

POLIANA LINZMEYER

**INFLUÊNCIA DE SUBPRODUTOS GERADOS NO PRÉ-
TRATAMENTO E FERMENTAÇÃO DE RESÍDUOS DE BANANA
SOBRE O PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO DE ETANOL**

JOINVILLE

2017

POLIANA LINZMEYER

**INFLUÊNCIA DE SUBPRODUTOS GERADOS NO PRÉ-
TRATAMENTO E FERMENTAÇÃO DE RESÍDUOS DE BANANA
SOBRE O PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO DE ETANOL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre ao curso de Mestrado
em Engenharia de Processos da Universidade da
Região de Joinville – UNIVILLE.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cintia Marangoni.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra H. W. Medeiros.

JOINVILLE

2017

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

L762i Linzmeyer, Poliana
Influência de subprodutos gerados no pré-tratamento e fermentação de resíduos de banana sobre o processo de pervaporação de etanol/ Poliana Linzmeyer; orientadora Dra. Cintia Marangoni, coorientadora Dra Sandra H. W. Medeiros. – Joinville: UNIVILLE, 2017.

104 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Álcool. 2. Bananeira - Processamento. 3. Energia – Fontes alternativas. 4. Fermentação. I. Marangoni, Cintia (orient.). II. Medeiros, Sandra H. W. (coorient.). III. Título.

CDD 547.031

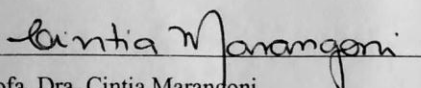
Termo de Aprovação

“Influencia de Subprodutos Gerados no Pré-Tratamento e Fermentação de Resíduos de Banana sobre o Processo de Perfvaporação de Etanol”

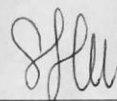
por

Poliana Linzmeyer

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Cintia Marangoni
Orientadora (UFSC)

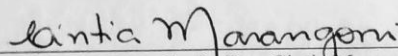


Profa. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
Coorientadora (UNIVILLE)

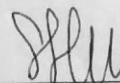


Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

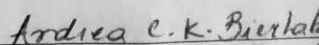
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Cintia Marangoni
Orientadora (UFSC)



Profa. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
Coorientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Andrea Cristiane Krause Bierhalz
(UFSC)



Profa. Dra. Noeli Sellin
(UNIVILLE)

Joinville, 28 de agosto de 2017.

*À minha família.
Aos meus amigos.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar a oportunidade de seguir este caminho.

Ao meu esposo Diego A. Linzmeyer pela compreensão e companheirismo.

Aos meus pais, Paulo Reinaldo Linzmeyer e Araci Senn Linzmeyer, responsáveis por minha formação e por acreditarem em mim, sempre me apoiando.

A Dr^a. Cintia Marangoni pelos ensinamentos, orientação e confiança durante a realização deste trabalho.

A Capes - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela oportunidade de realizar o mestrado por meio do apoio financeiro de bolsa de estudo.

A Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, por disponibilizar os equipamentos necessários para a execução deste estudo.

Aos companheiros de laboratório, Elias Souza e Luana Just pelas constantes conversas, conselhos e ajuda no decorrer do trabalho.

Aos professores, colegas, pesquisadores e funcionários da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Com o atual declínio das reservas petrolíferas, bem como com a crescente preocupação com a emissão de gases do efeito estufa, a busca por fontes alternativas de energia, capazes de minimizar os impactos ao meio ambiente vem crescendo mundialmente. Um exemplo é a produção de etanol a partir de resíduos lignocelulósicos, os quais são constituídos por lignina, hemicelulose e uma fração maior de celulose. O pseudocaule da bananeira constitui uma fonte potencial de biomassa lignocelulósica, principalmente, devido à abundância deste resíduo no país. A produção de etanol a partir desta matéria-prima é caracterizada pelas etapas de pré-tratamento, hidrólise, fermentação e separação do etanol. Visando aliar menor consumo energético com técnicas mais eficientes de separação, o emprego da pervaporação para a recuperação deste produto vem sendo investigado. O processo de pervaporação destaca-se por inúmeras vantagens como a simplicidade de operação, a elevada seletividade e, principalmente, a quebra de azeótropos no fracionamento de misturas diluídas. Entretanto, em um processo de fermentação alcoólica há, além de etanol, subprodutos, açúcares e sais, cuja presença pode influenciar a pervaporação do etanol. Por isso, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência de subprodutos, açúcares e neutralizantes residuais provenientes do processo de hidrólise e fermentação do pseudocaule de bananeira sobre os parâmetros de separação da pervaporação de etanol de segunda geração. Para tanto, foram realizados ensaios de pervaporação com membrana de poli(dimetil-siloxano) e como alimentação misturas sintéticas de etanol, água e subprodutos identificados na caracterização do caldo fermentado de pseudocaule de bananeira, bem como com o residual dos neutralizantes: hidróxido de sódio e de cálcio, sulfato de sódio e de cálcio e carbonato de bário. O estudo do grau de inchamento foi conduzido para identificar a presença do fenômeno e sua influência sobre os parâmetros de separação da membrana. Sete subprodutos foram identificados (propanol, isobutanol, metanol, álcool isoamílico, 1-pentanol, ácido acético e ácido succínico) a partir de suas quantidades no caldo fermentado. Além dos subprodutos, identificou-se um residual de $3,02 \text{ g.L}^{-1}$ de açúcares redutores presentes no caldo. Dentre os neutralizantes estudados, o carbonato de bário foi o que demonstrou maior potencialidade de uso no processo de neutralização do caldo hidrolisado, pois apresentou a maior concentração de etanol no permeado, cerca de 17%, seguido de um aumento de, aproximadamente, 15% sobre o fator de separação e 11% no fator de enriquecimento. Em relação aos demais componentes estudados, observou-se que metanol consiste no componente que exerce maior influência no fator de separação da membrana, permitindo um permeado mais rico em etanol (24,04% m/m), com maior fluxo total ($0,1626 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). A presença dos ácidos acético e succínico, simultaneamente reduziu a capacidade de separação da membrana em relação à mistura binária de água e etanol. Por fim, a comparação entre caldo fermentado e mistura sintética resultou em melhores resultados para o primeiro caso, evidenciando que outros componentes que não os estudados influenciaram os parâmetros de pervaporação.

Palavras-chave: Etanol, pseudocaule de bananeira, pervaporação, subprodutos.

ABSTRACT

With the current decline in oil reserves, as well as growing concern about the emission of greenhouse gases, the search for alternative sources of energy that can minimize impacts to the environment is growing worldwide. One example is the production of ethanol from lignocellulosic residues, which are composed of lignin, hemicellulose and a larger fraction of cellulose. The banana pseudostem constitutes a potential source of lignocellulosic biomass, mainly due to the abundance of this residue in the country. The production of ethanol from this feedstock is characterized by the steps of pre-treatment, hydrolysis, fermentation and ethanol separation. In order to ally lower energy consumption with more efficient techniques of separation, the use of pervaporation for the recovery of this product has been investigated. The pervaporation process stands out for numerous advantages such as the simplicity of operation, the high selectivity and, mainly, the breaking of azeotropes in the fractionation of diluted mixtures. However, in an alcoholic fermentation process, there are, in addition to ethanol, by-products, sugars and salts, whose presence may influence the pervaporation of ethanol. Therefore, the objective of this work was to investigate the influence of by-products, sugars and residual neutralizers from the hydrolysis and fermentation process of the banana pseudostem on the separation parameters of second generation ethanol pervaporation. For this purpose, pervaporation tests were carried out with poly (dimethylsiloxane) membrane and as feed synthetic mixtures of ethanol, water and by-products identified in the characterization of the fermented broth of banana pseudostem, as well as with the residual of the neutralizing agents: sodium hydroxide and calcium, sodium and calcium sulfate and barium carbonate. The study of the degree of swelling was conducted to identify the presence of the phenomenon and its influence on the membrane separation parameters. Seven by-products were identified (propanol, isobutanol, methanol, isoamyl alcohol, 1-pentanol, acetic acid and succinic acid) from their amounts in the fermented broth. In addition to the by-products, a residual of 3.02 g.L⁻¹ of reducing sugars present in the broth was identified. Among the neutralizers studied, barium carbonate was the one that showed the greatest potentiality of use in the neutralization process of the hydrolyzed broth, since it presented the highest concentration of ethanol in the permeate, about 17%, followed by an increase of approximately 15% on the separation factor and 11% on the enrichment factor. It was observed that methanol is the component that exerts the greatest influence on the membrane separation factor, allowing a richer permeate in ethanol (24.04% m/m), with a higher total flow (0, 1626 kg.m⁻².h⁻¹). The presence of acetic and succinic acids simultaneously reduced the separation capacity of the membrane relative to the binary mixture of water and ethanol. Finally, the comparison between fermented broth and synthetic mixture resulted in better results for the first case, evidencing that other components than those studied influenced the parameters of pervaporation.

Key-words: Ethanol, banana pseudostem, pervaporation, by-products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação do pré-tratamento por hidrólise ácida.	25
Figura 2 – Comparação entre os principais projetos de etanol 2G.....	26
Figura 3 - Fluxograma simplificado da produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica.	30
Figura 4 - Representação esquemática de separação por membranas.....	32
Figura 5 - Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membrana.	33
Figura 6 - Representação esquemática do modelo sorção-difusão.	34
Figura 7 - Membranas planas na configuração quadro e placas.....	36
Figura 8 - Membrana em espiral.	36
Figura 9 – Membrana tubular.	37
Figura 10 – Membrana de fibra oca.	37
Figura 11 - Esquema de operação da Pervaporação: a) por vácuo; b) por gás de arraste e c) por aquecimento.....	38
Figura 12 - Fluxograma da sequência de etapas empregadas no estudo.....	50
Figura 13 - Corte transversal do pseudocaule de bananeira.....	51
Figura 14 – Representação simplificada da célula de pervaporação.	53
Figura 15 - Ilustração da célula de pervaporação.	54
Figura 16 - Membrana plana de Poli(dimetil siloxano).	54
Figura 17 - Unidade de pervaporação. a) diagrama esquemático da unidade e b) Ilustração da unidade utilizada neste estudo.....	56
Figura 18 - Influência da fração mássica de etanol da alimentação no fluxo de permeado e seletividade da membrana.	64
Figura 19 - Influência da fração mássica de etanol da alimentação no fluxo de etanol e fluxo de água.....	66
Figura 20 - Influência da fração mássica de etanol da alimentação na fração mássica de etanol no permeado.....	67

Figura 21 - Grau de inchamento da membrana de PDMS na presença dos compostos estudados neste trabalho. a) Etanol e demais álcoois produzidos, b) Etanol e neutralizantes, c) Etanol e ácidos e d) Etanol, açúcares residuais e celulose.	73
Figura 22 - Fluxo de etanol e água no permeado obtidos nos ensaios de pervaporação avaliando-se a influência de diferentes neutralizantes.	78
Figura 23 - Variação dos parâmetros de separação fluxo total, fluxo de etanol e fração mássica de etanol no permeado com relação aos subprodutos álcoois e glicerol.	81
Figura 24 - Variação dos parâmetros de separação fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado com relação aos subprodutos ácidos.	84
Figura 25 - Variação dos parâmetros de separação fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado com relação aos açúcares residuais e celulose.	86
Figura 26 - A Curva de calibração obtida a partir de diferentes concentrações de glicose pelo método DNS.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados em fração mássica da quantificação dos componentes identificados.	68
Tabela 2 - Açúcares residuais da fermentação de pseudocaule de bananeira <i>por S. cerevisae</i>	70
Tabela 3 - Fração mássica residual dos agentes neutralizantes após centrifugação.	71
Tabela 4 - Resultados dos parâmetros de pervaporação de etanol obtidos para os diferentes neutralizantes empregados.	77
Tabela 5 - Resultados dos parâmetros de separação de etanol obtidos para os subprodutos, açúcares residuais e celulose.	88
Tabela 6 - Comparação dos resultados obtidos para os cálculos de fluxo total, fluxo de etanol no permeado, seletividade e o fator de enriquecimento na pervaporação da mistura sintética e do caldo fermentado.	91
Tabela 7 - Valores de absorbância a 540 nm de amostras contendo diferentes concentrações de glicose para a confecção da curva de calibração pelo método DNS.	108

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características da membrana.	54
Quadro 2 - Reagentes analisados e respectivas metodologias de análise	59
Quadro 3 - Componentes adicionados na solução de alimentação dos ensaios de pervaporação, para análise da influência de subprodutos e açúcares.	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2G	Segunda Geração.
ANP	Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis.
ART	Açúcares Redutores Totais.
BNDS	Banco Nacional de Desenvolvimento Social.
BPOP	Polibisfenoxifosfazeno.
CEPA	Centro de Socioeconômica e Planejamento Agrícola.
CG	Cromatografia Gasosa.
DNS	Ácido 3-5 dinitro salicílico.
EAC	Etanol Anidro Combustível.
°GL	°Gay Lussac (%v).
PDMS	Poli(dimetil-siloxano).
PE	Polietileno.
PEBA	Copolímero poliéter-b-poliamida.
PEI	Poli(éter-imida).
POMS	Poli(octil-metil-siloxano)
PSI	Índice de separação por pervaporação.
PU	Poliuretano.
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno).
PVMS	Polivinilmetilsiloxano.
MDL	Mecanismos de Desenvolvimento Limpo.
NBR	Copolímero poli(butadieno-acrilonitrila).

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área efetiva da membrana em m ² .
α	Seletividade do componente de interesse.
β	Fator de enriquecimento do componente de interesse.
J	Fluxo de permeado em kg.m ⁻² .h ⁻¹ .
J _{EtOH}	Fluxo de etanol no permeado em kg.m ⁻² .h ⁻¹ .
PSI	Índice de separação.
t	Intervalo de tempo do processo de pervaporação em h.
v	Volume em L.
vt	Volume de trabalho em L.
X _i	Fração mássica do componente alvo na alimentação.
x _j	Fração mássica da água na alimentação.
W	Massa de permeado em gramas em kg.
W _{EtOHp}	Mássica de etanol no permeado em kg.
W _{EtOHf}	Massa de etanol na alimentação em kg.
W _s	Massa da membrana inchada em kg.
W _d	Massa da mesma membrana antes da imersão em kg.
y _i	Fração mássica do componente alvo no lado do permeado.
y _j	Fração mássica da água no lado do permeado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos	21
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1. Biomassa	23
3.2. Etanol a partir de resíduos lignocelulósicos	24
3.2.1. Resíduos da bananicultura	27
3.3. Recuperação do etanol.....	29
3.4. Processos de separação por membranas.....	31
3.4.1. Morfologia da membrana.....	33
3.4.2. Módulo de permeação	35
3.5. Pervaporação.....	38
3.5.1. Características da pervaporação.....	40
3.5.1.1. Inchamento da membrana	40
3.5.1.2. Acoplamento de fluxo	41
3.5.1.3. Fouling	41
3.5.1.4. Polarização por concentração.....	42
3.5.2. Variáveis de processo que afetam a pervaporação.....	43
3.5.2.1. Efeito da vazão de alimentação	43
3.5.2.2. Efeito da composição da alimentação	43
3.5.2.3. Efeito da temperatura da alimentação	44
3.5.2.4. Efeito da pressão do permeado	44
3.5.2.5. Pervaporação de etanol.....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1. Biomassa e pré-tratamento físico	51
4.2. Etapas de hidrólise e neutralização	51
4.3. Ensaio de fermentação	52

4.4. Pervaporação.....	53
4.4.1. Célula de pervaporação.....	53
4.4.2. Aparato experimental.....	55
4.4.3. Preparo da alimentação.....	57
4.4.3.1. Solução padrão (mistura sintética) para a avaliação do efeito da concentração da alimentação sobre o permeado.....	57
4.4.3.2. Mistura sintética para a avaliação do efeito do reagente residual após neutralização com os diferentes reagentes propostos sobre o permeado.....	57
4.4.3.3. Mistura sintética para a avaliação do efeito de subprodutos e açúcares da fermentação sobre o permeado.....	58
4.4.3.4. Caldo do processo de fermentação do pseudocaule de bananeira.	58
4.5. Limpeza da membrana	58
4.6. Métodos analíticos	59
4.6.1. Análise do neutralizante residual	59
4.6.2. Determinação da concentração de Açúcares Redutores Totais (ART)	60
4.6.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	60
4.6.4. Cromatografia gasosa (CG).....	60
4.6.5. Análise dos parâmetros de separação	61
4.6.6. Grau de Inchamento da membrana.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1. Caracterização da membrana: efeito da concentração da alimentação sobre o permeado.....	63
5.2. Caracterização do caldo fermentado	68
5.3. Determinação de açúcar residual	69
5.4. Investigação de diferentes neutralizantes	70
5.5. Grau de Inchamento da membrana.	72
5.6. Comparação entre os neutralizantes na pervaporação.....	76
5.7. Investigação da influência de componentes presentes no caldo fermentativo sobre a pervaporação	80
5.8. Comparação entre mistura sintética e caldo fermentado	90
6. CONCLUSÃO.....	93
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95

8. REFERÊNCIAS	96
APÊNDICE	107

1. INTRODUÇÃO

A economia mundial é considerada altamente dependente de combustíveis fósseis como carvão, gás natural e o petróleo. Porém, tendo em vista a iminente crise energética e as questões ambientais relacionadas à emissão de gases de efeito estufa, a conversão da biomassa lignocelulósica em etanol representa uma importante oportunidade de segurança energética e redução de impactos ambientais. Nesse sentido, são observados esforços na produção dos biocombustíveis, de modo que a mesma seja eficiente e, principalmente, de baixo custo.

Muitas pesquisas estão focadas no processamento sustentável da biomassa, a fim de se obter um produto de valor agregado (BEHERA et al., 2014). Segundo Dermirbas (2011), um caso de sucesso é o bioetanol ou etanol de segunda geração – 2G, o qual já é produzido no Brasil e em outros países como nos Estados Unidos, Itália e Canadá. A matéria-prima utilizada é a palha de milho ou do bagaço da cana-de-açúcar que, normalmente, eram destinados ao processo de cogeração nas próprias usinas. Após essa nova visão, a biomassa lignocelulósica tornou-se uma alternativa promissora entre os combustíveis renováveis, isso porque uma das suas principais fontes de matéria-prima é o resíduo agroindustrial, gerado em abundância em todo o mundo, aumentando a oferta desta matéria-prima e, por isso, são fontes propícias para obtenção de energia a baixo custo (MAITAN-ALFENAS, VISSER e GUIMARÃES; 2015).

O emprego da biomassa lignocelulósica apresenta inúmeras vantagens, entre as quais a redução do impacto ambiental gerado na destinação incorreta de resíduos agroindustriais. Além disso, seu uso apresenta um aspecto ambiental extremamente favorável em relação aos gases de efeito estufa, uma vez que a emissão de CO₂ na atmosfera é compensada pela absorção deste gás durante o desenvolvimento vegetativo de nova biomassa (BRAGATTO, 2010; LEITE, 2010).

Atualmente, o emprego de diversos resíduos para geração de etanol 2G tem sido extensivamente estudado. Sivamani e Baskar (2014), por exemplo, investigaram o uso de cascas de mandioca para produção de etanol 2G. Coimbra

(2015) analisou a produção de etanol utilizando cascas de banana e laranja por co-fermentação de *Zymomonas mobilis* e *Pichia stipitis*. Cabral e colaboradores (2016) avaliaram a produção de etanol 2G a partir da fibra de casca de coco verde. Resíduo de madeira também foi empregado para a produção de etanol 2G em experimentos realizados por Cavalaglio et al. (2016).

No Brasil, quando se trata de volume de resíduo lignocelulósico disponível para a produção de etanol de segunda geração, o cultivo da banana se destaca, pois além de a produção da fruta no país ocupar um lugar de destaque no cenário mundial de acordo com dados da CEPA (2016), a cada tonelada de banana colhida, são geradas aproximadamente quatro toneladas de resíduos vegetais, dos quais 75% são especificamente de pseudocaule (SOUZA et al., 2012).

Souza (2016) efetuou a caracterização do pseudocaule de bananeira *Musa cavendishii*, e obteve teores em massa seca de celulose (38,5%), hemicelulose (29,4%) e lignina (8,3%) semelhantes aos encontrados em biomassas como a palha e o bagaço da cana-de-açúcar, os quais já vêm sendo utilizados para a produção de etanol 2G em escala industrial. Esses dados comprovam que essa biomassa apresenta potencial para uso como matéria-prima na produção de etanol 2G.

Entretanto, com o processo de fermentação dos açúcares está associada a inibição da *Saccharomyces cerevisiae*, que é o microorganismo normalmente utilizado nas fermentações alcoólicas, pela formação do etanol. O acúmulo de etanol afeta a produtividade das células da levedura e o rendimento em etanol do processo de fermentação. A fim de conter a inibição por formação de produto, são efetuadas diluições da solução de partida ou adiciona-se água durante o processo de fermentação para diminuir a concentração de etanol no caldo fermentativo. Porém, essas ações acabam por onerar o processo, uma vez que exigem o transporte de maior volume de água e assim, equipamentos maiores. Os custos da separação do produto também encarecem, devidos à necessidade de remoção de grande quantidade água (MEINTJES, 2011).

