–208, 1993.

PEARCE, G. K. "Liquid ester production. by reacting alcohol with carboxylic acid using acid catalyst and including pervaporation membrane in process for continuous removal of water of reaction". ,1987. GB.

PENG, M.; VANE, L. M.; LIU, S. X. "Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation". **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, pp. 69–90, 2003.

QI, R.; WANG, Y.; LI, J.; ZHAO, C.; ZHU, S. "Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane". **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, pp. 545–552, 2006.

QUINCHIA, L. A.; DELGADO, M. A.; REDDYHOFF, T.; GALLEGOS, C.; SPIKES, H. A. "Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers". **Tribology International**, v. 69, pp. 110–117, 2014.

RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L.; SONAWANE, S. S. "Enhancement of Esterification Reaction by Pervaporation Reactor: An Intensifying Approach". **Procedia Engineering**, v. 51, n. NUIcone 2012, pp. 330–334, 2013.

SALAS, J. J.; RUIZ-MÉNDEZ, M. V.; GARCÉS, R. "Prologue: Biodegradable lubricants from vegetable oils". **International Journal of Fats and Oils**, v. 62, n. 1, pp. 3989, 2011.

SANGEETHA, R.; ARULPANDI, I.; GEETHA, A. "Bacterial Lipases as Potential Industrial Biocatalysts an Overview". **Research Journal of Microbiology**, v. 1, pp. 1–24, 2011.

SANO, T.; HASEGAWA, M.; KAWAKAMI, Y.; YANAGISHITA, H. "Separation of methanol / methyl-tert-butyl ether mixture by pervaporation using silicalite membrane". **Journal of membrane Science**, v. 107, pp. 193–196, 1995.

SANTANA, G. C. S.; MARTINS, P. F.; LIMA DA SILVA, N. DE; et al. "Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil". **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 5-6, pp. 626–632, 2010. Institution of Chemical Engineers.

SEIDEL-MORGENSTERN, A. *Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield*. Mandeburg, Alemanha: John Wiley & Sons, 2010.

SILVA CÉSAR, A. DA; OTÁVIO BATALHA, M. "Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality". **Energy Policy**, v. 38, n. 8, pp. 4031–4039, 2010.

SMITH, J. M.; VANNESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Termodinámica en Ingeniería Química*. 5th ed. Troy, United States: McGrawHill, 1997.

SMITHA, B.; SUHANYA, D.; SRIDHAR, S.; RAMAKRISHNA, M. "Separation of organic–organic mixtures by pervaporation: a review". **Journal of Membrane Science**, v. 241, n. 030715, pp. 1–21, 2004.

TOTTEN, G. E.; VESTBROOK, S. R.; SHAH, R. J. *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing, Volume 1*. 1ra ed. ASTM International, 2003.

UOSUKAINEN, E.; LINKO, Y.; LÄMSÄ, M.; TERVAKANGAS, T.; LINKO, P. "Transesterification of Trimethylolpropane and Rapeseed Oil Methyl Ester". **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 11, pp. 1557–1563, 1998.

VENY, H.; AROUA, M. K.; NIK MERIAM NIK SULAIMAN. "Kinetic study of lipase catalyzed transesterification of jatropha oil in circulated batch packed bed reactor". **Chemical Engineering Journal**, pp. 123–130, 2014.

VILLEGAS, M.; VIDAURRE, E. F. C.; HABERT, A. C.; GOTTIFREDI, J. C. "Sorption and pervaporation with poly(3-hydroxybutyrate) membranes: methanol/methyl tert-butyl ether mixtures". **Journal of Membrane Science**, v. 367, n. 1-2, pp. 103–109, 2011.

WANG, L. K.; CHEN, J. P.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. *Membrane and Desalination Technologies*. Lenox, United States: Springer, 2010.

WECHSLER, A.; ZAHARIA, M.; CROSKY, A.; et al. "Macadamia (*Macadamia integrifolia*) shell and castor (*Ricinus communis*) oil based sustainable particleboard: A comparison of its properties with conventional wood based particleboard". **Materials & Design**, v. 50, pp. 117–123, 2013.