Como o processo de produção de etanol a partir de resíduos lignocelulósicos tem por objetivo a minimização dos impactos ambientais, com um menor custo de produção, as demais etapas do processo devem atender a este mesmo requisito, de forma que não invalide o ganho obtido com a aplicação de substratos de baixo custo. Dessa forma, se o etanol for removido assim que formado, é possível que o

efeito da inibição possa ser superado. Para tanto, é necessário manter a concentração do produto final em níveis que não afetem o microrganismo utilizado.

Dentro dessa temática, o processo de pervaporação é uma técnica atrativa para a recuperação do etanol. Trata-se da utilização de membranas, porém, diferentemente dos outros processos, neste ocorre a mudança de fase, na qual a mistura líquida de alimentação se difunde seletivamente através da membrana e o permeado é removido como vapor. Entre as principais vantagens da técnica, estão: a elevada seletividade, o baixo custo do processo, a fácil operacionalização e principalmente, a posterior recuperação do composto (VAN DER BRUGGEN e LUIS, 2014).

De acordo com Santoro e colaboradores (2017), a potencialidade do uso de pervaporação na recuperação de etanol também está relacionada à quebra de azeótropos no fracionamento de misturas, pois a técnica é totalmente indicada para soluções relativamente diluídas. Ademais, membranas poliméricas confeccionadas a partir de material hidrofóbico podem restringir efetivamente o transporte de água através da mesma, aumentando, assim, sua seletividade.

É crescente o número de estudos realizados acerca do tema nos últimos anos, em sua maioria, com bons resultados (GAYKAWAD et al., 2013; ELYASSI et al., 2015; CAI et al., 2016). No entanto, alguns autores vêm observando que a presença de subprodutos no caldo fermentado pode modificar os parâmetros de separação do processo de pervaporação (FAN et al., 2014; YI, QI e SU, 2015). Principalmente, quando se trata da conversão da matéria-prima (resíduo lignocelulósico) em açúcares simples, pois esse processo exige a hidrólise e posterior neutralização, onde há a formação de sal residual. Ademais, a fermentação alcoólica gera, além do produto, álcoois superiores, ácidos e outros componentes em menores quantidades, os quais podem alterar parâmetros de separação do processo.

Por isso, informações a respeito de fatores que possam influenciar a recuperação do etanol, de forma a garantir uma maior eficiência do processo, bem como prever o desempenho da membrana quando a composição do caldo fermentado é conhecida, são extremamente importantes. Pesquisas relacionadas a este aspecto vêm sendo apresentadas, mas de forma isolada. Chovau e colaboradores (2011), por exemplo, observaram que a presença de sais e açúcares

aumentou o desempenho da membrana, tendo como premissa a mudança do equilíbrio líquido/vapor da solução.

Bello e seus colaboradores (2014) alcançaram melhores resultados de separação com o caldo fermentado a partir de fruto rejeitado de bananeira quando comparado com os resultados obtidos com a mistura binária de etanol e água. Os autores observaram um acréscimo de aproximadamente 20% na seletividade e 75% na concentração mássica de etanol no permeado para o primeiro caso, indicando que a presença de componentes do caldo pode influenciar a pervaporação. Entretanto, a identificação dos componentes presentes não foi realizada naquele momento. Ainda, a pervaporação foi realizada com membranas capilares, produzindo um fluxo relativamente baixo.

O efeito de alguns componentes presentes no caldo fermentativo também foi investigado por Yi, Qi e Su (2015). Os resultados mostraram que o ácido succínico e o glicerol são componentes impermeáveis, enquanto que o ácido fórmico, ácido acético e furfural podem penetrar através da membrana. Entretanto, não foi possível identificar influência óbvia no desempenho da membrana na presença destes componentes.

Com base nestas considerações, o objetivo do presente trabalho, que foi investigar a influência de subprodutos, neutralizantes e açúcares residuais da fermentação do pseudocaule de bananeira sobre a etapa de recuperação do etanol por pervaporação, empregando membrana de poli(dimetil-siloxano) (PDMS), visando identificar componentes que possam influenciar a recuperação do etanol, bem como obter melhor compreensão do efeito destes componentes sobre a membrana e seus parâmetros de separação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Investigar a influência de subprodutos, açúcares e neutralizantes residuais provenientes das etapas de pré-tratamento/neutralização e fermentação do pseudocaule de bananeira sobre os parâmetros de separação do processo de pervaporação de etanol de segunda geração.

2.2. Objetivos específicos

- a. Avaliar o comportamento do processo de pervaporação de uma mistura sintética de etanol e água utilizando membrana plana de poli(dimetil-siloxano), a fim de identificar o melhor desempenho da membrana em relação a diferentes concentrações de etanol presentes na alimentação;
- b. Caracterizar o caldo fermentativo (a partir de pseudocaule de bananeira) visando quantificar subprodutos e açúcares residuais;
- c. Investigar o uso de diferentes neutralizantes após hidrólise ácida na rota produtiva do etanol de segunda geração, determinando sua quantidade residual;
- d. Determinar o grau de inchamento da membrana com os componentes encontrados na caracterização do caldo fermentativo e dos testes de neutralização, devido ao possível efeito negativo nas propriedades mecânicas da membrana, se este grau for elevado;
- e. Investigar se a presença dos componentes encontrados na caracterização do caldo e nos testes de neutralização influencia nos parâmetros de separação

do processo, por meio de ensaios de pervaporação com as misturas sintéticas contendo estes componentes;

- f. Realizar uma análise comparativa entre a pervaporação do caldo fermentado e as soluções sintéticas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Biomassa

O termo biomassa é usado para descrever toda a matéria de produção biológica, ou seja, toda matéria orgânica, natural, íntegra ou em decomposição de animais, plantas, micro-organismos, algas, fungos e líquens, utilizada para gerar energia térmica, mecânica e/ou elétrica (ROCHA et al., 2013). Assim, não fazem parte desde grupo os produtos de origem fóssil resultantes de processos geológicos como o petróleo, carvão e o gás natural.

A biomassa é utilizada desde os primórdios pela humanidade como fonte de energia, principalmente para aquecimento. Entretanto, atualmente novas tecnologias estão ampliando o uso deste material muito além da combustão para o simples aquecimento. O processo de conversão de biomassa apresenta técnicas como a combustão para geração de energia elétrica, a gaseificação para obtenção de gás (mistura de hidrogênio, metano, nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono) utilizado em motores de combustão interna e em turbinas para geração de eletricidade e a fermentação para produção de etanol (ALVIM et al., 2014). Hoje, a biomassa abrange cerca de 10% da demanda de energia primária do mundo (INGALE et al., 2014).

O etanol produzido a partir da biomassa tem sido apontado como uma fonte energética compatível com os Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL) por se tratar de uma fonte de energia renovável de baixo carbono, podendo contribuir com a redução da emissão de gases do efeito estufa (ANATER et al., 2016). No Brasil, a produção industrial do etanol é originária da fermentação do caldo de cana-de-açúcar, um processo bem estabelecido. Devido ao elevado desenvolvimento tecnológico e a abundância de matéria-prima, o país classifica-se como um dos líderes mundiais na produção do biocombustível (JOHNSON e SILVEIRA, 2014).

Na produção do etanol, alguns aspectos são relevantes quando considerada a disponibilidade de matéria-prima, pois esta depende diretamente da localização geográfica, bem como da sazonalidade. Outro fator importante é a excessiva expansão do cultivo da cana para fins de produção da biomassa em detrimento a

produção de alimento (DEMIRBAS, 2011). Essas questões impulsionam a busca por novas tecnologias e o uso de matéria-prima diferenciada para a produção do etanol 2G.

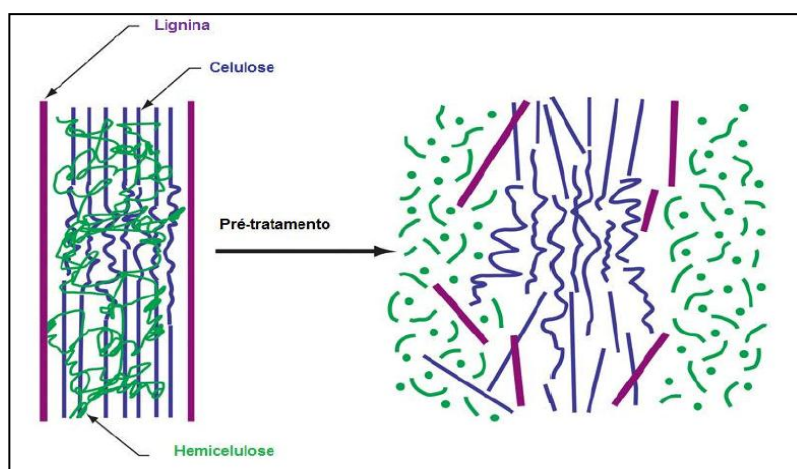
3.2. Etanol a partir de resíduos lignocelulósicos

Segundo Santos e seus colaboradores (2012), o etanol pode ser obtido de matérias-primas que contenham açúcares ou polímeros de açúcares. No caso do resíduo lignocelulósico, formado basicamente por 20 a 25% de lignina, 20 a 30% de hemicelulose e 30 a 50% de celulose (em base de massa seca), a produção de etanol exige duas etapas principais: o pré-tratamento da biomassa e a hidrólise dos polissacarídeos que compõem a biomassa em açúcares (OGATA, 2013). O etanol obtido por meio da biomassa lignocelulósica é denominado etanol de segunda geração ou 2G (CARRIQUIRY et al., 2011).

Devido à estrutura complexa e compacta dos materiais lignocelulósicos, o pré-tratamento efetua a remoção da lignina e hemicelulose, a redução da cristalinidade da celulose e é quando a porosidade do material é aumentada para que a celulose torne-se susceptível à hidrólise (SAHA et al., 2005). O pré-tratamento aumenta consideravelmente o rendimento da hidrólise, que é normalmente superior a 90% do rendimento teórico e limita-se em 20% sem este processo inicial. Na Figura 1 é ilustrada a alteração estrutural e o aumento da área superficial que ocorre com a biomassa durante a etapa de pré-tratamento (KUMAR et al., 2009; OGEDA e PETRI, 2010).

Em relação à natureza do pré-tratamento, este pode ser classificado em físico, químico, biológico ou ainda, uma combinação entre eles. Cada método é caracterizado por uma operação responsável pela mudança da estrutura do substrato, bem como o efeito sobre a biomassa e consequentemente os rendimentos obtidos (KUMAR et al, 2009; RABELO, 2010).

Figura 1- Representação do pré-tratamento por hidrólise ácida.



Fonte: Adaptado de Canilha et al. (2010).

Na hidrólise, as rotas mais conhecidas para a despolimerização (celulose e hemicelulose) da biomassa são as hidrólises ácida e enzimática. Ambas as tecnologias citadas encontram-se em fase de aperfeiçoamento. A hidrólise ácida apresenta grande eficiência, porém, há algumas desvantagens como a necessidade de neutralização do ácido sulfúrico do caldo após a hidrólise, a formação de produtos inibidores da fermentação, a necessidade de equipamentos capazes de resistir à corrosão, altas temperaturas e pressões. Por isso, a hidrólise enzimática torna-se atrativa uma vez que proporciona maiores rendimentos com pressão ambiente, temperaturas moderadas e principalmente, não gera produtos indesejáveis (RABELO, 2010).

O material lignocelulósico corresponde a aproximadamente 50% de toda biomassa terrestre (GUPTA e VERMA, 2015). São os resíduos agrícolas, agroindustriais, florestais, gramíneas e a biomassa residual que é o material rejeitado como palhas de trigo e arroz, bagaço e palha de cana, sabugo e palha de milho (WEISS et al., 2012). No entanto, o processamento destes materiais ainda requer maiores estudos, pois apresentam desafios e limitações, como eficiência nos processos de pré-tratamento, aprimoramento na utilização de enzimas, inibidores de fermentação e recuperação do produto (LIMAYEM e RICKE, 2012).

Frente a isso, muitos trabalhos vêm propondo alternativas, tanto para o uso de novas técnicas de processamento do material lignocelulósico, quanto para o emprego de diferentes resíduos. A exemplo, em estudo realizado por Marzioletti e

colaboradores (2014), foi investigado o uso de auto-hidrólise de resíduos de *Eucalyptus globulus*, a fim de identificar melhores condições de processo, onde determinou-se que nas condições de 194 °C e tempo de 51 min foi possível a produção máxima de 262 litros de etanol por tonelada de matéria-prima seca.

Quintero e colaboradores (2013) analisaram o rendimento em etanol de quatro resíduos lignocelulósicos: bagaço de cana, hastes de café, casca de arroz e cachos vazios de uva. Verificaram que o maior rendimento de etanol foi obtido com os cachos vazios de uva (313,83 litros por tonelada de matéria-prima seca), enquanto que a casca de arroz apresentou o menor rendimento em etanol (250,56 litros por tonelada de matéria-prima seca).

Atualmente, muitos projetos no Brasil e no mundo concentram seus estudos na produção do etanol a partir de resíduos lignocelulósicos. Mesmo com o elevado número de pesquisas acerca do tema, poucos projetos já produzem o etanol 2G em escala comercial. As principais plantas em escala comercial e em início de operação são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Comparação entre os principais projetos de etanol 2G.

Raizen	Poet-DSM	Granbio	Abengoa	Dupont	BetaRenwable	Enerken
Brasil	EUA	Brasil	EUA	EUA	Itália	Canadá
Capacidade (milhões litros/ano)						
40	94	82	95	113	75	38
Matérias-primas						
Bagaço de cana	Palha de milho	Palha de cana	Palha de milho	Palha de milho	Palha de trigo	RSU
Fornecedores						
Raizen	Fazendeiros locais	Grupo Carlos Lyra	Fazendeiros locais	Fazendeiros locais	Fazendeiros locais	Cidade de Edmonton
Tecnologia de conversão						
Hidrólise enzimática SSCF	Hidrólise enzimática SSF	Hidrólise enzimática SSCF	Hidrólise enzimática SSF	Hidrólise enzimática SSF	Hidrólise enzimática SSCF	Gaseificação

Fonte: Adaptado de Bomtempo e Soares (2016).

Em relação aos projetos desenvolvidos no Brasil, destaca-se:

- i. Projeto da GranBio, com a unidade Bioflex I, localizada em São Miguel dos Campos, Alagoas. A empresa inaugurou suas instalações em setembro de 2014, entretanto, devido a problemas na etapa de pré-tratamento já passou por duas paralizações desde o início das atividades (GRANBIO, 2017).
- ii. Projeto da Raizen, criado em 2011, com planta localizada em Piracicaba, São Paulo. Atualmente, a unidade opera em regime contínuo, mas abaixo da sua capacidade devido a problemas mecânicos, relacionados a natureza da matéria-prima (RAIZEN, 2017).

3.2.1. Resíduos da bananicultura

Os resíduos da bananicultura, em especial o pseudocaule mostram-se atrativos para a produção de etanol. Primeiramente, devido ao grande volume de material gerado, pois estudos relatam que cada hectare de cultura da banana gera cerca de 220 toneladas de resíduos que consistem principalmente de material lignocelulósico (INGALE et al., 2014).

Além disso, a produção de banana encontra-se na segunda posição do *ranking* mundial das frutas, com uma produtividade igual a 106,5 milhões de toneladas. Desse montante, 56% da produção encontram-se na Ásia, 25% nas Américas e 16% na África. Em países como a Índia, onde são cultivados aproximadamente $4,796 \times 10^5$ ha de banana, os produtores descartam os resíduos dessa cultura em rios, lagos e estradas, causando sérios problemas ambientais. Uma solução para este problema é o emprego desse resíduo de forma a trazer vantagens ao produtor, para que se torne economicamente atraente. Os principais resíduos da cultura de banana são as folhas e o pseudocaule, ambos contendo altos níveis lignocelulósicos (GUERRERO et al., 2015).

No Brasil, a banana é cultivada em quase todos os estados e devido às condições climáticas do país, a produção da fruta é distribuída durante todo o ano (CEPA, 2015). Em relação à Santa Catarina, o estado está entre os principais polos produtores do Brasil, com uma produção de 689,8 mil toneladas por ano. Os cinco maiores municípios produtores de banana caturra representam 86,7% da produção

do estado. Os principais produtores do estado, que representam 69% do total, são: Luiz Alves (24,0%), Corupá (22,9%), Massaranduba (8,9%), Jaraguá do Sul (7,5%) e São João do Itaperiú (6,5%). Em relação à banana prata, os cinco maiores municípios produtores de prata, que representam 56,3% do total, são: Jacinto Machado (20,4%), Santa Rosa do Sul (10,5%), Criciúma (9,2%), Barra Velha (8,4%), Corupá (7,9%) (CEPA, 2016).

Devido à alta produção da fruta no país e o grande volume de resíduos gerados por essa cultura, o número de pesquisas sugerindo este substrato como uma importante fonte complementar na produção de etanol 2G vem crescendo. Estudos mostram que o rendimento e a produtividade em etanol 2G a partir da fermentação de polpa e de cascas de banana são promissores, sobretudo com a polpa de banana, onde os valores aproximam-se de valores alcançados com o caldo da cana-de-açúcar (SCHULZ, 2010; SOUZA et al, 2012).

Gonçalves Filho (2011) avaliou em seus estudos, diferentes processos de despolimerização do pseudocaule de bananeira, com o intuito de utilizá-lo como substrato da fermentação alcoólica. O autor identificou que o pseudocaule de bananeira contém aproximadamente 44% de celulose em base seca, o que representa um potencial para ser utilizado como substrato da fermentação alcoólica. A maior eficiência na obtenção de açúcares fermentescíveis foi de $74,1 \pm 11,4\%$, alcançada com hidrólise enzimática e pré-tratamento alcalino com hidróxido de sódio a 1%.

Ferreira (2013) avaliou o efeito da hidrólise ácida e enzimática sobre cascas de banana para a fermentação alcoólica por *Zymomonas mobilis* CCT 4494. No estudo, o autor concluiu que essa biomassa pode ser utilizada como substrato alternativo na produção de etanol, apresentando bons resultados na formação do produto com a aplicação de hidrólise ácida e posterior hidrólise, obtendo uma concentração de açúcares totais igual a $72,8 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Souza e colaboradores (2014) investigaram a produção de etanol 2G por *Saccharomyces cerevisiae*, utilizando o pseudocaule de bananeira como substrato de fermentação previamente hidrolisado. No estudo, foram avaliados dois tipos de pré-tratamentos (ácido sulfúrico a 2% m/m e hidróxido de sódio a 3% m/m). O trabalho indicou uma melhor conversão da celulose em glicose com o pré-tratamento ácido e posterior hidrólise enzimática. Com o caldo hidrolisado foi

possível obter 62 g.L^{-1} de açúcares redutores, evidenciando o potencial da biomassa utilizada para a fermentação alcoólica.

O uso de pseudocaule como substrato para fermentação alcoólica também foi investigado por Just e colaboradores (2015). O estudo avaliou a produção de etanol de segunda geração por *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26603 e *Pachysolen tannophilus* ATCC 32691 empregando a biomassa previamente tratada com ácido sulfúrico e posterior hidrólise enzimática utilizando as enzimas comerciais Cellic CTec2 e HTec2 da Novozymes®. Os resultados indicaram uma maior produtividade em etanol com *S. cerevisiae* com uma produção de etanol igual a $39,5 \pm 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e produtividade volumétrica de $1,60 \pm 0,03 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ com a fermentação de 80 g.L^{-1} de açúcar em comparação com *P. tannophilus*, com uma produção de etanol de $24,5 \text{ g.L}^{-1}$ e produtividade volumétrica de $0,97 \pm 0,14 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Recentemente, Souza (2016) analisou a influência do pré-tratamento e da concentração de biomassa sobre a sacarificação do pseudocaule de bananeira e a destoxificação do caldo hidrolisado sobre a produção de etanol. O autor obteve maiores valores de rendimento em açúcares redutores, tanto em celulose submetido à sacarificação quanto em relação à concentração de biomassa empregada, com o pré-tratamento ácido. Os teores de celulose, hemicelulose e lignina encontrados com o estudo foram semelhantes aos observados em palha e bagaço da cana-de-açúcar, os quais já são utilizados para a produção de etanol 2G em escala industrial.

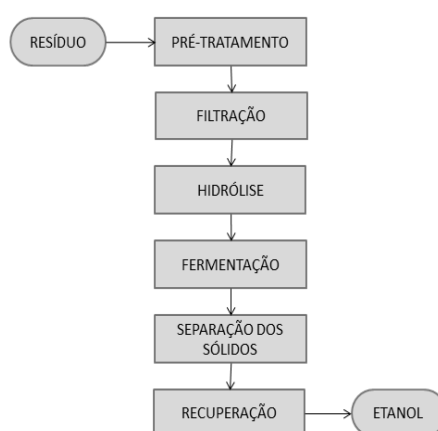
Estudos como os mencionados anteriormente comprovam a potencialidade do uso de resíduos da bananicultura, em especial do pseudocaule, como substrato da fermentação alcoólica. Entretanto, o emprego desta biomassa necessita mais pesquisas, principalmente no que diz respeito ao impacto que sua utilização pode causar a demais etapas do processo, uma vez que a rota tecnológica para a obtenção do etanol a partir de resíduos lignocelulósicos difere da utilizada para a produção de etanol de primeira geração.

3.3. Recuperação do etanol

Velásquez-Arredondo e seus colaboradores (2010) apresentam o processo de conversão da biomassa lignocelulósica a etanol de segunda geração em etapas: a

deslignificação da biomassa responsável pela liberação da celulose e da hemicelulose do complexo lignina-celulose-hemicelulose; a despolimerização dos carboidratos celulose e hemicelulose para produzir os seus respectivos açúcares livres (pentoses e hexose); a fermentação dos açúcares livres para produzir etanol e por fim a recuperação do etanol. Algumas destas etapas podem ser observadas na Figura 3, onde é ilustrado de forma simplificada, o processo de produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica.

Figura 3 - Fluxograma simplificado da produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado Velásquez-Arredondo et al. (2010).

Entre as etapas mencionadas anteriormente, sabe-se que a separação e purificação do produto final independem do processo de geração do etanol (1ª ou 2ª geração) dependendo do processo a ser utilizado. A destilação é a técnica convencionalmente utilizada (etapa *downstream*), tratando-se de uma das etapas que mais geram gastos no processo e por isso, a purificação de etanol deve ser avaliada.

O caldo fermentado para a produção de etanol apresenta baixas concentrações do produto, normalmente está diluído em água e demais subprodutos produzidos durante a fermentação. Aspectos como esse devem ser considerados, não somente do ponto de vista técnico, mas também comercial. A exemplo tem-se as biorrefinarias brasileiras que devem seguir especificações da Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP) para manter a qualidade do produto, principalmente, quanto as especificações de teor alcoólico e demais

características do Etanol Anidro Combustível (EAC), destinado para mistura com gasolina A na formulação da gasolina C.

Devido às especificações do EAC, o processo deve ser eficiente na quebra de azeótropos, que é o ponto no qual as fases líquida e vapor do sistema água-etanol são iguais (95,63% em massa, a uma temperatura de 78,2°C e 1 atm). Logo, sua separação por destilação convencional torna-se inviável (MATUGI, 2013). Esta questão é normalmente contornada com a aplicação da destilação extrativa, que impõe um processo de separação a mais na cadeia produtiva para a obtenção de etanol anidro.

Considerando os processos de concentração e desidratação do etanol, podem ser citados: a desidratação química, destilação a vácuo, destilação azeotrópica, destilação extrativa e separação por membranas (hiperfiltração, pervaporação e permeação de vapor). Dentre os processos citados, a destilação química e a destilação azeotrópica requerem alto consumo energético. Ademais, há a adição de um terceiro componente, que atua de forma a alterar a volatilidade do sistema. O mesmo é observado na destilação extrativa, com a vantagem de um menor consumo de energia se comparada à destilação azeotrópica (KUMAR et al., 2010).

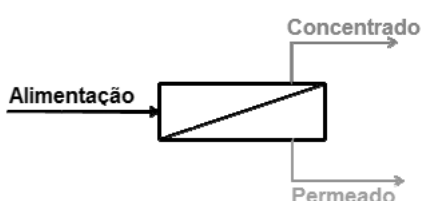
Entre os processos mencionados, a separação por membranas não requer adição de reagentes e apresenta vantagens técnicas e econômicas, uma vez que pode ser realizada em temperaturas amenas. Segundo Frolkova e Raeva (2010), o método utilizado para a concentração e desidratação do etanol de segunda geração deve levar em consideração a capacidade da unidade de fermentação. Por isso, a separação por membranas torna-se atrativa, uma vez que seu design modular permite que a sua capacidade seja modificada simplesmente adicionando ou removendo módulos.

3.4. Processos de separação por membranas

Técnicas de separação por membranas têm se tornado uma importante alternativa para implementar processos onde se faz necessário separar, concentrar e purificar espécies e por definição, a membrana é um meio permeável e seletivo.

Durante o processo, quando ocorre o contato da solução de alimentação com a superfície da membrana em condições operacionais específicas, a corrente que consegue passar a membrana, chamada permeado, é separada da corrente que não passa pela membrana, chamada de concentrado (SOUZA e QUADRI, 2013). Tanto o permeado quanto o concentrado podem ser o produto de interesse. As correntes do processo de separação por membranas podem ser observadas na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática de separação por membranas



Fonte: Adaptado de Souza e Quadri (2013).

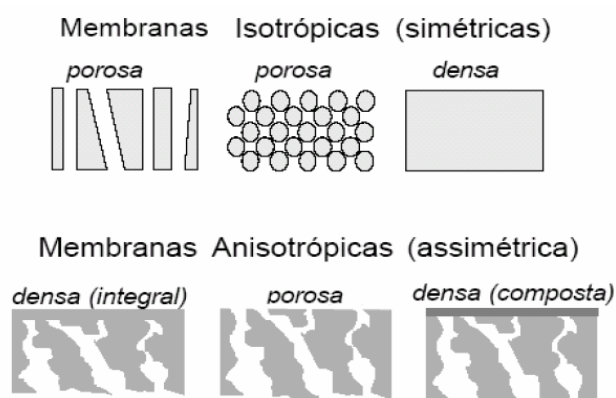
De acordo com Bezerra e colaboradores (2014), a permeabilidade da membrana e a força motriz são as responsáveis pela taxa de transporte de um dos componentes da mistura através da membrana. A força motriz pode estar em função do gradiente químico, resultando assim na difusão de moléculas individuais; em função do gradiente de potencial elétrico, resultando na migração de íons ou então em função da pressão hidrostática, com a convecção de massa (ANADÃO, 2010).

A técnica apresenta inúmeras vantagens como a baixa demanda energética do processo, podendo ser operada em temperaturas moderadas, pode ser utilizada em fracionamento de termolábeis, é de fácil operação e escalonamento (ARMOA e JAFELICCI, 2011). A tecnologia de separação por membranas vem sendo aplicada extensivamente pelas indústrias, especialmente na recuperação de produtos e no reuso de água nos processos. O fato é que além de solucionar muitos problemas industriais, a técnica vem ao encontro da necessidade de processos que consomem menores quantidades de energia.

3.4.1. Morfologia da membrana

Membranas são confeccionadas com polímeros ou materiais semelhantes. A definição do material a ser utilizado é guiada pela finalidade do produto que se deseja, podendo a membrana ser densa ou porosa e ainda, isotrópicas ou anisotrópicas (MULDER, 1991). As membranas compostas são confeccionadas com materiais diferentes, mas a definição entre porosa ou densa é definida pela característica da microestrutura da mesma (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; BAKER, 2004). As diferentes morfologias das membranas podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5 - Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membrana.



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

As primeiras morfologias ilustradas na Figura 5 são as isotrópicas, ditas como membranas de primeira geração, apresentam poros regulares, ou seja, apresentam a mesma característica morfológica ao longo de sua espessura. Estas membranas possuem várias limitações e são pouco utilizadas em aplicações industriais, devido à elevada perda de carga, baixo fluxo de permeado e tempo de vida útil curto. As membranas anisotrópicas são consideradas de segunda geração. São caracterizadas por um gradiente de porosidade interno, com uma fina película situada sobre uma superfície mais grossa. Geralmente, apresentam boas propriedades mecânicas, com melhor fluxo de permeado, porém, não suportam altas temperaturas e valores extremos de pH (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

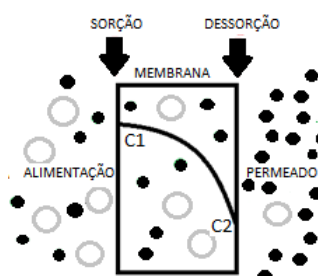
As membranas mais desenvolvidas são as compostas. Como o próprio nome sugere, é composta por duas membranas, onde uma membrana de suporte,

geralmente assimétrica, recebe uma camada na forma de filme de outra membrana filtrante. Atualmente, são as mais utilizadas, devido ao melhor desempenho e resistência a agentes químicos, altas temperaturas e variações de pH.

Os principais processos de separação por membranas porosas são a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a diálise. Neste caso, a seletividade ocorre pela permeação preferencial de moléculas de menor tamanho, e o transporte das espécies pode ser convectivo, quando a força motriz é o diferencial de pressão (microfiltração e filtração) ou difusivo, quando a força motriz é o gradiente de concentração, como na diálise (NGUYEN, 2013).

Em relação à membrana densa, a seletividade ocorre devido à afinidade das espécies com a matriz polimérica. Assim, o transporte das espécies através da membrana é fundamentalmente difusivo. Na Figura 6 podem ser visualizadas as três etapas da permeação, sendo a sorção das moléculas da fase líquida na superfície da membrana, difusão das espécies através da membrana e por fim a desorção das espécies dissolvidas para o lado do permeado.

Figura 6 - Representação esquemática do modelo sorção-difusão.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2012).

Segundo Oliveira (2012), as duas primeiras etapas, sorção e difusão, são determinantes para o transporte das espécies através da membrana. A sorção está relacionada com as características físico-químicas das moléculas e depende da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico da membrana. Um aspecto importante desta etapa é o inchamento da membrana ou plastificação. Este fenômeno ocorre devido a uma reestruturação do polímero causado pelo afastamento das suas cadeias. Esse aumento de volume da matriz polimérica faz com que a difusão dos penetrantes seja facilitada, tendo como consequência um

maior fluxo de permeado, porém, tem-se uma redução da seletividade da membrana, o que não é favorável.

A etapa de difusão diz respeito à mobilidade da molécula permeante através da membrana, bem como do movimento segmental das cadeias poliméricas. Assim, nesta etapa, as interações permeante-permeante e permeante-membrana, propriedades físico-químicas da mistura, estrutura física da membrana e natureza química das cadeias poliméricas afetam esse processo (NGUYEN, 2013). A etapa de dessorção está diretamente relacionada à queda de pressão no lado do permeado, o que garante que o permeante passe rapidamente para o permeado.

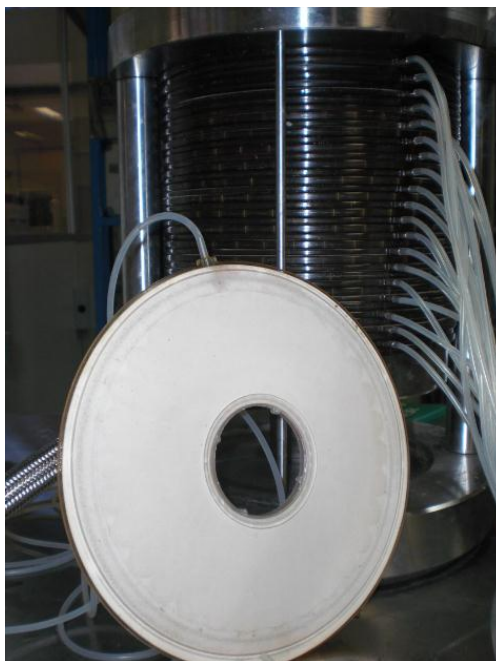
Entre os processos que utilizam membranas densas, os principais são: pervaporação, permeação gasosa e eletrodialise (CUI e MURALIDHARA, 2010).

3.4.2. Módulo de permeação

O módulo de permeação nada mais é que o local onde a membrana é acondicionada para que possa ser acoplada ao sistema de pervaporação. O módulo pode ser construído em materiais como metal ou PVC e em diferentes geometrias. As principais geometrias são: cilíndrica e plana. De maneira geral, a determinação do tipo de módulo a ser utilizado depende de fatores como custos, área de permeação, condições hidrodinâmicas, operacionalização do sistema, volume do módulo, características da mistura a ser fracionada, entre outros.

A geometria plana é uma das configurações mais adotadas pela indústria. Neste módulo, as membranas planas ficam dispostas paralelamente, separadas por suportes ou espaçadores, como ilustrado na Figura 7. Devido às suas características, podem ser utilizadas na maioria dos processos de separação existentes, pois são de fácil manutenção e controle operacional. Ademais, podem ser empregadas em processos de pequena, média e grande escala.

Figura 7 - Membranas planas na configuração quadro e placas.



Fonte: Matta e Cabral (s.d.).

As membranas planas podem ser acondicionadas em módulos com geometria espiral. Nestes módulos, as membranas planas são enroladas com espaçadores, de modo que, canais preferenciais de escoamento são criados. A Figura 8 ilustra um módulo de permeação em espiral.

Figura 8 - Membrana em espiral.



Fonte: Matta e Cabral (s.d.).

Como pode ser observado na Figura 8, há um tubo central perfurado, no qual o permeado é coletado. Simplificadamente, a solução de alimentação entra no módulo por uma extremidade do rolo e o concentrado deixa o módulo pela outra extremidade. Para evitar que o permeado entre em contato com a alimentação, as extremidades do rolo são seladas.

A geometria cilíndrica também é extensivamente utilizada pela indústria, isso porque é de fácil escalonamento, sem ocupar grandes áreas. Esta configuração pode variar em tubular e fibra oca, ambas utilizam uma carcaça cilíndrica. Estes módulos podem ser observados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 – Membrana tubular.



Fonte: Matta e Cabral (s.d.).

Figura 10 – Membrana de fibra oca.

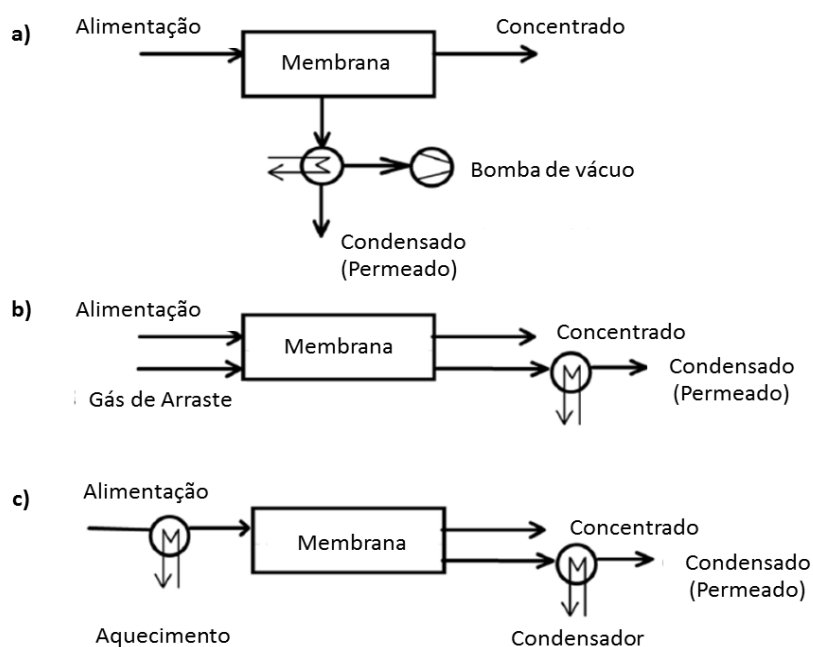


Fonte: Matta e Cabral (s.d.).

3.5. Pervaporação

De acordo com Van der Bruggen (2014), a pervaporação é uma das mais notáveis tecnologias de separação por membranas atualmente. Diferente dos outros processos, neste ocorre a mudança de fase, onde a mistura líquida de alimentação se difunde seletivamente através da membrana e é removida no permeado como vapor. A força motriz deste processo é o potencial químico entre as fases da alimentação e do permeado e está diretamente relacionada à diferença de concentração, pois, com a aplicação de vácuo, por exemplo, no lado do permeado, ocorre um aumento da diferença de pressão parcial dos componentes. Essa diferença de pressão sobre a membrana pode ser alcançada de três maneiras: aplicando-se vácuo no lado do permeado, passagem de um gás inerte de forma transversal ao fluxo de permeado ou aquecimento da alimentação, como ilustrado na Figura 11 (JYOTI et al., 2015).

Figura 11 - Esquema de operação da Pervaporação: a) por vácuo; b) por gás de arraste e c) por aquecimento.



Fonte: Assis et al. (2007).

A principal característica desta técnica é a possibilidade de separação de misturas com pontos de ebulição próximos ou azeótropos, isso porque o mecanismo

de pervaporação é baseado na diferença de sorção e dessorção dos componentes presentes na solução de alimentação (JYOTI et al., 2015). A membrana é a parte mais importante da pervaporação, é onde o mecanismo de sorção e dessorção acontecem. Por isso, é necessário que a mesma atenda a requisitos como produtividade, seletividade e estabilidade de processo.

Alguns parâmetros devem ser abordados quando se trata da tecnologia de membranas, tais como o fluxo de permeado, a seletividade ou fator de separação e o fator de enriquecimento. O índice de separação por pervaporação também pode ser calculado.

A produtividade da membrana, segundo Nagy (2012), é caracterizada pelo fluxo de permeado, ou seja, uma medida da quantidade de componentes que permeiam através de uma área específica de membrana em uma dada unidade de tempo, normalmente, indicado pela letra “J” (Equação 1).

$$J = \frac{W}{A * t} \quad (1)$$

Onde, W é a massa (g) do permeado, A é a área (m²) efetiva da membrana e, t o intervalo de tempo (h) do processo.

De acordo com o descrito por Yadav (2012), a seletividade da membrana é a capacidade de um composto específico permear através da membrana. É expressa por “α”, que é uma quantidade adimensional dependente da concentração do componente permeado (Equação 2). Na análise do desempenho da membrana, quanto maior for o valor da seletividade α, maior é o grau de separação entre os componentes do sistema.

$$\alpha = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \quad (2)$$

Onde, y_i e y_j são as frações mássicas do componente e água no lado do permeado, x_i e x_j são as frações mássicas do componente e água na alimentação, respectivamente.

O parâmetro fator de enriquecimento β (Equação 3) relaciona a composição do componente de interesse no permeado em relação a alimentação. O índice de separação por pervaporação PSI (Equação 4) é determinado pelas propriedades de permeação e a seletividade da membrana.

$$\beta = \frac{y_i}{x_i} \quad (3)$$

$$PSI = J(\alpha_i - 1) \quad (4)$$

Onde, y_i é a fração mássica do componente de interesse no permeado, x_i a fração mássica do mesmo componente na alimentação

3.5.1. Características da pervaporação

3.5.1.1. Inchamento da membrana

O inchamento da membrana é um fenômeno característico de membranas poliméricas. Está relacionado com a interação entre o polímero e o componente penetrante, onde a presença do componente gera a incorporação deste pela matriz polimérica, aumentando a mobilidade das cadeias de polímeros. Este fenômeno altera as propriedades da membrana e leva a uma maior permeabilidade e menor seletividade, por isso o estudo do comportamento da membrana em relação a sorção é importante (MOHAMMADI et al., 2005).

O grau de inchamento é utilizado para descrever o inchaço de uma membrana, e pode ser alcançado levando a mesma ao equilíbrio por meio de imersão em um líquido. A sorção (grau de inchamento) de um determinado componente pela membrana pode ser representada pela massa total do líquido

sorvido pela matriz polimérica em relação à massa do polímero seco, conforme representado pela Equação 5, descrita por Zhan e seus colaboradores (2009).

$$\text{Grau de Inchamento} = \frac{W_s - W_d}{W_d} * 100 \quad (5)$$

Onde, W_s é a massa da membrana inchada e W_d é a massa da mesma membrana antes da imersão.

3.5.1.2. Acoplamento de fluxo

Consiste no efeito que o fluxo parcial de um componente em um sistema pode ter sobre o fluxo de outro componente, ou seja, o transporte de cada componente não é independente. O fluxo do permeante se altera, devido ao seu próprio movimento e ao movimento dos demais componentes pela membrana. Este fenômeno é de difícil mensuração, mas a informação indireta pode ser obtida através de medições de fluxo e sorção. O acoplamento de fluxo pode contribuir positivamente ou negativamente em um sistema (FRIESS et al., 2010).

Martines, Sanz e Beltrán (2013), em seus estudos, observaram um aumento na permeabilidade do soluto em uma mistura multicomponente, devido à interação entre os diferentes componentes e a membrana, sugerindo assim a presença do fenômeno acoplamento de fluxo.

Santoro e colaboradores (2017) investigaram o efeito da concentração de etanol e da temperatura de alimentação sobre membranas compostas de PDMS. Os autores identificaram que com o aumento da concentração de etanol na solução de alimentação, o fluxo total de permeado também se elevava, como efeito do acoplamento de fluxo.

3.5.1.3. Fouling

O *fouling* ou incrustação é a formação de um revestimento ou bloqueio da superfície da membrana, causado por interações indesejadas entre os componentes

da solução de alimentação com o material da membrana. Devido à presença dessa camada de barreira adicional ocorre a redução do fluxo de permeado. Ademais, a formação de uma segunda resistência não seletiva pode diminuir a eficiência de separação do processo (WESCHENFELDER, 2015).

A incrustação é um problema que afeta a grande maioria dos processos de separação por membranas, entretanto, em pervaporação essa formação é pouco observada, uma vez que os fluxos de permeado desse processo são relativamente pequenos. Alguns exemplos de *fouling* são o bloqueio de poros, a formação de camada gel na superfície da membrana, a adsorção de moléculas e a precipitação de substâncias. Para a recuperação total ou parcial do fluxo de permeado em caso de incrustações é necessário uma limpeza química, que muitas vezes encarece o custo de operação (DUBREUIL et al., 2013).

3.5.1.4. Polarização por concentração

A polarização por concentração refere-se a uma diferença entre a composição da camada limite (região onde ocorre formação do gradiente de concentração) da membrana e a composição da alimentação. Tal fenômeno é causado pela seletividade da membrana, que conduz o acúmulo das espécies retidas e a diminuição das espécies permeáveis na camada limite (DIEL, 2010; MEINTJES, 2011).