WEIBEL, D. E.; VILANI, C.; HABERT, A. C.; ACHETE, C. A. "Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes". , v. 293, pp. 124–132, 2007.

WU, Y.; XIAO, Z.; HUANG, W.; ZHONG, Y. "Mass transfer in pervaporation of active fermentation broth with a composite PDMS membrane". **Separation and Purification Technology**, v. 42, n. 1, pp. 47–53, 2005.

YÜCEL, S.; TERZIOĞLU, P.; ÖZÇİMEN, D. "Lipase Applications in Biodiesel Production". **Biodiesel- Feedstocks, Production and Applications**, 2013. Istanbul, Turkia: INTECH Open.

ZERESHKI, S.; FIGOLI, A.; MADAENI, S. S.; et al. "Pervaporation separation of MeOH/MTBE mixtures with modified PEEK membrane: Effect of operating conditions". **Journal of Membrane Science**, v. 371, pp. 1–9, 2011.

ZHANG, W.; QING, W.; CHEN, N.; et al. "Enhancement of esterification conversion using novel composite catalytically active pervaporation membranes". **Journal of Membrane Science**, v. 451, pp. 285–292, 2014.

ANEXO

Os seguintes gráficos são as ilustrações gerais de como eram observados os cromatogramas tanto da cromatografia gasosa (CG) e da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

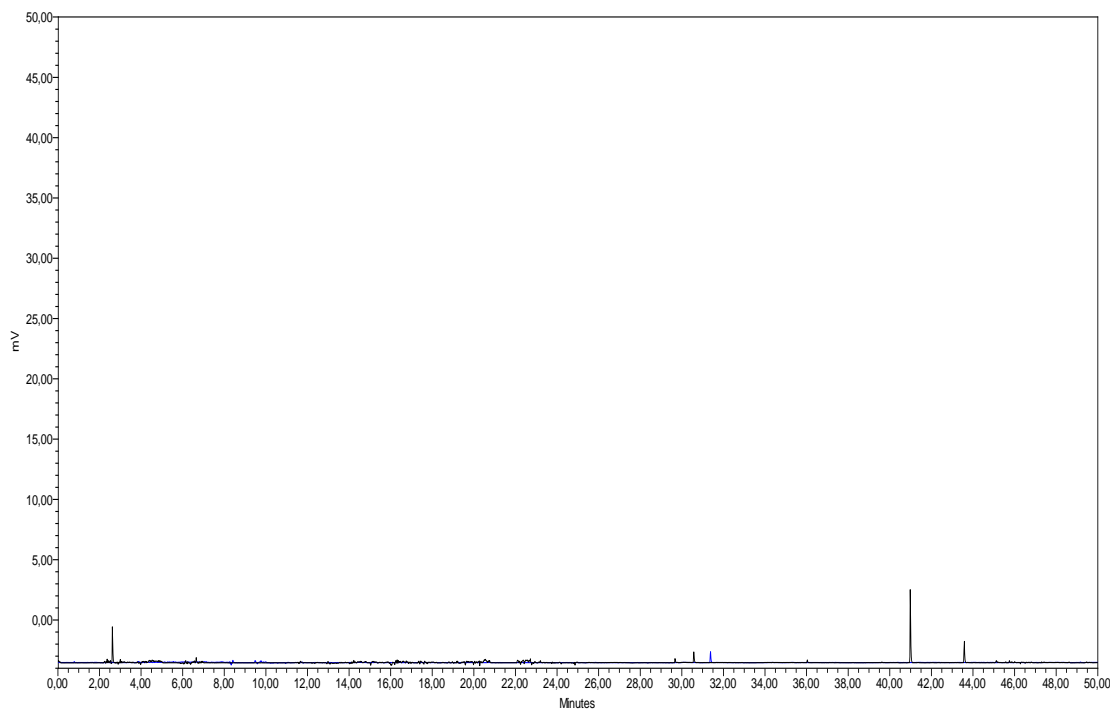


Figura 56. Resultado de HPLC de uma amostra do permeado do experimento de avaliação da Pervaporação em mistura sintética. Condições da reação: Concentração descrita A, Temperatura 30°C, vazão de escoamento 65L/h. Nota: esta análise foi feita com detector de espalhamento de luz ELSD (Evaporation Light Scattering Detector).