A polarização por concentração gera problemas de eficiência da separação, devido a uma diminuição na força motriz do componente preferencial através da membrana e a um aumento na força motriz dos componentes menos permeáveis. No entanto, de acordo com Almeida (2007) esse efeito é reversível e pode ser minimizado com o monitoramento das condições operacionais, como por exemplo, alterando a vazão de alimentação, aumentando a mistura na superfície da membrana, utilização de outro tipo de módulo de pervaporação ou ainda, implementar promotores de turbulência.

3.5.2. Variáveis de processo que afetam a pervaporação

Ao se projetar e operar um sistema de pervaporação deve-se compreender os fatores que influenciam o desempenho de uma membrana durante o processo. Além da transferência de massa através da membrana, devido às características do polímero utilizado e das espécies a serem separadas, incluem-se as condições de processo, como: a vazão de alimentação, a composição da alimentação, a temperatura da alimentação e a pressão do permeado. Compreender o efeito destes fatores na membrana irá assegurar condições de funcionamento adequadas durante a pervaporação. Nesta seção, serão discutidos os efeitos destes parâmetros operacionais no fluxo e na seletividade da membrana.

3.5.2.1. Efeito da vazão de alimentação

Devido a efeitos de polarização da membrana, a vazão de alimentação torna-se também uma condição operacional relevante (WESCHENFELDER, 2015). Este fenômeno que é inerente ao processo, ocorre devido à seletividade da transferência de massa durante o período transiente. A seletividade de permeação diminui a concentração de componentes sobre a superfície da membrana, prejudicando a permeabilidade (MUJIBUROHMAN, 2008).

Segundo Almeida (2007), a polarização por concentração causa a redução no fluxo e seletividade, mas pode ser minimizado com o uso membranas capilares ou alterando-se a vazão de alimentação, aumentando a turbulência do escoamento.

3.5.2.2. Efeito da composição da alimentação

À medida que a concentração de alimentação das espécies permeantes aumenta, maior é a absorção destes componentes pela membrana, o que conseqüentemente pode causar o inchamento da mesma (WIN, BÖSCH E FRIEDL, 2012). Segundo Dong e colaboradores (2014), devido ao inchamento da membrana, o fluxo total e o fluxo específico de cada componente aumenta com um aumento na

concentração de alimentação do componente preferencial. Entretanto, a seletividade, diminui à medida que o fluxo específico das outras espécies na mistura aumenta mais do que o do componente de interesse, ou seja, ocorre uma maior difusão dos outros componentes pela membrana (NGUYEN, 2013).

Como citado anteriormente (item 3.5.1.2), a presença de diferentes componentes na solução de alimentação também pode afetar a seletividade da membrana, devido ao fenômeno acoplamento de fluxos (MARTINES, SANZ e BELTRÁN, 2013).

3.5.2.3. Efeito da temperatura da alimentação

A temperatura influencia o transporte numa membrana de duas formas, primeiro modificando o processo de sorção-difusão no interior da membrana e em segundo lugar alterando a força motriz do processo (AHMAD et al., 2013; MARTÍNEZ, SANZ e BELTRÁN, 2013). O fluxo é fortemente dependente da temperatura da alimentação, e geralmente aumenta com um aumento da temperatura. Segundo Win, Bösch e Friedl (2012), isto pode ser explicado de acordo com a teoria do volume livre, o movimento térmico das cadeias de polímero nas regiões amorfas produz maior volume livre, o que conseqüentemente leva a uma maior permeação dos componentes, preferenciais ou não.

3.5.2.4. Efeito da pressão do permeado

A diferença entre a pressão de vapor do componente preferencial na alimentação e a pressão de vapor da corrente de permeado é a força motriz do processo de pervaporação. Quanto menor a pressão do permeado, maior será a força motriz do processo de separação e assim a taxa de permeação (MARTÍNEZ; SANZ e BELTRÁN, 2013; LI et al., 2016). Foi observado por Win, Bösch e Friedl (2012), que assim como o fluxo total, a seletividade também aumenta com menor pressão do permeado.

Entretanto, o aspecto econômico deve ser considerado. Diminuir indefinidamente a pressão do permeado encarece o processo, uma vez que para isso a maior demanda de energia. Uma pressão de permeado ótima seria uma pressão que maximiza a força motriz da pervaporação, maximizando deste modo o fluxo e a seletividade da membrana, sendo ainda economicamente viável (AHMAD et al., 2013).

3.5.2.5. Pervaporação de etanol

Conforme citado por Gaykawad e colaboradores (2013), nos últimos anos o processo de pervaporação tem recebido destaque na recuperação do etanol devido a eficiência na quebra de azeótropos, no fracionamento de misturas relativamente diluídas e principalmente devido à baixa demanda energética. Por este motivo, cada vez mais estudos vêm demonstrando a aplicação do processo de pervaporação para recuperação do etanol (PENG et al., 2010; ZHANG et al., 2015; FAN et al., 2016).

Lazarova e colaboradores (2012) analisaram a membrana de poli(octametil siloxano) (POMS) na pervaporação de soluções aquosas contendo etanol. Os ensaios visavam determinar melhores parâmetros de processo como temperatura, vazão de alimentação e pressão de permeado. O estudo indicou que o parâmetro relevante do processo era a temperatura de alimentação, apresentando permeabilidade máxima a 95 °C.

O uso de membranas compostas na pervaporação do etanol é largamente estudado. Nesse sentido, podem ser citados estudos como o de Lee e colaboradores (2012), que investigaram a pervaporação de etanol através de uma membrana composta com uma fina camada ativa de PDMS sobre um suporte macroporoso de poli(éter-imida) (PEI). Os autores identificaram que o desempenho da pervaporação de misturas binárias de etanol/água era fortemente dependente da concentração de alimentação e principalmente, da temperatura. O estudo permitiu concluir que em comparação com os resultados publicados para membranas compostas de PDMS, a membrana utilizada apresentou desempenho relativamente bom.

Em um número elevado de pesquisas, o polímero utilizado na separação de misturas binárias de água-etanol é o polidimetilsiloxano, mais conhecido como silicone ou PDMS (FAN et al., 2016). No entanto, outros polímeros também são empregados, como poli(1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP), poli(tetrafluoroetileno) e poli(octametil siloxano), trazendo bons resultados.

Contudo, como a eficiência de separação em um processo com membranas depende da afinidade dos componentes presentes na mistura com a matriz polimérica, um número elevado de artigos tem sido publicado sobre novos materiais para membranas ou na melhoria de membranas já existentes, mostrando algumas vantagens nas propriedades ou seletividade da mesma em relação a materiais convencionais. Entretanto, quando se trata da recuperação de etanol proveniente de fermentação, grande parte dos estudos se restringe na integração direta de um processo de fermentação e uma unidade de pervaporação, pouco se fala da composição do caldo fermentado e sua influencia sobre os parâmetros do processo.

Com o pequeno número de artigos com foco na pervaporação de etanol 2G, faltam informações para a criação de um banco de dados consistente, especialmente sobre fatores que podem influenciar fortemente um processo de pervaporação, como a concentração de alimentação, por exemplo.

Garcia e colaboradores (2009) estudaram a pervaporação de etanol através de uma membrana POMS, considerando o efeito da concentração da alimentação de etanol (0-11% em peso), a temperatura de funcionamento (34,4 – 53,2 °C) e o efeito de alguns subprodutos da fermentação, tais como glicerol, ácido succínico, butanol e acetona sobre o desempenho de pervaporação. Em relação à concentração de etanol na alimentação, os autores observaram comportamento semelhante aos demais estudos publicados, ou seja, o aumento da concentração de etanol no permeado quando a concentração deste na alimentação é incrementada. No que se refere à temperatura, o intervalo utilizado não apresentou efeito relevante. Os autores observaram que a adição de glicerol e ácido succínico diminuiu fortemente o fluxo total, enquanto que a concentração de etanol no permeado não foi afetada. A adição de butanol e acetona resultou em uma seletividade mais baixa para o etanol. Como conclusão, o estudo sugeriu que a presença de outros componentes do caldo de fermentação tem grande influência no comportamento de pervaporação.

Chovau e colaboradores (2011) analisaram a influência de glicose, xilose, sulfato de amônia, 2-3 butanodiol, glicerol e alguns ácidos sobre os parâmetros de separação de duas membranas (Pervap 4060 e PDMS). Os autores identificaram um melhor desempenho da membrana na presença de açúcares e sais. Em relação ao 2-3 butanodiol, foi observado um decréscimo nos parâmetros de fluxo e de seletividade, enquanto que o glicerol não apresentou nenhum efeito. Devido à presença dos ácidos, o grau de hidrofobicidade da membrana Pervap 4060 diminuiu, o que resultou num aumento irreversível no fluxo de água e redução na seletividade.

A pervaporação de etanol obtido a partir de resíduos da bananicultura foi avaliada por Bello (2011), no qual observou-se que os melhores resultados para os parâmetros de separação foram obtidos com o caldo fermentado a partir de fruto rejeitado quando comparado com as misturas binárias de etanol e água, sugerindo então que componentes presentes no caldo podem beneficiar a pervaporação, entretanto a identificação dos componentes presentes não foi realizada naquele momento.

Gaykawad e colaboradores (2012) analisaram os efeitos de compostos poliméricos provenientes de levedura na pervaporação etanol, tendo em vista que estes podem ocasionar o entupimento da membrana. Os polímeros celulares estudados foram às proteínas, lipídeos, RNA, polissacarídeos e DNA. O estudo indicou os lipídeos como os componentes mais prejudiciais entre os polímeros celulares, causando 50% e 33% de diminuição de fluxo em membrana de PDMS e membrana de POMS, respectivamente. Os autores sugeriram que a incrustação foi causada devido a interações hidrofóbicas entre lipídeos e membranas resultando em adsorção elevada de lipídeos na superfície da membrana. A seletividade da membrana PDMS para etanol/água permaneceu 4,5 em todos os casos.

Um estudo semelhante ao de Garcia et al (2009) foi realizado por Heitmann e colaboradores (2013), no qual investigaram a pervaporação de alguns subprodutos de fermentação (acetona, etanol, ácido acético, ácido butírico e 1,3-propanodiol) na pervaporação de butanol, utilizando membranas de PDMS e PEBA. Entre as membranas, os autores identificaram várias diferenças na permeabilidade e seletividade dos subprodutos estudados. Mas em relação à separação do butanol, o estudo demonstrou que a acetona pode influenciar drasticamente o processo, pois apresentou um menor valor de seletividade para o butanol na presença de acetona.

Tendo em vista os trabalhos envolvendo a recuperação de etanol por pervaporação e a presença de subprodutos das etapas produtivas como possível limitante de processo, fica evidente a necessidade da busca por maiores informações a respeito de compostos que auxiliem a pervaporação do etanol, bem como identificar compostos que prejudicam o processo. Desta forma, a pesquisa proposta pretendeu avaliar a influência de subprodutos das etapas de hidrólise/neutralização bem como fermentação de etanol lignocelulósico na pervaporação.

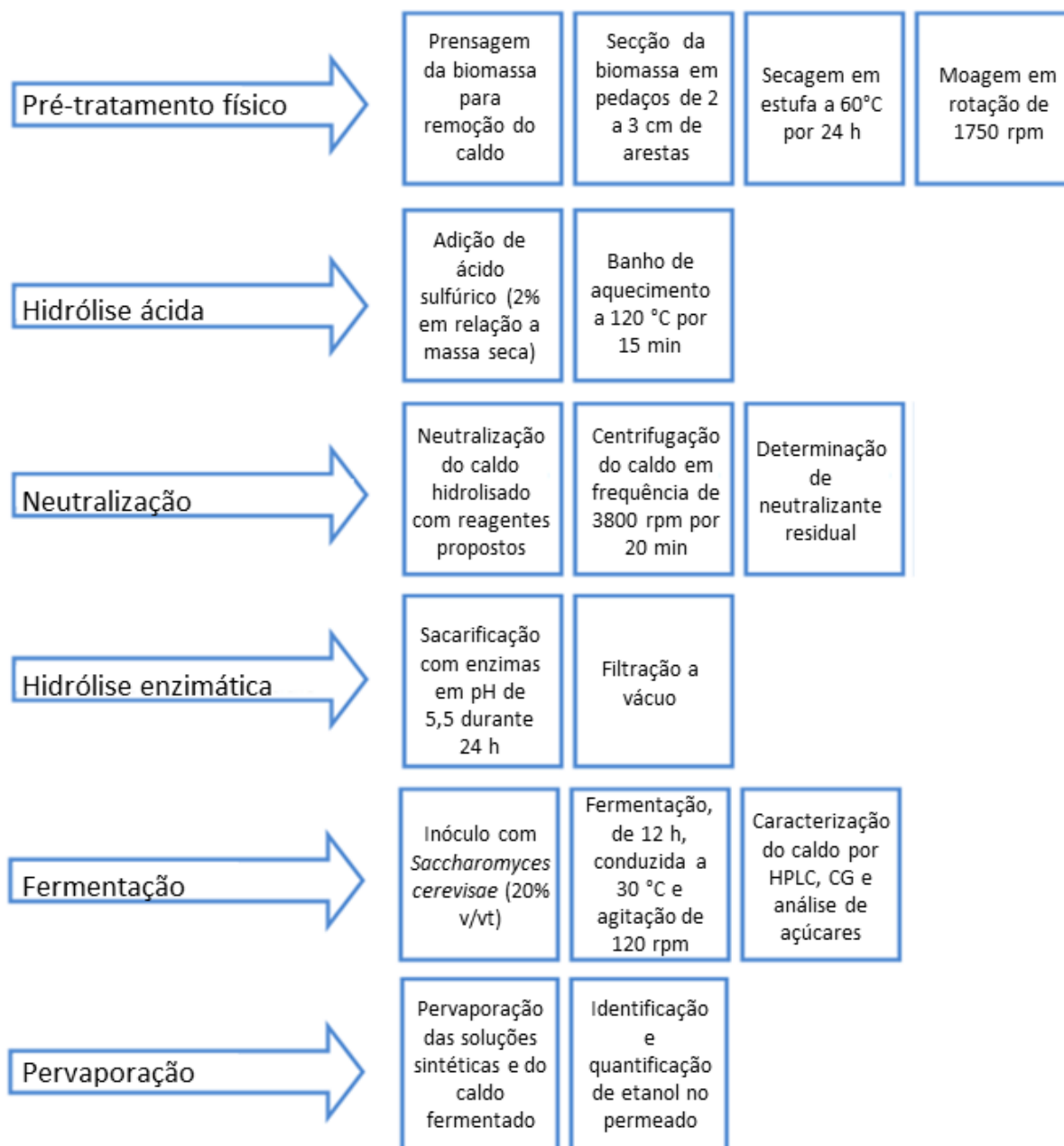
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo tem por objetivo avaliar a influência dos subprodutos gerados nas etapas de pré-tratamento/neutralização e fermentação do etanol de segunda geração sobre o processo de pervaporação de etanol. Para tanto, foram considerados os neutralizantes residuais da etapa de neutralização após a hidrólise ácida e os subprodutos da fermentação alcoólica do pseudocaule de bananeira. Por este motivo, a pesquisa apresenta quatro etapas distintas: (1) caracterização da membrana em relação à pervaporação de etanol, (2) caracterização do caldo fermentativo e do residual da neutralização, (3) testes de inchamento da membrana em relação aos subprodutos e neutralizantes residuais e (4) ensaios de pervaporação.

Para a primeira etapa, verificou-se, inicialmente, a influência da concentração da alimentação no permeado do processo de pervaporação das soluções binárias contendo água e diferentes concentrações de etanol. Na segunda etapa, foi realizada a caracterização do caldo fermentativo empregando os resíduos da bananicultura (neste caso, pseudocaule de bananeira), visando quantificar os subprodutos (álcoois e ácidos) e açúcares presentes no caldo. Nesta etapa, também, foram realizados ensaios de neutralização com cinco reagentes propostos, bem como a identificação/quantificação de seu residual. Após a identificação dos mesmos, foram realizados os testes de inchamento da membrana e experimentos de pervaporação com as misturas sintéticas a fim de identificar se a presença destes componentes influencia os parâmetros de separação do processo.

Na Figura 12 é apresentado um diagrama esquemático relacionando as demais etapas do estudo e do processo produtivo de etanol 2G.

Figura 12 - Fluxograma da seqüência de etapas empregadas no estudo.



A seguir, serão descritos os materiais empregados e as etapas relacionadas na Figura 12, utilizadas para este estudo.

4.1. Biomassa e pré-tratamento físico

Utilizou-se o pseudocaule da bananeira *Musa cavendishii* (Figura 13), cujo fruto é conhecido popularmente como banana nanica. O resíduo foi obtido em uma plantação da região nordeste de Santa Catarina, após a colheita da fruta. A biomassa foi prensada para remoção do caldo, seccionada em pedaços de 2 a 3 cm de arestas e seca a 60 °C até teor de umidade menor que 10% (24 h), conforme estabelecido por Gonçalves (2011). Após a secagem, a biomassa foi moída em moinho de facas Solab com rotação de 1750 rpm até tamanho máximo das partículas de 30 mesh (0,595 mm). Posteriormente, o farelo resultante foi submetido à hidrólise ácida.

Figura 13 - Corte transversal do pseudocaule de bananeira.



Fonte: Casa do Produtor Rural (2017).

4.2. Etapas de hidrólise e neutralização

A etapa de hidrólise ácida do pseudocaule foi realizada em frascos Erlenmeyer de 250 mL, empregando 100 mL de volume de trabalho. Em acordo com os estudos de Gonçalves Filho (2011), assumindo uma densidade de 1 g.cm⁻³ para o farelo da biomassa, utilizou-se 7 g de massa seca de pseudocaule e uma concentração de ácido sulfúrico em relação à massa seca igual a 2%. A temperatura empregada foi 121 °C em banho de aquecimento Fisatom, modelo 550D, em

pressão atmosférica durante 15 minutos. Em seguida, a solução pré-tratada ácida (pH em torno de 3) foi neutralizada até obtenção de pH próximo de 7.

Visando avaliar a etapa de neutralização, e assim identificar o melhor agente neutralizante do ponto de vista técnico, cinco reagentes foram testados: carbonato de bário (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), hidróxido de sódio (Labsynth), hidróxido de cálcio (Labsynth), sulfato de cálcio (Labsynth) e sulfato de sódio (Labsynth). Todos os reagentes testados são capazes de realizar a neutralização do caldo hidrolisado. Entretanto, o carbonato de bário é o agente neutralizador comumente utilizado pelo grupo de pesquisa em etanol 2G da Universidade da Região de Joinville, ao qual este estudo está inserido. Por isso, com exceção dos testes com neutralizantes, os demais ensaios foram neutralizados com este reagente.

Cabe ressaltar que o carbonato de bário é o neutralizador que apresenta maior preço quando comparado aos demais reagentes citados anteriormente. Em razão disso, o emprego deste produto deve ser avaliado.

Após pré-tratamento ácido e neutralização, o extrato foi sacarificado (Hidrólise enzimática) em pH reacional de 5,5 durante 24 h, de acordo com estudo realizado por Gonçalves Filho (2011). As enzimas utilizadas foram as enzimas comerciais Cellic CTec2® e Cellic HTec2® da Novozymes Latin America Ltda, nas condições recomendadas pela empresa. Em seguida, o caldo foi filtrado a vácuo e armazenado em congelador até a etapa subsequente.

4.3. Ensaio de fermentação

Foram conduzidos conforme metodologia descrita por Souza (2012), empregando-se frascos de Erlenmeyer de 250 ml, com volume de trabalho de 100 ml, contendo 80% em volume (v/v) de caldo hidrolisado e 20% (v/v) de inóculo (concentração inicial de micro-organismos no meio de fermentação: 1,5 g/L em massa seca). Como inóculo, utilizou-se culturas puras de *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26603. A incubação foi realizada em agitador orbital, Shaker Incubating da LOGEN, com frequência de agitação de 120 min^{-1} , 30 °C, durante 12 h.

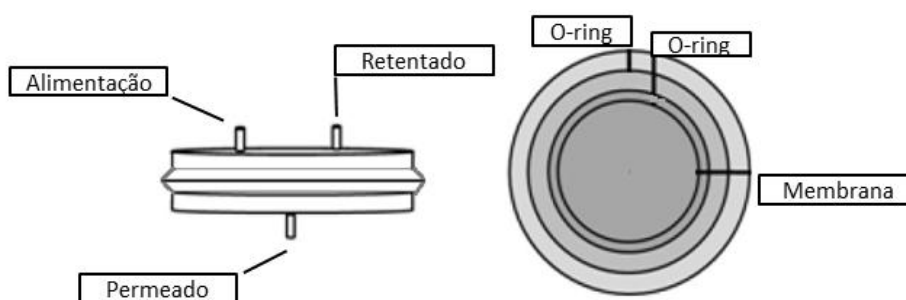
A composição do meio de cultivo para manutenção dos micro-organismos era: 20 g/L de glicose, 3 g/L de extrato de levedura, 0,5 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,5 g/L de K_2HPO_4 , 0,1 g/L de MgSO_4 e 0,1 g/L de CaCl_2 . Após fermentação, o caldo foi centrifugado para a separação das frações sólida e líquida e reservado para posterior análise de identificação e quantificação de compostos presentes no caldo e pervaporação.

4.4. Pervaporação

4.4.1. Célula de pervaporação

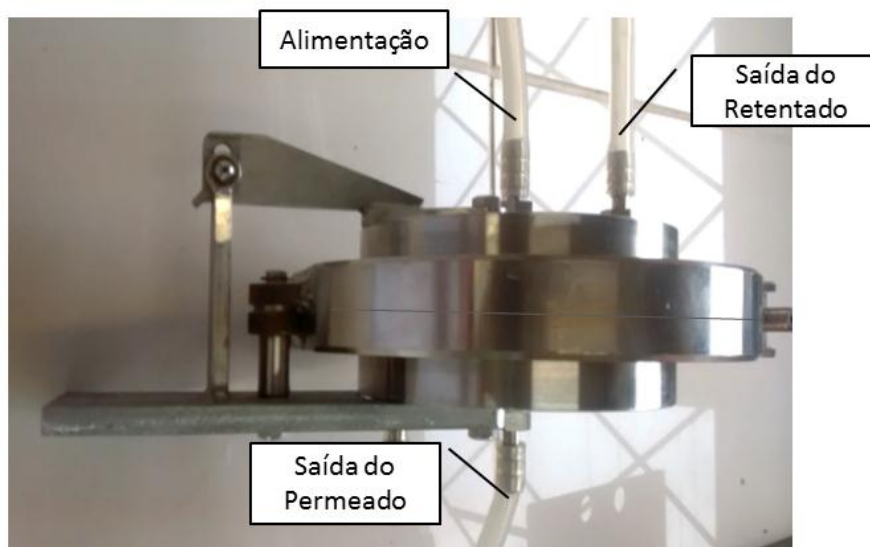
Nos experimentos de pervaporação, utilizou-se um suporte de membrana plana confeccionado em metal, composto por dois compartimentos separados por um disco de filtro em plástico sinterizado, sobre o qual a membrana foi colocada. A vedação dos compartimentos foi feita por anel *o-rings* de teflon, conforme ilustrado na Figura 14. Na Figura 15 é apresentada a célula de pervaporação utilizada neste estudo.

Figura 14 – Representação simplificada da célula de pervaporação.



Fonte: Adaptado de Ramos, 2012.

Figura 15 - Ilustração da célula de pervaporação.



Definiu-se a utilização de uma membrana plana (Figura 16), devido às melhores taxas de fluxo total de permeado apresentadas por esta configuração. Além disso, esse sistema é de fácil operacionalização, limpeza e substituição. As características da membrana utilizada neste estudo estão descritas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características da membrana.

MEMBANA	ÁREA DE PERMEAÇÃO	CAMADA SELETIVA	CARACTERISTICA SELETIVA	FORNECEDOR
PERVAP	0,075 m ² .	Poli(dimetil-siloxano) - PDMS d = 8 µm	Hidrofóbica	Sulzer Chemtech Membrantechnik AG (Alemanha)

Figura 16 - Membrana plana de Poli(dimetil siloxano).

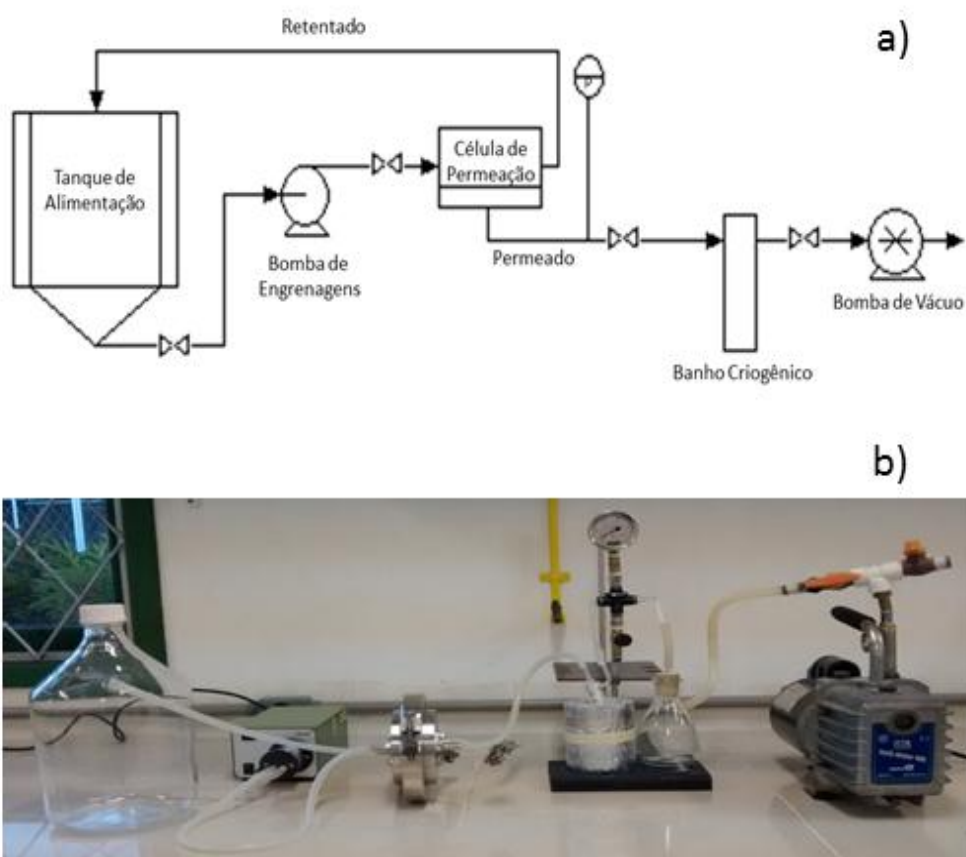


4.4.2. Aparato experimental

Os ensaios de pervaporação foram realizados em uma unidade de bancada, situada no laboratório de Qualidade de Águas da Universidade da Região de Joinville. O esquema simplificado do processo de pervaporação e o sistema de pervaporação utilizado neste estudo são representados na Figura 17.

O módulo de pervaporação foi alimentado por misturas sintéticas em concentrações previamente determinadas, com o auxílio de uma bomba de engrenagens FE 611 (B. Braun), posicionada a montante da membrana e com uma vazão de alimentação igual a 20 L/h. A bomba de vácuo, acoplada ao conjunto no lado do permeado, forneceu a pressão para vaporização do etanol (<5 mmHg). O vapor de permeado era encaminhado para um banho criogênico a -196 °C, contendo nitrogênio líquido para condensação do permeado. O líquido retentado era recirculado para o tanque de alimentação.

Figura 17 - Unidade de pervaporação. a) diagrama esquemático da unidade e b) Ilustração da unidade utilizada neste estudo.



Os ensaios de pervaporação foram realizados em temperatura de, aproximadamente, 25 °C e a massa de permeado após 1 h de processamento foi quantificada utilizando-se uma balança analítica de precisão. De cada ensaio, foram retiradas amostras de alimentação, bem como do permeado para quantificação das concentrações de etanol em cromatógrafo gasoso da Agilent, modelo 6890. Cabe salientar que com o intuito de se obter confiabilidade nos resultados, cada condição foi realizada em duplicata de modo que os dados obtidos são resultados da média aritmética de cada ensaio.

4.4.3. Preparo da alimentação

4.4.3.1. Solução padrão (mistura sintética) para a avaliação do efeito da concentração da alimentação sobre o permeado.

Para a caracterização da membrana por meio da avaliação do efeito da concentração de etanol da alimentação sobre o permeado, foram utilizadas misturas sintéticas empregando água deionizada e etanol em percentuais mássicos de 1, 3, 5, 7 e 10%, utilizando álcool comercial 96 °GL, fazendo-se necessária a correção do volume conforme a massa específica do mesmo.

4.4.3.2. Mistura sintética para a avaliação do efeito do reagente residual após neutralização com os diferentes reagentes propostos sobre o permeado.

Em todas as misturas sintéticas, foi empregado o etanol em percentual mássico de 3%, utilizando álcool comercial 96 °GL, fazendo-se necessária a correção do volume conforme a massa específica do mesmo. Esta concentração de etanol foi encontrada no início dos estudos com o pseudocaule de bananeira. Atualmente, maiores rendimentos de produto são obtidos devido às técnicas de pré-tratamento e microrganismos empregados, entretanto, para a realização dos ensaios e posterior análise, foi necessário estabelecer um valor padrão.

A fração mássica utilizada dos reagentes: hidróxido de sódio; hidróxido de cálcio; sulfato de sódio; sulfato de cálcio e carbonato de bário, consistiu na média do valor obtido a partir das análises de quantificação dos mesmos no caldo neutralizado. A água utilizada para os ensaios era deionizada. Conforme descrito anteriormente (item 4.2), os reagentes foram determinados de forma a garantir a eficiência da neutralização, bem como apresentar um menor custo de aquisição.

4.4.3.3. Mistura sintética para a avaliação do efeito de subprodutos e açúcares da fermentação sobre o permeado.

As soluções de alimentação dos ensaios de pervaporação para a avaliação do efeito de subprodutos identificados na caracterização do caldo fermentativo e açúcares residuais foram preparadas com etanol em percentual mássico de 3%, utilizando álcool comercial 96 °GL, fazendo-se necessária a correção do volume conforme a massa específica do mesmo, fração mássica dos compostos identificados e água deionizada.

4.4.3.4. Caldo do processo de fermentação do pseudocaule de bananeira.

Após fermentação, o caldo foi centrifugado em centrífuga refrigerada modelo 280-R (Excelsa 4) com uma frequência de 3800 min^{-1} , durante 20 min (tempo definido para alcançar visualmente um líquido límpido após o processo de separação). Depois da centrifugação, o sobrenadante foi imediatamente removido e conduzido para o processo de pervaporação.

4.5. Limpeza da membrana

Com o intuito de manter a viabilidade econômica dos processos com membrana, muitos autores recomendam a limpeza da mesma, minimizando assim, os efeitos prejudiciais como o *fouling* e a polarização por concentração. Estes efeitos podem ser observados, principalmente, no fluxo total de permeado, fazendo com que esse parâmetro apresente uma queda de rendimento.

De modo geral, os fabricantes de membranas sugerem a limpeza da membrana quando a produção de permeado diminuir entre 10 e 15% ou então, quando a pressão de trabalho for aumentada entre 10 e 15% para se manter a mesma produção (MACEDO, 2009). Neste estudo, a limpeza da membrana foi

empregada para a remoção de microrganismos e, principalmente, para a remoção dos componentes que estavam sendo avaliados.

Após cada ensaio de pervaporação, foi realizado o procedimento de limpeza química da membrana, na seguinte ordem:

- I. Em temperatura de, aproximadamente, 25 °C realizou-se o enxágue do sistema com água destilada. Utilizou-se para esse procedimento um volume de 3 L e pressão atmosférica;
- II. Na sequência, realizou-se a limpeza química, alimentando o sistema com uma solução diluída contendo hipoclorito de sódio a 1%. Nesta etapa, a solução recirculou pelo sistema por 30 min.
- III. Após a limpeza química, água destilada foi recirculada no sistema por 15 min.

4.6. Métodos analíticos

4.6.1. Análise do neutralizante residual

Para a determinação da massa residual de cada um dos reagentes empregados, as amostras provenientes das etapas de pré-tratamento físico e hidrólise ácida (itens 4.1 e 4.2) foram previamente centrifugadas a uma frequência de 3800 min⁻¹, durante 20 minutos. A identificação e quantificação dos compostos foram realizadas em laboratório externo e as metodologias de análise utilizadas estão descritas no Quadro 2.

Quadro 2 - Reagentes analisados e respectivas metodologias de análise

REAGENTES	METODOLOGIA DE ANÁLISE
Hidróxido de Cálcio	SMWW 22aed - Method 3111B
Hidróxido de Sódio	Standard Methods 22a 3120 B
Sulfato de Cálcio	Standard Methods 22a Edição - 4500 SO4 - E.
Sulfato de Sódio	Standard Methods 22a Edição - 4500 SO4 - E.
Carbonato de Bário	Standard Methods 22a 3120 B

4.6.2. Determinação da concentração de Açúcares Redutores Totais (ART)

Para determinação de ART, utilizou-se o método colorimétrico do ácido dinitrosalicílico (DNS), proposto por Miller (1959), no qual se adicionou a 500 µL de amostra, o reativo DNS (500 µL). A mistura foi deixada em banho-maria a 100 °C por 5 min e, após resfriá-la com banho de gelo imediato, adicionou-se 5 mL de água destilada, com agitação manual vigorosa. A leitura de absorvância foi efetuada em espectrofotômetro LKB BIOCHROM, Novaspec II, com comprimento de onda 540 nm, (Apêndice A).

A partir da curva de calibração efetuada com soluções aquosas de glicose nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 g.L⁻¹ (Apêndice A), determinou-se a Equação 6 para a quantificação do ART.

$$ART = \frac{Abs+0,0141}{0,6311} \quad (6)$$

4.6.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

As concentrações de ácido succínico e ácido acético presentes no caldo fermentado foram determinadas em cromatógrafo Merck Hitachi D-7000 IF equipado com detector de índice de refração Merck RI-71 e coluna Transgenomic ice-ion 300. Como eluente, foi empregado H₂SO₄ na concentração de 8,5 mM com fluxo de 0,5 L.min⁻¹.

4.6.4. Cromatografia gasosa (CG)

As concentrações de etanol, propanol, isobutanol, álcool isoamílico, 1-pentanol e metanol do caldo fermentado, bem como a concentração de etanol nos permeados dos ensaios de pervaporação foram determinadas em CG da Agilent, modelo 6890, acoplado com amostrador automático (Agilent, modelo 7683) e coluna

da Hewlett-Packard HP-1 de comprimento 50 m e diâmetro externo de 0,32 mm, com fase estacionária de 100% polidimetilsiloxano e espessura de filme 1,05 µm.

4.6.5. Análise dos parâmetros de separação

A avaliação do desempenho da membrana no processo de pervaporação foi expressa em termos de fluxo de permeado (Equação 1), seletividade (Equação 2) e fator de enriquecimento (Equação 3). Efetuou-se também o cálculo do fluxo de etanol no permeado por meio da Equação 7.

$$J_{EtOH} = J * y_{EtOH} \quad (7)$$

Onde, J_{EtOH} é o fluxo de etanol no permeado, J é o fluxo de permeado e y_{EtOH} é a fração mássica de etanol do permeado.

4.6.6. Grau de Inchamento da membrana

A determinação do grau de inchamento da membrana foi realizada a fim de verificar a afinidade do polímero pelos componentes presentes no caldo fermentado, de modo a auxiliar a análise do processo de pervaporação de etanol a partir de pseudocaule de bananeira. Para tanto, os ensaios foram realizados a partir de membranas de PDMS com 2 cm de arestas. As mesmas foram previamente secas em estufa até massa constante, pesadas em balança analítica (com precisão 0,0001 g) para o cálculo da massa e colocadas em frascos contendo água e os compostos analisados neste estudo, nas concentrações encontradas na caracterização do caldo e no teste com os reagentes de neutralização. Os frascos foram mantidos à temperatura de 25 °C.

Na primeira hora de ensaio e, depois de cada 24 h, as amostras foram retiradas, o excesso de líquido era removido com papel absorvente e sua massa aferida. Esse procedimento se repetiu até completar 72 h, pois admitiu-se que o

equilíbrio termodinâmico tenha sido alcançado. Ao término, o grau de inchamento da membrana foi calculado utilizando-se a Equação 5, descrita anteriormente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

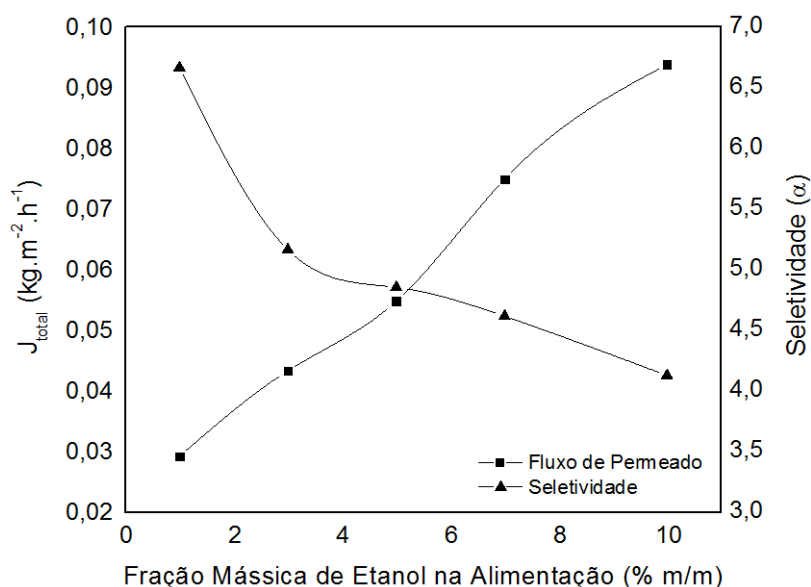
5.1. Caracterização da membrana: efeito da concentração da alimentação sobre o permeado.

Com o intuito de avaliar o desempenho da membrana, testes foram realizados variando-se a concentração de etanol na alimentação, como descrito no item 4.4.3.1. Parâmetros como temperatura da alimentação, pressão do permeado e vazão de alimentação não foram considerados uma vez que definiu-se que estas condições operacionais serão constantes em todos os experimentos. É importante ressaltar que a composição da alimentação é um fator imprescindível tanto para a seletividade quanto para o fluxo do processo de pervaporação, por isso, autores como Mohammadi e colaboradores (2005) realizaram seus experimentos utilizando volumes de alimentação consideravelmente maiores que os volumes de permeado, para que a variação da concentração da alimentação durante o período de ensaio (1 h), fosse insignificante. No caso do estudo citado, o volume de alimentação foi de 7 L.

Em consonância ao estudo realizado por Mohammadi et al. (2005), o volume de trabalho utilizado neste trabalho foi 10 L e a maior variação da concentração de etanol na alimentação foi detectada no ensaio contendo o percentual mássico de 5%, no qual ao final do experimento, a concentração de etanol na alimentação apresentou um decréscimo de apenas 5,8%, considerado baixo por não apresentar influência detectável nos parâmetros de separação do permeado obtido.

Os valores correspondentes às médias aritméticas de fluxo de permeado e seletividade são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Influência da fração mássica de etanol da alimentação no fluxo de permeado e seletividade da membrana.



Como pode ser visualizado na Figura 18, que ilustra o fluxo de permeado e a seletividade da membrana, com o aumento da concentração de etanol na alimentação, o fluxo de permeado também aumenta, no entanto, a seletividade diminui, mostrando-se inversamente proporcional ao fluxo. Nota-se, então, que uma alteração na concentração de alimentação pode afetar o fenômeno de sorção na interface membrana/fase líquida, como constatado por Oliveira (2012). Esse fato é comprovado pelo princípio da sorção-difusão, no qual a sorção está relacionada às características físico-químicas das moléculas e depende da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico da membrana.

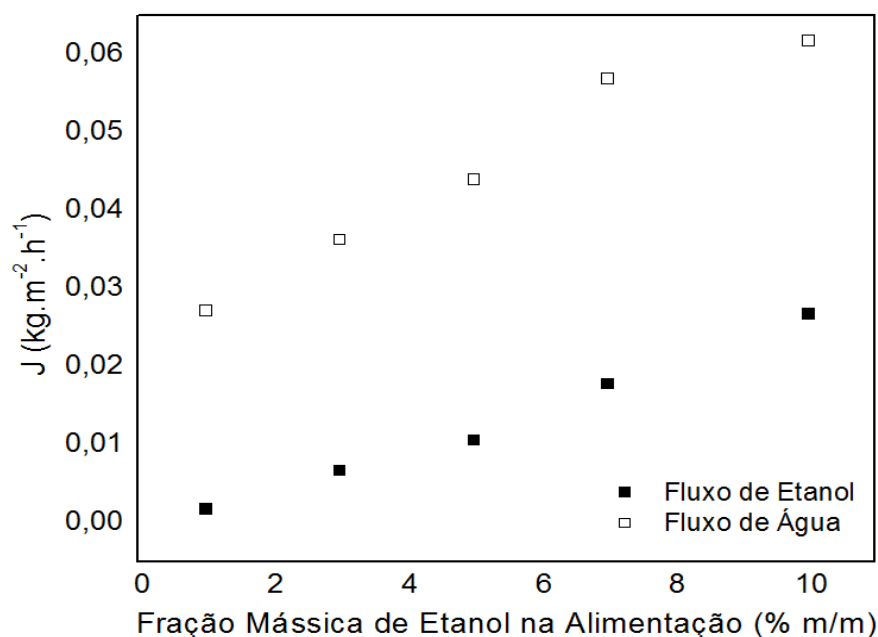
Em estudo realizado por Nguyen e Dang (2009), o mesmo comportamento foi observado. Os autores analisaram os resultados obtidos a partir de experimentos com soluções binárias de água/etanol em diversas concentrações, utilizando membrana de PDMS. O estudo mostrou que, quanto maior a concentração de etanol na alimentação, maior é o fluxo total de permeado. Segundo os autores, esse resultado é devido à difusão molecular através da membrana, pois em materiais poliméricos, a taxa de difusão diminui com o aumento do tamanho das moléculas, que apresentam maior interação com as cadeias poliméricas. Ademais, em um sistema binário, quando a diferença de polaridade entre a membrana e o componente preferencial for menor em relação ao outro componente, a membrana

pode inchar à medida que o transporte do componente preferencial pela membrana aconteça.