Nesta Figura 57, que corresponde a um cromatograma de HPLC para uma amostra de permeado, mostra que o biodiesel, biolubrificante e TMP atravessaram na membrana e por tanto não foram encontrados no permeado. Os picos observados correspondem ao ruído do equipamento.

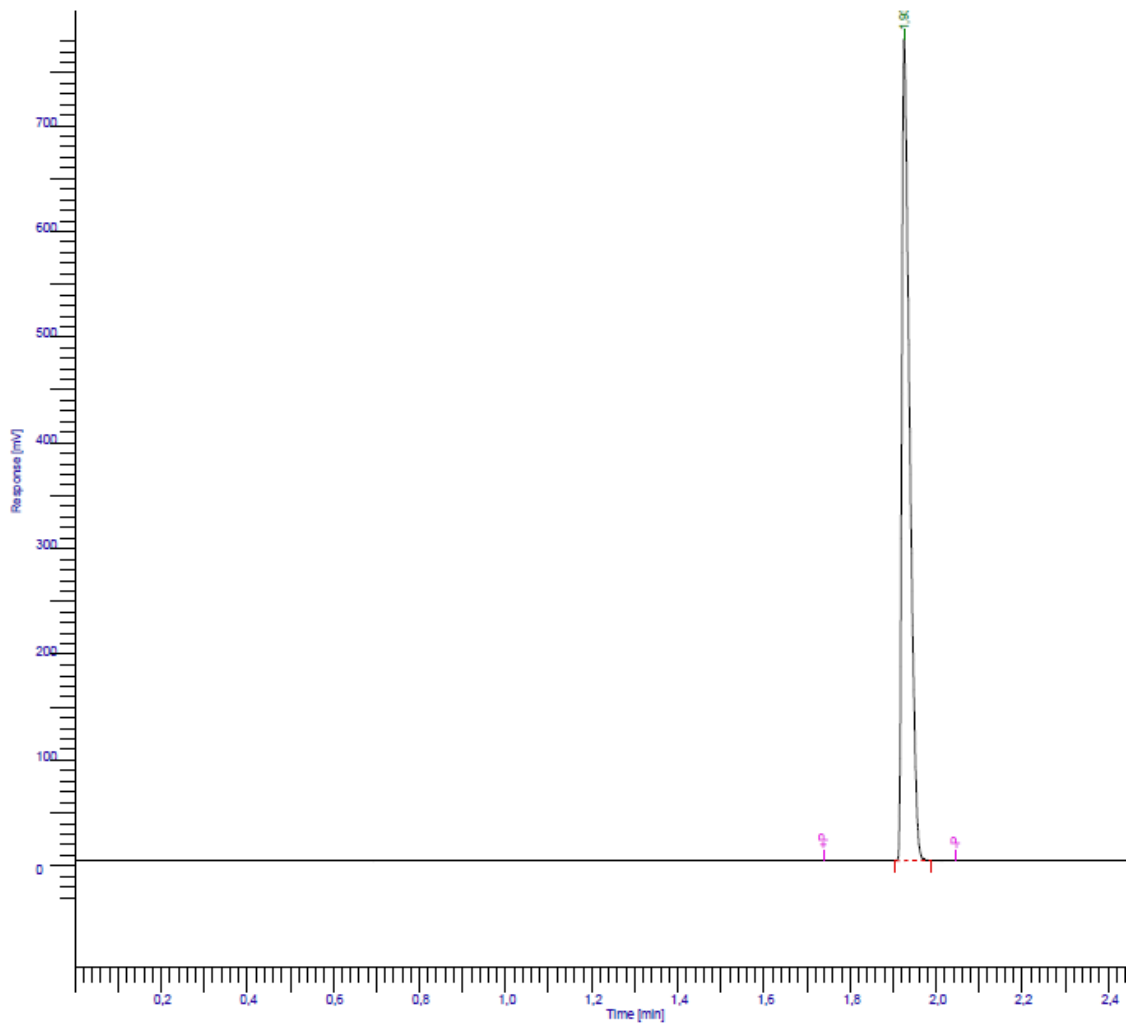


Figura 578. Cromatograma de CG onde é mostrado o pico de metanol.