Conforme exposto anteriormente (item 3.5.1.1), o fenômeno de inchamento da membrana ocorre devido a uma reestruturação do polímero causado pelo afastamento das suas cadeias. Esse aumento de volume da matriz polimérica faz com que a difusão dos penetrantes seja facilitada, tendo como consequência um maior fluxo de permeado (OLIVEIRA, 2012). Considerando que o tamanho molecular da água e do etanol são 0,26 nm e 0,52 nm, respectivamente, pode-se afirmar que a taxa de difusão molecular da água é maior que a do etanol. Esse comportamento pode ser observado na Figura 19, que apresenta os fluxos de água e etanol no permeado.

Yadav (2012), também identificou a presença do fenômeno de inchamento da membrana em seus estudos. O autor produziu ensaios em membrana de PDMS, com os percentuais mássicos de etanol iguais a 10, 20, 30 e 40%. Como resultado, obteve um incremento no fluxo de $16 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para $32 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ quando a concentração de etanol na alimentação aumentou de 10% para 40% (% m/m). Entretanto, houve um decréscimo de 8,3 para 1,2 na seletividade da membrana com a mesma variação de concentração de etanol na alimentação, citada anteriormente. Esse resultado demonstrou que, além do etanol, mais água permeou através da membrana, evidenciando o fenômeno de inchamento.

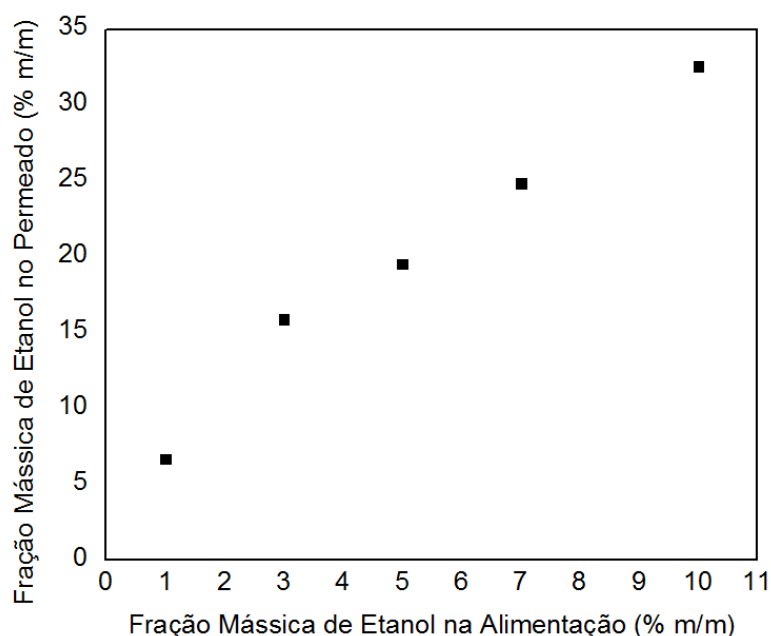
Figura 19 - Influência da fração mássica de etanol da alimentação no fluxo de etanol e fluxo de água.



Como pode ser observado na Figura 19, o incremento da concentração de etanol na alimentação elevou o fluxo de etanol no permeado, o que representa um aspecto positivo, no entanto, ocasionou também um maior fluxo de água. Isso pode ter ocorrido devido ao tamanho das moléculas de água, pois, conforme exposto anteriormente, estas são menores que as do etanol, aumentando sua taxa de difusão devido ao inchamento da membrana. Esse fato justifica um menor valor de seletividade, ou seja, menor capacidade de separação dos componentes. Assim, com os resultados obtidos para seletividade, pode-se afirmar que uma melhor separação do etanol ocorre a menores concentrações do mesmo na alimentação.

Em relação à concentração do etanol no permeado, o efeito pode ser melhor observado na Figura 20. Percebe-se que, quanto maior a concentração de etanol na alimentação, maior a concentração deste no permeado. Com o aumento do percentual mássico de etanol na alimentação de 1 para 10%, foi possível obter um acréscimo de 7 para 32% (% m/m) de etanol no permeado.

Figura 20 - Influência da fração mássica de etanol da alimentação na fração mássica de etanol no permeado.



Conforme relatado em literatura, percebe-se que é possível atingir valores elevados de etanol no permeado com o aumento da concentração deste na alimentação. Bello e colaboradores (2012) analisaram a influência das concentrações de etanol (1, 3, 10, 15, 30, 50 e 80% m/m) sobre uma membrana capilar de PDMS. Os autores alcançaram cerca de 85% (% m/m) de etanol no permeado a partir de uma alimentação com concentração de 80% (% m/m) de etanol. O estudo sugeriu que o incremento da concentração de etanol permite a melhora da sorção desse componente na membrana. Sendo assim, os valores obtidos com a unidade de pervaporação operando com uma membrana plana, estão em acordo com os demais estudos nesta área. Desse modo, a avaliação descrita neste item permite inferir que a unidade de pervaporação utilizada no presente estudo opera corretamente, produzindo resultados confiáveis e reprodutíveis, validando o método utilizado.

5.2. Caracterização do caldo fermentado

A caracterização do caldo fermentado consistiu em uma etapa importante do trabalho para que pudessem ser definidos os subprodutos de fermentação a serem analisados no processo de pervaporação. Dentre os compostos analisados, sete foram identificados nas análises em CG e HPLC e são apresentados na Tabela 1, indicando a média aritmética do valor de fração mássica obtida neste trabalho. Esses compostos também foram identificados por outros autores e, por isso, foi realizada uma comparação entre os estudos.

Tabela 1 - Resultados em fração mássica da quantificação dos componentes identificados.

Componente	Neste Trabalho*	Batista e Meirelles (2011)	Bessa et al. (2012)
	Pseudocaule de Bananeira	Cana-de-açúcar	Uva
Etanol	3,6433	6,6	8,1
Propanol	0,0056	0,00278	0,00003
Isobutanol	0,0055	0,00000102	0,0000278
Álcool Isoamílico	0,0207	0,01425	0,01425
1-Pentanol	0,0169	-	0,0001
Ácido Succínico	0,3501	-	-
Ácido Acético	0,067	0,0004351	0,0004351
Metanol	0,0216	0,000032	0,000032

* Valor correspondente a média de fermentações

Segundo Boscolo et al. (2000), são encontrados mais de 51 compostos entre álcoois e ésteres provenientes do processo de fermentação. Bessa et al. (2012) identificaram 19 subprodutos além do etanol em seus experimentos, tendo como objetivo estudar a separação do etanol em colunas de destilação integradas termicamente. Os subprodutos investigados neste estudo foram: etanol, álcool isoamílico, 1-propanol, isopropanol, isobutanol, butanol, 2-butanol, 1-hexanol, 1-pentanol, metanol, acetaldeído, acetona, acetato de etila, acetato de metila, ácido acético, ácido propiônico e álcool amílico. É importante ressaltar que nem todos os componentes analisados foram identificados nas análises cromatográficas, diferindo dos resultados apresentados na literatura citada. No entanto, tais estudos foram

realizados em escala industrial, diferente deste, realizado em escala laboratorial e, principalmente, devido às diferentes biomassas utilizadas.

Pode-se observar, na Tabela 1, que, em relação aos subprodutos apresentados, os valores do propanol e do álcool isoamílico mostraram-se similares aos da literatura. Em relação aos demais subprodutos, obteve-se valores maiores para a fermentação com resíduos lignocelulósicos. A fração mássica de etanol também difere dos estudos citados, ficando abaixo dos demais. Este fato pode ser explicado, tendo em vista que Batista e Meirelles (2011) e Bessa et al. (2012) utilizaram outros substratos em suas fermentações, cana-de-açúcar e uva, respectivamente, com maiores concentrações iniciais de açúcar no licor fermentativo. Os substratos utilizados podem determinar quais e em que concentrações as substâncias serão produzidas. Ainda, segundo Lima et al. (2001), outro fator importante a ser observado é o tipo do microrganismo empregado, pois algumas leveduras produzem um percentual maior de etanol assim como outros subprodutos.

A partir destes resultados, definiram-se quais subprodutos seriam analisados, sendo eles: propanol, isobutanol, álcool isoamílico, 1-pentanol, ácido succínico, ácido acético e metanol. As soluções sintéticas foram preparadas com estes subprodutos, nas concentrações descritas na Tabela 1, com os valores obtidos da fermentação do pseudocaule de bananeira.

5.3. Determinação de açúcar residual

A partir da aplicação do método colorimétrico do ácido dinitrosalicílico (DNS) obtiveram-se os teores de açúcares residuais presentes no caldo após fermentação de 12 h por *S. cerevisiae*, utilizando o pseudocaule de bananeira como biomassa. Na Tabela 2 é possível observar que não houve o consumo total dos açúcares presentes no meio, tendo como residual um valor médio de 3,02 g.L⁻¹.

Tabela 2 - Açúcares residuais da fermentação de pseudocaule de bananeira por *S. cerevisiae*.

Ensaio	ART Final
Fermentação 1	3,3466 g.L ⁻¹
Fermentação 2	3,4214 g.L ⁻¹
Fermentação 3	2,2847 g.L ⁻¹

O resultado é corroborado com valores encontrados por Just e colaboradores (2015), que realizaram fermentações (24 h) a partir de pseudocaule de bananeira com a espécie *S. cerevisiae* ATCC 26603. A metodologia aplicada pelo estudo foi tratamento prévio com ácido sulfúrico 2% em massa, 120 °C por 15 min, e posterior hidrólise enzimática em pH 5,5, durante 12 h, empregando as enzimas comerciais Cellic CTec2 e HTec2 da Novozymes®. Os autores encontraram um residual de açúcares entre 4,2 e 4,3 g.L⁻¹. A esse resultado consideraram a hidrólise ácida e enzimática de materiais lignocelulósicos como sendo a etapa responsável por produzir diferentes açúcares (glicose, xilose, arabinose e manose), que provavelmente não foram metabolizados pela espécie de microrganismo utilizada no estudo. De acordo com Chandel et al. (2011), a *S. cerevisiae* não metaboliza os açúcares xilose e arabinose.

Souza e colaboradores (2014) também observaram em análises de fermentação por *S. cerevisiae*, empregando como biomassa o pseudocaule, a presença de açúcares redutores residuais, aproximadamente, 2,12 g.L⁻¹. As fermentações, neste caso, foram de 24 h para a obtenção de valores máximos de rendimento a partir de caldo não concentrado.

5.4. Investigação de diferentes neutralizantes

No processo produtivo de etanol 2G deste estudo, uma etapa de neutralização é necessária, visto que se efetuou o pré-tratamento com hidrólise ácida. Esta etapa ainda não é explorada com profundidade e por este motivo, além de investigar um neutralizante comumente empregado (carbonato de bário), buscou-se analisar, também, agentes neutralizantes alternativos, com vantagens técnicas e econômicas. Cabe ressaltar que o componente empregado nesta etapa pode ser

conduzido com sua concentração residual para a fermentação e posterior processo de separação, neste caso, a pervaporação. Por este motivo, justifica-se o estudo realizado.

A fim de estimar a quantidade de reagente residual que pode estar presente no processo de pervaporação de etanol, efetuou-se a quantificação da massa residual deste neutralizante encontrada após processo de neutralização, em amostras devidamente centrifugadas. É importante mencionar que estes componentes podem existir em maiores concentrações que as citadas neste estudo, pois, no processo de fermentação alcoólica, são adicionados sais para atuar como fonte mineral e de nitrogênio para os micro-organismos, bem como a adição de agentes neutralizantes para a correção do pH nas demais etapas do processo.

Na Tabela 3 são indicados os valores das médias aritméticas de neutralizante residual após a centrifugação das soluções.

Tabela 3 - Fração mássica residual dos agentes neutralizantes após centrifugação.

Neutralizante	Residual Neutralizante (g.L⁻¹)
Hidróxido de Sódio	0,1036
Hidróxido de Cálcio	0,0276
Sulfato de Sódio	0,0765
Sulfato de Cálcio	0,1995
Carbonato de Bário	0,0015

Em relação à neutralização, a variação de pH deve ser a mínima possível, pois a eficiência e a produtividade de alguns processos estão relacionadas a esse fator. Conforme Schulz (2010), a precisão no ajuste do pH não está somente associada à inibição de micro-organismos na etapa de fermentação, mas, também, diz respeito a eficiência de processos de hidrólise enzimática. Bowen e colaboradores (2007) observaram, em seus estudos, a influência do pH sobre a membrana de PDMS na pervaporação de etanol, inferindo que valores reduzidos de pH diminuem o grau de hidrofobicidade da mesma. Neste caso, o que se observa é o favorecimento da permeação de água e não de etanol.

Como pode ser observado na Tabela 3, a maior presença de neutralizante residual está no ensaio em que o sulfato de cálcio foi empregado, aproximadamente, 0,199 g.L⁻¹. Este fato é de grande relevância, pois, segundo Chovau e colaboradores

(2011), a ocorrência de sais no caldo fermentado pode modificar os parâmetros de separação do processo de pervaporação. Arai e Duarte (2010) mencionam, também, que sais de baixa solubilidade podem ocasionar o processo de incrustação inorgânica, decorrente da deposição destes, pois quando precipitam, aglomeram-se e se aderem às tubulações e equipamentos. O experimento contendo o carbonato de bário apresentou menor massa residual, em torno de $0,0015 \text{ g.L}^{-1}$.

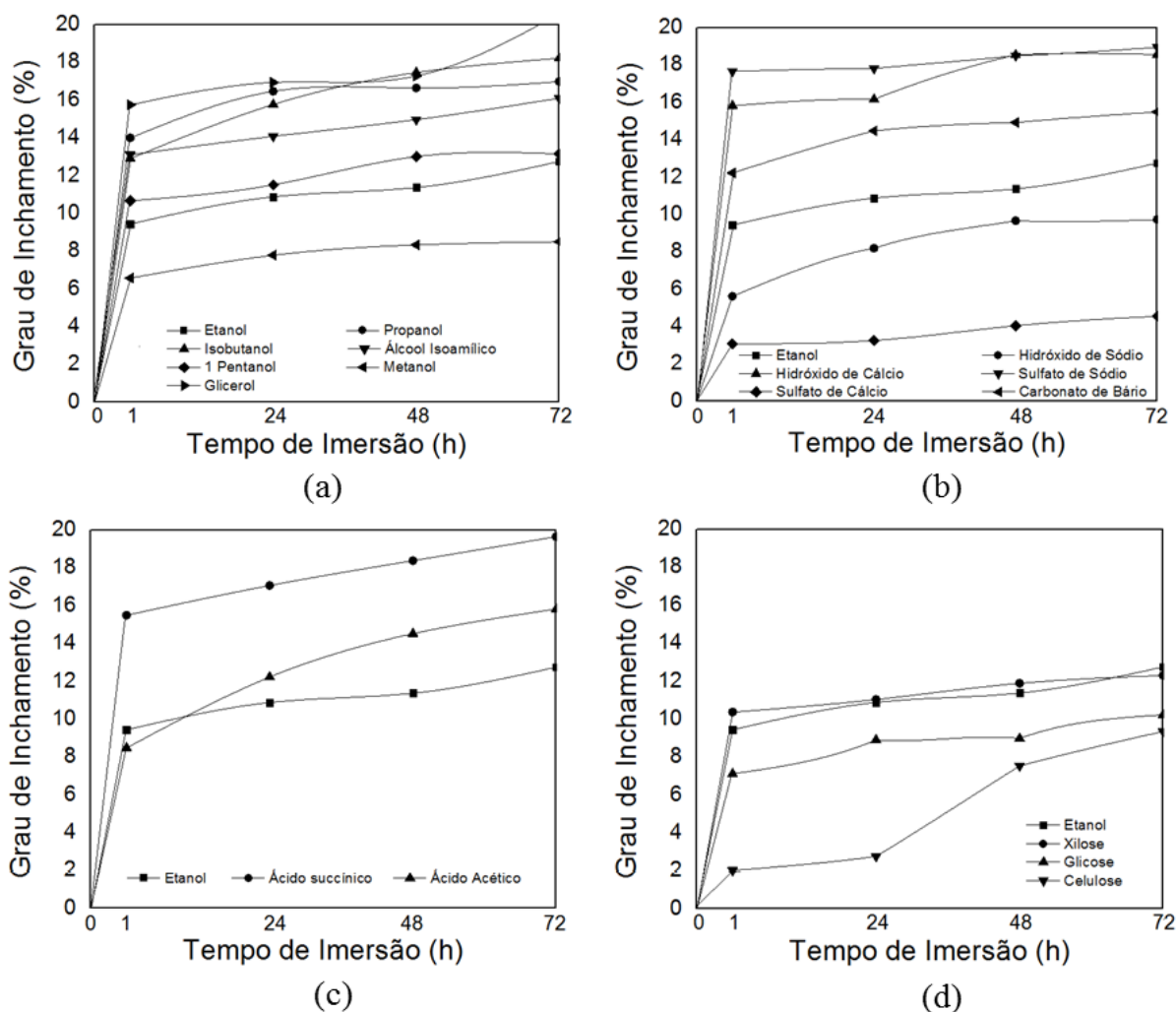
5.5. Grau de Inchamento da membrana.

O inchamento da membrana é um fenômeno frequentemente observado quando se utiliza a pervaporação. Conforme afirmou-se anteriormente (item 3.5.1.1), ele está relacionado à interação entre o polímero e o componente penetrante, no qual a maior concentração do componente gera a incorporação deste pela matriz polimérica, aumentando a mobilidade das cadeias de polímeros. Assim, o componente que deveria ficar retido, neste caso a água, consegue permear a membrana. Os efeitos são o maior fluxo e menor seletividade.

A determinação deste parâmetro foi realizada para analisar a capacidade de inchamento da membrana polimérica na presença dos componentes estudados, de modo a auxiliar a análise sobre sua influência na seletividade do processo de pervaporação do etanol na presença de subprodutos e açúcares residuais. Como os ensaios de pervaporação tinham a duração de apenas uma hora, o comportamento de inchamento da membrana de PDMS não foi estudado até seu ponto de equilíbrio.

Na Figura 21 é apresentada a evolução do grau de inchamento da membrana em relação ao tempo de imersão da mesma nas soluções contendo os componentes identificados na caracterização do caldo (Tabela 1) e os neutralizantes testados (Tabela 3), nas respectivas concentrações em que foram encontrados.

Figura 21 - Grau de inchamento da membrana de PDMS na presença dos compostos estudados neste trabalho. a) Etanol e demais álcoois produzidos, b) Etanol e neutralizantes, c) Etanol e ácidos e d) Etanol, açúcares residuais e celulose.



Como um todo, pode-se observar que a maioria das curvas de inchamento apresentam 3 (três) etapas distintas: uma fase inicial, com um rápido aumento do grau de inchamento, um segundo estágio, em que o grau de absorção apresenta um aumento moderado e uma fase final, constante. Os ensaios apresentaram um grau de inchamento relativamente baixo, ou seja, pouco líquido foi absorvido pela membrana. Este fato está relacionado à natureza hidrofóbica da membrana. Ademais, os componentes foram adicionados em pequenas quantidades, uma vez que foram utilizadas as concentrações encontradas no caldo fermentado e este, por sua vez, apresentou baixa formação de subprodutos.

Um aspecto importante a ser considerado nesta análise diz respeito à precisão dos valores encontrados, isso devido à remoção deficiente do excesso de

líquido, com papel absorvente, da superfície da membrana. Outro fator é o efeito da atmosfera externa durante a transferência das amostras até a balança, principalmente, quando se trabalha com soluções de alta volatilidade. Alguns autores relatam a mesma dificuldade quanto a aferição da massa das amostras, inferindo a necessidade de uma técnica que permita a determinação quantitativa contínua da cinética de inchamento (IZAK et al., 2007).

Conforme ilustrado na Figura 21, pode-se observar que com a adição dos componentes, houve o inchamento da membrana em todas as amostras, com uma variação de valores entre eles. Essa variação pode ser atribuída a diferentes tamanhos moleculares. Além disso, a sorção de etanol em PDMS gerou um grau de inchamento igual a 9,44% na primeira hora do teste (tempo de um ensaio de pervaporação), considerado baixo quando comparado ao estudo de Meintjes (2015), que investigou a sorção de misturas binárias de etanol/água em membranas de PDMS. O autor verificou que o grau de inchamento de 5% em massa de etanol foi de, aproximadamente, 64%. Alguns aspectos devem ser considerados na comparação destes resultados, primeiramente, ao que se refere à concentração de etanol na alimentação, o estudo citado utilizou um percentual mássico de 5%, diferente da concentração utilizada no presente trabalho, que foi de 3% m/m de etanol. Outro fator importante diz respeito ao grau de equilíbrio do teste, o qual não foi atingido neste estudo.

Em relação aos demais álcoois da Figura 21a, observa-se que o 1-pentanol apresentou grau de inchamento próximo ao etanol, com uma variação de massa quase desprezível. Acima deste valor, ficaram os álcoois: glicerol (15,74%), propanol (13,98%), álcool isoamílico (13,11%), e isobutanol (12,90%). Em contraste, o metanol com um grau de inchamento de 6,57%, esse resultado não infere que o metanol cause menor efeito sobre a membrana, apenas mostra que, na concentração em que foram realizados os ensaios, terá menor relação com este fenômeno quanto aos demais álcoois.