A Figura 58 corresponde a um cromatograma de uma amostra no permeado, que contém apenas água e metanol. O pico observado corresponde ao metanol, enquanto a água não era detectada pelo detector de Chama de Ionização.

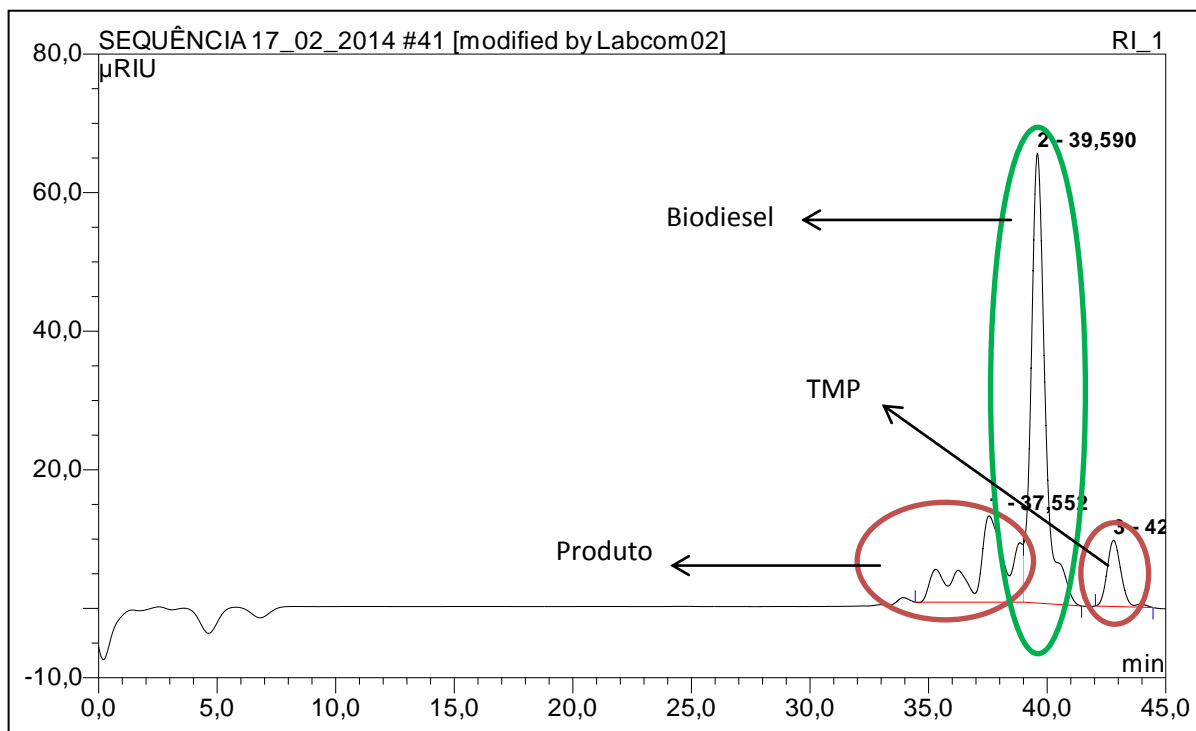


Figura 58. Cromatograma de amostra da mistura reacional indicando o pico do biodiesel e o biolubrificante (produto).

A Figura 59 mostra um exemplo dos cromatogramas de HPLC aplicadas às amostras da mistura reacional dos experimentos. São observados os picos do biodiesel, do biolubrificante e do TMP, e dos produtos, que correspondem ao mono-éster, di-éster e tri-éster do ricinoleato de metila.