No que concerne os agentes neutralizantes (Figura 21b), os graus observados nas presenças de sulfato de sódio e hidróxido de cálcio foram próximos, 17,66% e 15,82%, respectivamente, e maiores que o valor obtido com o etanol. Entre todos os ensaios de inchamento, o sulfato de sódio foi o que apresentou maior grau, demonstrando que houve mais afinidade entre a membrana e o composto em

questão, cuja a presença facilitou os processos de absorção e adsorção. O carbonato de bário também apresentou maior valor em relação ao etanol, aproximadamente, 12%.

Entre os neutralizantes, apenas o sulfato de cálcio e o hidróxido de sódio apresentaram menor efeito sobre a membrana, sendo que o ensaio contendo sulfato de cálcio foi o que apresentou menor grau de inchamento (3,09%) em relação aos demais. Essa característica pode se tornar determinante na escolha do melhor agente neutralizante, uma vez que este fenômeno influencia de forma negativa o processo de pervaporação. Assim, o melhor neutralizador em relação ao grau de inchamento é o sulfato de cálcio.

Entre os ácidos (Figura 21c), observou-se um grau de inchamento moderado, no qual o fluxo de água pôde manter-se constante. Na presença dos açúcares residuais (xilose e glicose), observa-se que os resultados obtidos foram semelhantes aos do etanol, xilose com um grau de 10,36% e glicose com 7,11%. Cabe ressaltar que estes componentes foram adicionados nas concentrações encontradas após as fermentações, ou seja, 3,0 g/L.

Em uma análise comparativa entre todos componentes testados, observa-se que foram obtidos valores próximos de grau de inchamento da membrana. Ademais, foi possível demonstrar que a presença destes componentes produz alterações no comportamento de sorção para as misturas analisadas. Logo, o grau de inchamento deverá ser considerado nos ensaios de pervaporação. É importante ressaltar que a variação dos valores medidos para a geração das curvas não está relacionada a erros de pesagem, pois, mesmo com a utilização de amostras de membranas com baixa massa, essa variação foi reproduzida com ensaios em triplicata.

De acordo com Chovau et al. (2011), a identificação do grau de inchamento da membrana é um fator chave na determinação da afinidade de um componente com o material da membrana e a provável interação com ele, pois a sorção de solutos em polímeros é caracterizada pela interação entre as moléculas (todas as espécies que constituem a solução de alimentação) e com o polímero. Segundo Izak et al. (2007), a relação entre os componentes permeantes e as cadeias poliméricas da membrana pode modificar as propriedades da mesma, ou seja, a presença de um componente pode ter uma influência positiva ou negativa na taxa de transporte de outro componente.

O presente estudo considera o uso do caldo fermentado de pseudocaule de bananeira como solução de alimentação para a pervaporação. Neste caso, trata-se de uma solução multicomponentes, onde o transporte do componente de interesse pode sofrer efeitos de acoplamento de fluxo, que ocorrem devido a interação entre as moléculas penetrantes e a membrana, conforme mencionado anteriormente (item 3.5.1.2). Os fenômenos de acoplamento são de difícil mensuração quantitativa, por isso, estimar seu efeito sobre as propriedades de separação pode trazer incertezas quanto sua extensão. Entretanto, é possível obter informações indiretas por meio de ensaios de inchamento da membrana e medição de fluxos. Para a membrana de PDMS neste estudo, a influência do efeito de acoplamento poderá ser mais bem observada na seletividade de etanol, a partir das soluções contendo os componentes de estudo.

Por isso, a avaliação da interação entre o material da membrana a ser utilizada e os componentes da solução de alimentação é importante. Esse aspecto pode representar um critério para a definição do polímero. Dessa forma, para a escolha adequada, o material polimérico deverá ter grande afinidade com o componente que se deseja permear e pouca afinidade com o componente de maior concentração na solução de alimentação, bem como aos demais componentes.

5.6. Comparação entre os neutralizantes na pervaporação

Visando identificar a influência dos diferentes reagentes da etapa de neutralização na recuperação do etanol, foi realizada uma comparação entre os parâmetros de separação dos ensaios com misturas contendo um dos neutralizantes, etanol e água e o ensaio com a mistura padrão, contendo apenas água e etanol em um percentual mássico de 3%. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados dos parâmetros de pervaporação de etanol obtidos para os diferentes neutralizantes empregados.

Neutralizante utilizado	Fluxo ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)			W_{EtOH} (% m/m)	Seletividade (α_{EtOH})	Fator de Enriquecimento (β_{EtOH})
	Total	Etanol	H ₂ O			
Mistura Padrão*	102,7571	14,784	87,973	14,57	6,3482	5,5555
Hidróxido de Sódio	68,7429	9,2704	59,4726	13,5	5,3586	4,7686
Hidróxido de Cálcio	92,6299	13,1785	79,4514	14,32	5,592	4,9344
Sulfato de Sódio	119,6554	18,7902	100,8651	15,7	6,3292	5,4922
Sulfato de Cálcio	135,3814	20,7207	114,6607	15,33	6,0514	5,277
Carbonato de Bário	80,178	14,277	65,901	17,33	7,2893	6,153

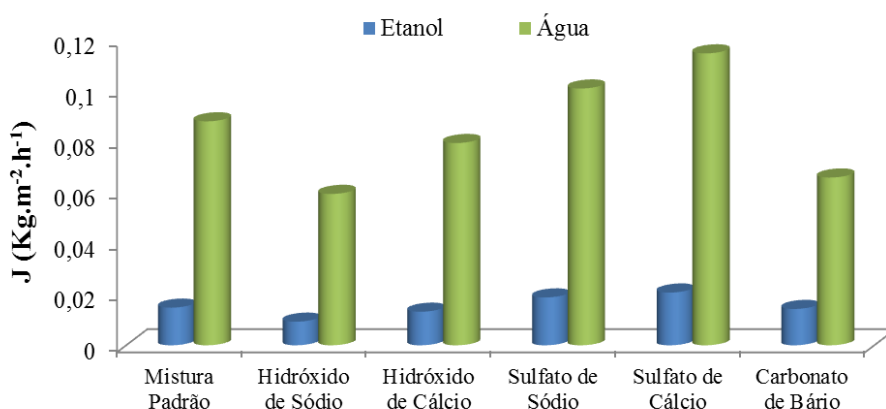
*Os componentes presentes na mistura sintética são: Etanol a 3% e água.

Quando comparados os resultados entre os neutralizantes e a mistura padrão (Tabela 4), observa-se um incremento de 16,44% do fluxo total e 27,1% sobre o fluxo de etanol no permeado com a utilização do sulfato de sódio. Esse acréscimo foi observado também no ensaio com sulfato de cálcio, em que o aumento do fluxo total e fluxo de etanol ficaram na ordem de 32% e 40%, respectivamente. Estes valores estão relacionados ao aumento de etanol no permeado, onde a concentração foi de 14,57% com a mistura padrão para 16% nos ensaios contendo sulfato de sódio e 15% nos ensaios com sulfato de cálcio.

Esse comportamento também foi observado por Chovau et al. (2011), que conduziu seus ensaios de pervaporação em membrana plana de PDMS, com fluxo de alimentação de 250 L/h e pressão de vaporização igual a 2,25 mmHg. O autor analisou a influência do sal sulfato de amônio em um percentual mássico de 1% em misturas sintéticas contendo água e etanol, onde constatou um pequeno aumento da concentração de etanol no permeado (~ 3%,) devido a um melhor fluxo de etanol (~6%) com a presença do sulfato de amônio.

Entretanto, neste estudo, o aumento do fluxo de etanol para os ensaios com sulfato de sódio e de cálcio não elevou os demais parâmetros de separação. Mesmo com uma maior concentração de etanol em relação à mistura padrão, houve um decréscimo na seletividade da membrana e principalmente, no fator de enriquecimento, que se refere ao efeito do componente residual no enriquecimento do etanol no permeado. Esse resultado foi consequência do aumento na permeação de água pela membrana durante os ensaios, conforme elucidada a Figura 22.

Figura 22 - Fluxo de etanol e água no permeado obtidos nos ensaios de pervaporação avaliando-se a influência de diferentes neutralizantes.



Apesar dos resultados terem sido promissores em relação ao aspecto quantitativo de permeação do etanol para os ensaios contendo sulfato de sódio e de cálcio, ressalta-se que os valores da seletividade foram inferiores aos obtidos com a mistura padrão. Para garantir um bom desempenho do processo de pervaporação, é necessário conciliar uma boa seletividade com um maior fluxo.

Em uma análise dos demais resultados apresentados na Tabela 4, observa-se uma redução do fluxo total nos experimentos com o hidróxido de sódio, de cálcio e carbonato de bário. A queda do fluxo total induziu à redução do parâmetro de fluxo específico de etanol para os mesmos neutralizantes. Seguido também da redução dos fatores de separação e enriquecimento para os ensaios contendo o hidróxido de sódio e de cálcio. Porém, nos ensaios com carbonato de bário, em que foi identificado um decréscimo de, aproximadamente, 22% no fluxo total e apenas 3,4% no fluxo de etanol, levando a um acréscimo de 18,94% na concentração de etanol no permeado, ocorreu um aumento dos fatores de separação e de enriquecimento, em aproximadamente 15% e 11%, respectivamente.

Resultado similar foi observado por Lipnizki et al. (2004), que estudaram o efeito de três componentes (NaCl, MgCl₂, e glicose) em concentrações que variaram de 5 a 100 g.L⁻¹ na pervaporação de misturas contendo propanol e água. Duas membranas disponíveis comercialmente, a Pervap 1060 (PDMS) e a Pervap 1070 foram testadas. Os autores identificaram, a partir dos experimentos efetuados, o acréscimo da seletividade como resultado de um menor fluxo de água e maior fluxo de propanol. No entanto, esse resultado se tornava significativo somente em

concentrações acima de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ do terceiro componente. O estudo atribui esse resultado a dois mecanismos. O primeiro diz respeito à alteração do equilíbrio de fases da mistura, efeito esse conhecido como princípio de *salting out*, o qual é acompanhado de uma queda na pressão de vapor dos componentes. O segundo mecanismo está relacionado à penetração do componente impermeável na membrana, o que conseqüentemente a torna uma barreira. Esse comportamento é de difícil descrição, pois o efeito não pode ser observado isoladamente.

Kujawski e Krajewski (2007) analisaram a influência de sais inorgânicos na separação de misturas líquidas por pervaporação. Para tanto, utilizaram uma mistura ternária contendo um percentual mássico de acetato de metila entre 0 a 6%, água e cloreto de sódio (0 a 4%). A membrana utilizada foi a Pervap 1060 (PDMS), com área de $13,85 \text{ cm}^2$ e a uma pressão de vaporização igual a $0,75 \text{ mmHg}$. Os autores identificaram que a presença de cloreto de sódio na solução gerou um aumento na seletividade da membrana. Segundo o estudo, a força motriz responsável pelo transporte do componente orgânico através da membrana é diretamente afetada pela concentração de sal.

Relacionado ao efeito do neutralizante nas misturas etanol e água, pode-se afirmar que quanto maior for a solubilidade deste sal em água, maior será a capacidade de interação dos íons com a mesma e, conseqüentemente maior será o efeito *salting out*. Os sais de cálcio, normalmente, apresentam maiores efeitos salinos, isso devido a maior esfera de hidratação do cátion bivalente (ELIAS, 2014).

Yang et al (2013) analisaram a influência de cinco sais inorgânicos (NaCl , NaNO_3 , KCl , CaCl_2 e MgCl_2) nas propriedades de pervaporação de membrana de zeólita. Para todos os sais investigados, o fluxo de água diminuiu na presença destes. A queda do fluxo foi atribuída à redução na força motriz da água devido à presença dos sais e/ou mecanismo de bloqueio iônico. O estudo mostrou também, que em uma comparação entre os diferentes íons, os efeitos observados diferem um do outro. Para os diferentes íons, a queda do fluxo foi de 58,10% com o íon de potássio; 25,88% com o íon sódio; 22,31% com o íon de cálcio; 24,91% com íon de magnésio e 27,09% na presença de íon de nitrato.

Frente aos valores obtidos nos ensaios contendo o neutralizante carbonato de bário, pode-se inferir que este reagente favorece a permeação do etanol, pois mesmo com um menor fluxo de etanol no permeado, o neutralizante apresenta o

maior valor para o fator de enriquecimento em relação aos demais, demonstrando, assim, maior potencialidade de uso como neutralizante. Devido a este resultado, o carbonato de bário foi o reagente utilizado como neutralizante para os experimentos subsequentes de fermentação.

5.7. Investigação da influência de componentes presentes no caldo fermentativo sobre a pervaporação

O desempenho da membrana na pervaporação de etanol a partir da solução de alimentação contendo os subprodutos e açúcares residuais identificados anteriormente (itens 5.2 e 5.3) foi realizado por meio dos parâmetros de seletividade, fluxo total, fator de enriquecimento e fluxo de etanol (Equações 4, 5, 6 e 7).

Apesar de não identificados neste estudo, foram realizados ensaios contendo o percentual mássico de 1% de glicerol e 1% de celulose. O primeiro, por se tratar de um importante componente produzido na fermentação alcoólica e, devido a isso, muito citado na literatura (CHOVAU et al., 2011; YI et al., 2015). O segundo consiste em um componente presente no caldo fermentado, uma vez que o processo de hidrólise não apresenta 100% de eficiência de conversão (VELÁSQUEZ-ARREDONDO et al. 2010).

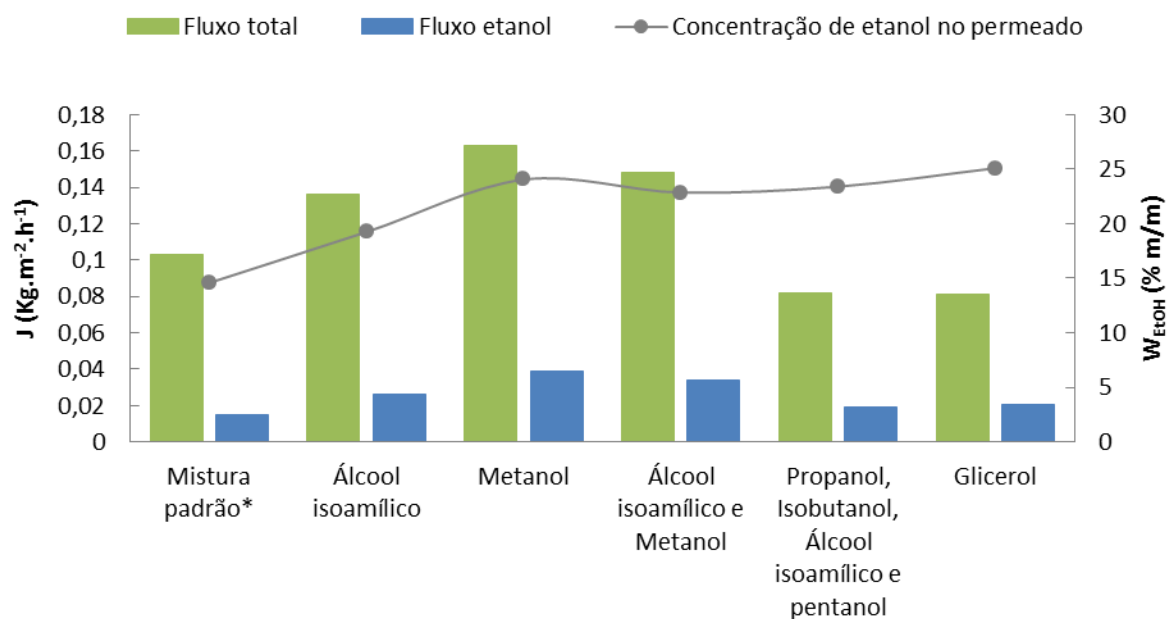
Os subprodutos e açúcares adicionados na solução de alimentação foram testados isolada e conjuntamente em sistemas de forma a identificar grupos que exercem maior ou menor influência nos parâmetros de separação. Assim, os ensaios foram realizados contendo etanol em percentual mássico de 3%, água e um ou mais componentes, conforme apresentado no Quadro 3.

Quadro 3 - Componentes adicionados na solução de alimentação dos ensaios de pervaporação, para análise da influência de subprodutos e açúcares.

ENSAIOS	COMPONENTES
1	Etanol e Álcool isoamílico
2	Etanol e Metanol
3	Etanol, Álcool isoamílico e Metanol
4	Etanol, Álcool isoamílico, Isobutanol, Propanol e 1-Pentanol
5	Etanol e Ácido succínico
6	Etanol e Ácido acético
7	Etanol, Ácido succínico e Ácido acético
8	Etanol e Glicose
9	Etanol e Xilose
10	Etanol, Glicose e Xilose
11	Etanol e Celulose
12	Etanol e Glicerol

Os resultados dos cálculos de fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado estão registrados nas Figuras 23, 24 e 25, reunidos em acordo com a classe de subprodutos e açúcares investigados.

Figura 23 - Variação dos parâmetros de separação fluxo total, fluxo de etanol e fração mássica de etanol no permeado com relação aos subprodutos álcoois e glicerol.



*Os componentes presentes na mistura padrão são: Etanol a 3% e água.

Ao analisar o fluxo total de permeado (Figura 23) como parâmetro de eficiência da pervaporação, observou-se que a presença de alguns subprodutos permitiu o incremento do valor desta variável, como nos ensaios contendo as soluções ternárias álcool isoamílico/etanol/água e metanol/etanol/água, que apresentaram valores de fluxo total superiores aos em que somente soluções de etanol e água (mistura padrão) foram analisadas. O maior valor de fluxo de permeado foi observado quando na presença de metanol, com um acréscimo de 58,28% em relação à mistura padrão.

Em relação ao fluxo de etanol, observou-se que o aumento do fluxo total elevou o valor deste parâmetro. Quando comparados os valores desta variável, identifica-se que mais uma vez o ensaio contendo metanol proporcionou o maior valor, na ordem de $0,039 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Desta forma, deve-se considerar a relação direta existente entre os parâmetros fluxo total e fluxo de etanol. Entretanto, a presença deste componente na mistura pode ter permitido que a membrana também atue como porosa, verificando-se então maior permeação do etanol. Uma melhor análise deste efeito pode ser realizada quando comparados os valores de concentração de etanol no permeado. Em relação a este parâmetro, o ensaio contendo metanol apresentou a segunda maior concentração de produto no permeado, aproximadamente 24% em massa, ficando atrás apenas do ensaio contendo glicerol com um permeado contendo 25,09 % em massa de etanol.

Considerando que a presença de um álcool inferior alterou parâmetros que representam a afinidade da membrana com etanol, apresentando, neste caso, maiores valores deste álcool no permeado, uma análise dos resultados obtidos com misturas quaternárias (etanol/água/metanol/álcool isoamílico) foi realizada. Sendo metanol um álcool inferior, buscou-se verificar a influência de álcoois superiores.

A partir da análise do fluxo total de permeado dos sistemas, percebe-se que a presença de 1-pentanol, propanol e isobutanol diminuiu o fluxo total em 20% em comparação com a mistura padrão, ficando abaixo do valor encontrado para o ensaio contendo apenas os álcoois isoamílico e metanol. Entretanto, essa composição favoreceu a permeação do etanol em relação à mistura padrão, apresentando um acréscimo de 60,6% na concentração de etanol no permeado.

Considerando os fluxos individuais dos compostos adicionados, percebe-se que houve interações entre eles. Esse fato é evidenciado pela variação dos fluxos

de permeado entre a pervaporação das misturas metanol/etanol/água e metanol/álcool isoamílico/etanol/água, sob iguais condições operacionais. A adição de metanol a solução incrementou essa variável quando comparada a mistura padrão, entretanto, quando adicionado o álcool isoamílico a essa mistura ternária ocorre a diminuição dos fluxos total e de etanol em relação à solução metanol/etanol/água.

Situação semelhante foi observada com os ensaios contendo propanol, isobutanol, álcool isoamílico, 1-pentanol, etanol e água. O fluxo total foi reduzido em relação a mistura padrão, porém apresentou maior fluxo de etanol, aumentando em 30% a concentração de etanol no permeado em comparação com a mistura binária. Verifica-se então, que mesmo com um grau de inchamento maior (Figura 16), a permeação de água foi dificultada pela presença destes componentes. Desse modo, observa-se a possível presença do fenômeno de acoplamento de fluxo, onde a permeação de etanol e a água foram afetadas pela presença de outras moléculas.

Nos ensaios contendo glicerol, foi observada a redução de, aproximadamente, 21,1% do fluxo total em comparação com a mistura de etanol/água, e um aumento de 37,5% do fluxo de etanol, conseqüentemente, maior concentração de etanol no permeado foi obtida. Assim, a concentração de etanol no permeado, que era de 14,57% em massa com a mistura padrão, passou a ser de 25,09% em massa.

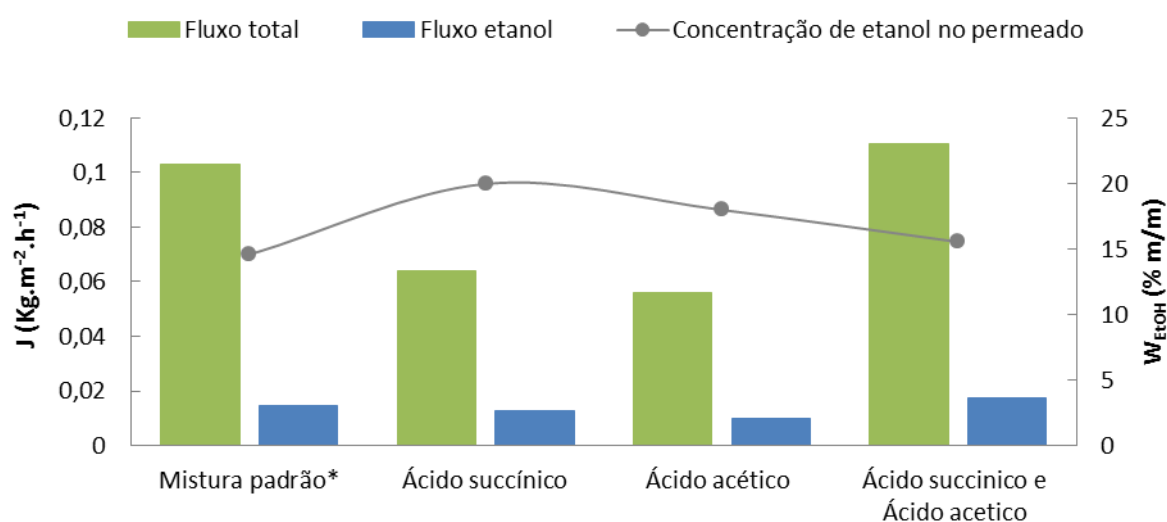
Em contraste, o estudo realizado por Chovau et al. (2011) demonstrou que a adição de 1% em massa de glicerol não afetou os fluxos ou a concentração de etanol no permeado para ambas as membranas estudadas. García e colaboradores (2009) observaram uma tendência semelhante por meio de uma membrana de POMS, para uma solução a 1% em massa de glicerol e 9,5% em massa de etanol a 34 °C e 53 °C. Os autores calcularam os coeficientes de atividade do sistema ternário glicerol/etanol/água, mas não encontraram diferenças significativas em comparação com a mistura binária etanol/água. Nesta comparação, alguns aspectos devem ser considerados, uma vez que diferiram entre os estudos, como a concentração de etanol na alimentação, condições operacionais e tipo de membrana utilizada.

Novamente, o inchamento da membrana teve menor influência sobre a permeação de água nos ensaios contendo glicerol, indicando possível interação

entre as moléculas. Por isso, as interações entre os componentes são difíceis de descrever, prever ou mesmo mensurar quantitativamente (RAISI e AROUJALIAN, 2011).

Os resultados dos cálculos de fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado para os ensaios contendo os ácidos são compilados na Figura 24.

Figura 24 - Variação dos parâmetros de separação fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado com relação aos subprodutos ácidos.



*Os componentes presentes na mistura sintética são: Etanol a 3% e água.

Observa-se na Figura 24 que o fluxo total de permeação diminuiu de forma expressiva quando comparado aos álcoois, apresentando uma queda de aproximadamente 37,7% com o ácido succínico e 45,6% com o ácido acético em relação a mistura padrão. No entanto, essa queda foi menos acentuada no fluxo do etanol, o que consequentemente elevou a concentração do produto no permeado, incrementando-o cerca de 37% na presença do ácido succínico e 23% com o ácido acético.

O ácido succínico é um dos principais subprodutos da fermentação de etanol, atingindo concentrações finais de 0,3-0,4% em massa (GARCIA et al., 2009). Neste estudo, a concentração utilizada para os ensaios de pervaporação com ácido foi de 0,35% em massa, valor obtido na caracterização do caldo (Tabela 1). Nesta composição, a adição do ácido favoreceu a concentração do produto final, mesmo

este componente apresentando maior grau de inchamento da matriz polimérica em relação ao ácido acético, efeito este que facilita o transporte de outros componentes da mistura, como o transporte de água. Logo, pode se inferir que o fenômeno de acoplamento de fluxos ocorre principalmente quando o inchamento da membrana é elevado.

Comportamento semelhante foi observado por Garcia e seus colaboradores (2009), que investigaram o efeito da adição de 0,4% em massa de ácido succínico em uma solução de etanol/água sobre o desempenho da membrana de POMS. Os autores identificaram uma queda no fluxo total de até 64,7% em relação à mistura binária etanol/água, porém, as concentrações de etanol no permeado apresentavam alterações desprezíveis. O estudo citado sugeriu que a presença do ácido não alterou a característica hidrofóbica da membrana, e que os compostos de baixa volatilidade estariam ocupando o volume livre do polímero, bloqueando a permeação e assim reduzindo o fluxo total.

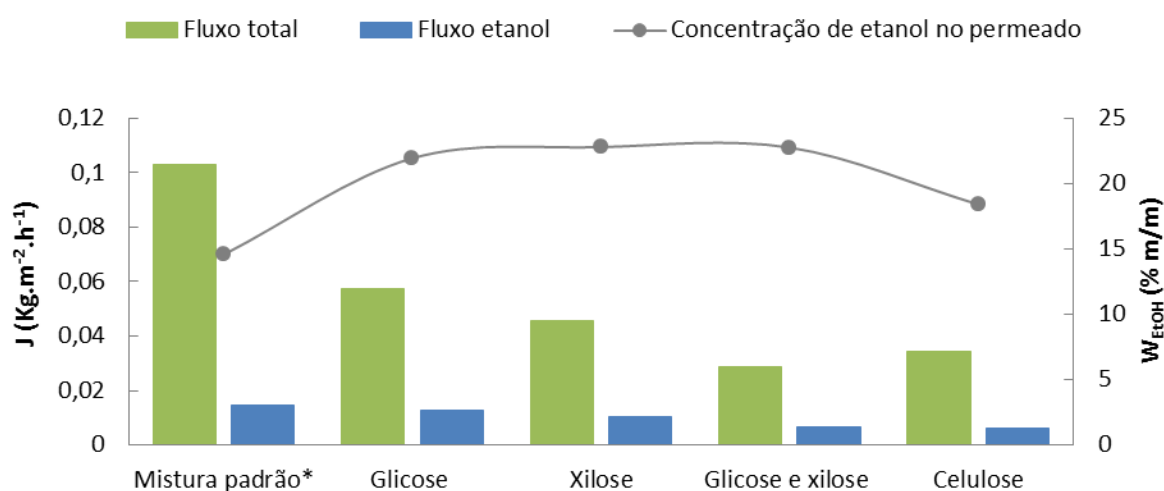
Em contraste ao estudo de Garcia et al. (2009), Chovau e colaboradores (2011) verificaram o desempenho de duas membranas comerciais de PDMS (Pervatech PDMS e Pervap 4060) na pervaporação de etanol a partir de soluções contendo alguns componentes presentes em fermentações alcoólicas. Entre os componentes estudados os ácidos succínico e acético foram analisados na concentração de 1% em massa nas soluções sintéticas de água e etanol. Como resultado, observaram que a membrana Pervatech PDMS não apresentou alteração relevante nos parâmetros de fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado. Entretanto, os autores identificaram que a presença dos ácidos carboxílicos tornou a membrana Pervap 4060 mais hidrofílica, resultando em um aumento no fluxo de água de 48% e uma redução de 20% na concentração de etanol no permeado. Esse resultado foi justificado pela interação dos ácidos com o grupo silanol (SI-OH), mas que poderia ser evitado aumentando o pH da solução.

Como demonstrado na Figura 24, o ensaio contendo simultaneamente os ácidos acético e succínico apresentou maior fluxo total que os ensaios contendo cada um separadamente. Ainda que tenha ocorrido um leve aumento do fluxo de etanol deste ensaio em relação aos demais ensaios com ácidos, a concentração de etanol no permeado foi menor. Esse resultado é decorrente da maior passagem de água pela membrana, provavelmente relacionada ao seu inchamento. Ademais, a

adição de um segundo componente ácido pode ter influenciado o pH da solução, alterando as características da membrana. Assim, comparando os resultados obtidos no presente estudo com a literatura, pode-se sugerir que em concentrações mais altas de ácido, a permeação do etanol é prejudicada devido à interação dos ácidos com o grupo silanol (SI-OH), como foi observado por Chovau et al. (2011). Porém, em baixas concentrações, como as utilizadas nos sistemas ternários deste estudo, o comportamento hidrofóbico da membrana não foi alterado.

Em relação aos açúcares residuais e a celulose, os resultados dos cálculos de fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado são apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Variação dos parâmetros de separação fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado com relação aos açúcares residuais e celulose.



*Os componentes presentes na mistura sintética são: Etanol a 3% e água.

Como pode ser observado na Figura 25, a presença de xilose e glicose simultaneamente na solução foi responsável por uma queda no fluxo total (aproximadamente 71,9%). Esse sistema apresentou o segundo menor fluxo de etanol, $0,0066 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}^{-1}$. Em uma análise quantitativa, os resultados obtidos com estes subprodutos foram negativos, porém, do ponto de vista qualitativo, foram similares aos demais componentes e superiores em relação ao percentual mássico de etanol no permeado da mistura padrão, que passou de 14,57% para 22,76%.

A influência de glicose e xilose na pervaporação de etanol também foi investigada por Chovau et al. (2011). Em seus experimentos, utilizaram soluções

preparadas de glicose e xilose em um percentual mássico de 5%. Os autores identificaram um aumento da concentração de etanol no permeado com a presença dos açúcares, obtendo valores próximos aos observados no presente estudo, 23,4% com a adição de glicose e 23,1% com xilose, ambos os resultados alcançados com a membrana Pervatech PDMS. Esse resultado foi explicado pela interação preferencial dos grupos hidroxila do açúcar com água por meio de ligações de hidrogênio, uma vez que o etanol tem apenas um polo para ligação de hidrogênio. Esta ligação preferencial de açúcar à água diminuiu a pressão de vapor da água e aumentou a pressão de vapor de etanol, favorecendo a permeação do álcool.

Opõem-se a esse resultado os estudos realizados por Chen et al. (2013), os quais avaliaram a influência de componentes presentes na fermentação de etanol lignocelulósico sobre o desempenho da membrana de PDMS. A adição de 5% em massa de glicose reduziu ligeiramente o fluxo total, como observado por Chovau et al. (2011). Entretanto, além do menor fluxo total, a concentração de etanol no permeado mostrou-se inferior aos ensaios contendo apenas etanol e água. Para identificar o que poderia ter ocorrido, os autores realizaram ensaios de viscosidade, uma vez que a força motriz da pervaporação depende da interação entre a membrana e os componentes presentes no caldo, sua viscosidade, densidade e parâmetros cinéticos. Os autores identificaram o aumento da viscosidade da solução modelo de 0,657 para 0,956 Pa.s com o aumento da concentração de glicose. O estudo sugeriu, então, que o aumento da viscosidade gerou a maior resistência à transferência de etanol.

Por isso, a queda do fluxo total observada nos ensaios contendo os açúcares residuais deste estudo pode estar relacionada com o aumento da viscosidade da solução. Entretanto, a interação preferencial dos grupos hidroxila do açúcar com a água favoreceu a permeação de etanol.

Em uma análise dos ensaios contendo celulose/etanol/água, observa-se uma redução de 66,45% do parâmetro fluxo total em comparação com a mistura padrão. Considerando os outros componentes, esse resultado coloca esse sistema como o segundo pior em termos de fluxo total. Essa redução também é observada no fluxo de etanol, com uma queda de, aproximadamente, 57%. Mesmo com o decréscimo dos fluxos, houve um incremento de 26,3% de etanol no permeado. Pode-se inferir, com esse resultado, que a adição de celulose não alterou a característica

hidrofóbica da membrana, mas que, de alguma forma, houve o bloqueio do fluxo como um todo, provavelmente, o volume livre do polímero tenha sido ocupado pelo componente.

De acordo com Yadav (2012), o desempenho do processo de pervaporação é determinado pelo fluxo total em conjunto da seletividade da membrana, ou seja, o processo deve apresentar um bom rendimento em produto e alta seletividade. Portanto, para melhor observar os efeitos gerados pela adição dos componentes estudados sobre a pervaporação de etanol, foram calculados e expostos, na Tabela 5, a seletividade (Equação 2), o fator de enriquecimento (Equação 3) e o PSI (Equação 4).

Tabela 5 - Resultados dos parâmetros de separação de etanol obtidos para os subprodutos, açúcares residuais e celulose.

Componentes	Seletividade - α	Fator de Enriquecimento - β	PSI (kg/m ² .h)
Mistura padrão	6,35	5,55	0,55
Álcool isoamílico	7,73	6,44	0,92
Metanol	10,92	8,53	1,61
Álcool isoamílico e Metanol	10,56	8,37	1,42
Propanol, Isobutanol, Álcool isoamílico e 1-pentanol	9,97	7,87	0,74
Glicerol	9,96	7,72	0,73
Ácido succínico	8,92	7,34	0,51
Ácido acético	6,95	5,88	0,33
Ácido succínico e Ácido acético	5,55	4,84	0,50
Glicose	9,42	7,57	0,48
Xilose	9,45	7,52	0,39
Glicose e xilose	9,23	7,36	0,24
Celulose	7,74	6,5	0,23

Os valores de seletividade dos sistemas apresentados na Tabela 5 mostram que a adição de praticamente todos os componentes melhora a separação do etanol, pois apresentaram maior seletividade em relação a mistura padrão. Esse aumento acontece principalmente na presença dos álcoois, na seguinte ordem:

Metanol > (álcool isoamílico e metanol) > (Propanol, Isobutanol, Álcool isoamílico e 1-pentanol).

A seletividade da membrana no ensaio contendo metanol/etanol/água foi a maior observada, com um valor 1,7 vezes maior que a média dos ensaios com a mistura padrão. Esse resultado pode estar relacionado ao grau de inchamento do metanol, que foi o menor observado entre os álcoois (Figura 16), diminuindo assim a permeação de água pela membrana.

A introdução de glicerol na mistura binária etanol/água também apresentou bons resultados de seletividade. A adição do percentual mássico de 1% do componente foi responsável por um aumento de 56% desta variável. Comportamento semelhante foi observado por Yi e colaboradores. (2015), que identificaram o aumento do fluxo de etanol com o incremento da concentração de glicerol na alimentação, resultando em maior seletividade da membrana. Além disso, não detectaram este componente no permeado com a técnica analítica utilizada, indicando que o glicerol é impermeável. Desse modo, os autores concluíram que a presença do glicerol alterou a relação de equilíbrio líquido-vapor de etanol, aumentou a pressão de vapor de etanol, o que conseqüentemente aumentou a força motriz do processo de pervaporação.

A redução da seletividade foi observada com as soluções contendo ácidos succínico e acético simultaneamente. Embora o fluxo de etanol tenha sofrido um leve aumento, o fluxo total foi elevado. Logo, o baixo valor desta variável é devido a maior permeação de água pela membrana. Mesmo com esse resultado, não houve alteração relevante no desempenho da membrana devido à adição das frações mássicas de 0,35 de ácido succínico e 0,07 de acético para membrana PDMS. A menor seletividade da membrana devido a presença de ácidos também foi discutida no estudo realizado por Yi e colaboradores (2015), os autores atribuíram esse comportamento à interação do ácido acético com os grupos silanol, restringindo assim o transporte de etanol.

Em relação ao fator de enriquecimento (β), este parâmetro permitiu a investigação da influência de outros componentes sobre o enriquecimento do etanol no permeado. Cada sistema foi avaliado e como pode ser observado na Tabela 5, a maioria dos ensaios elevou o valor deste parâmetro. O sistema contendo metanol apresentou maior fator de enriquecimento em relação aos demais ensaios, sendo 1,5 vezes maior que a média dos ensaios com a mistura padrão. O metanol demonstrou maior influência na pervaporação do etanol, conforme demonstrado na

análise dos parâmetros de fluxo total, fluxo de etanol e concentração de etanol no permeado, e esse resultado é evidenciado pelos parâmetros de seletividade e principalmente, pelo fator de enriquecimento.

A análise da seletividade e fator de enriquecimento demonstra que a presença dos subprodutos, açúcares residuais e celulose incrementam a seletividade da membrana em relação ao etanol. Com exceção do comportamento observado na presença de metanol, não houve alterações expressivas quando um subproduto foi analisado individualmente ou combinado, possivelmente devido às baixas concentrações dos componentes na solução de alimentação.

O PSI que é definido pela Equação 4, é uma medida para avaliar o desempenho de separação da membrana. O índice é um importante parâmetro, pois considera além da seletividade, o fluxo total de permeado, conciliando as principais características que um sistema eficiente de pervaporação deve apresentar: um alto rendimento e boa seletividade da membrana (KEAWKANNETRA et al., 2012).

Na Tabela 5 é apresentado o PSI da membrana de PDMS para a pervaporação de etanol na presença dos componentes estudados. É claramente visível que o PSI do ensaio contendo metanol/etanol/água é ligeiramente maior (1,61 kg/m².h), confirmando os resultados obtidos para a seletividade e fluxo total. O menor índice foi de 0,23 kg/m².h, com o ensaio contendo celulose/etanol/água.

5.8. Comparação entre mistura sintética e caldo fermentado

Visando à pervaporação do etanol obtido a partir da fermentação de resíduos da bananicultura, foi realizada uma comparação entre o permeado do caldo fermentado e permeado da mistura sintética, neste caso contendo todos os subprodutos e açúcares residuais identificados no caldo fermentado. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação dos resultados obtidos para os cálculos de fluxo total, fluxo de etanol no permeado, seletividade e o fator de enriquecimento na pervaporação da mistura sintética e do caldo fermentado.

Experimento	J_{total} (kg/m ² .h)	J_{EtOH} (kg/m ² .h)	W_{EtOH}	Seletividade (α)	Fator de enriquecimento (β)
Mistura sintética	0,0796	0,0178	22,10	9,30	7,47
Caldo fermentado	0,1171	0,0283	23,26	9,77	7,73

Os resultados apresentados na Tabela 6 demonstram um aumento de aproximadamente 32% no fluxo total do ensaio com o caldo fermentado em comparação com o ensaio com a mistura padrão. O fluxo específico de etanol também aumentou, passou de 0,0178 kg.m⁻².h⁻¹ com a mistura padrão para 0,0283 kg.m⁻².h⁻¹ com o caldo fermentado. Assim, a concentração de etanol no permeado com a mistura sintética foi de aproximadamente 22,10% (% m/m) enquanto que com o caldo este valor foi para 23,26% (% m/m). Este resultado é reflexo de um maior fluxo total e um permeado mais rico em etanol na pervaporação do caldo.

Resultado similar foi alcançado por Gaykawad e colaboradores (2013), que avaliaram a pervaporação do caldo fermentado a partir de lascas de madeira e palha de cevada, com métodos de pré-tratamento distintos (meio alcalino e ácido concentrado). Os autores observaram que a membrana de PDMS ofereceu melhor recuperação do etanol a partir do caldo fermentado, com valores de fluxo total e de etanol superiores aos obtidos com a mistura sintética de etanol/água na mesma concentração de alimentação, o que condiz com os resultados obtidos no experimento em questão. Ademais, identificaram que a concentração de etanol na fermentação varia com a matéria-prima e o método de pré-tratamento utilizado.

Os resultados apresentados para seletividade e fator de enriquecimento da Tabela 6 indicam que não foram observadas alterações expressivas entre os experimentos, sugerindo que os componentes testados foram adicionados em concentrações similares as encontradas no caldo fermentado. Todavia, o incremento dos fluxos total e de etanol no permeado pode estar relacionado à presença de outro componente, o qual não foi abordado no presente estudo.

Yi e Wan (2017), por exemplo, consideraram a influência de células de levedura na pervaporação com membranas de PDMS. Seus resultados mostraram

que concentrações elevadas de células resultam em melhor desempenho de separação, devido à diminuição da resistência da camada limite na superfície da membrana causada pelo aumento da turbulência com as células de levedura.

Contudo, poucos estudos realizaram a pervaporação do caldo fermentativo a partir de biomassa lignocelulósica, não sendo possível assim uma comparação entre resultados obtidos para soluções sintéticas e caldo fermentado. As principais dificuldades ainda residem na matéria-prima e métodos de pré-tratamento. Diferentes métodos de pré-tratamento conduzem a diferentes resultados de fermentação, mesmo quando o tipo de biomassa é o mesmo. Por isso, o caldo fermentado ainda é considerado uma solução complexa, principalmente, porque, além do produto, devem ser considerados os componentes do meio fermentativo como nutrientes, células e também os subprodutos gerados.

6. CONCLUSÃO

Com a caracterização do caldo fermentado a partir de pseudocaule de bananeira, foi possível identificar, além do etanol, sete subprodutos: propanol, isobutanol, metanol, álcool isoamílico, 1-pentanol, ácido acético e ácido succínico. Observou-se, também, que não houve o consumo total dos açúcares presentes no meio fermentativo, tendo como residual um valor médio de $3,02 \text{ g.L}^{-1}$.

Dentre os neutralizantes estudados, o carbonato de bário foi o que demonstrou maior potencialidade de uso no processo de neutralização do caldo hidrolisado. A presença deste componente elevou a concentração de etanol no permeado em 17%, seguido de um aumento de, aproximadamente, 15% sobre a seletividade e 11% no fator de enriquecimento em relação à mistura binária etanol/água

Nos experimentos de pervaporação contendo os demais componentes (subprodutos e açúcares), destaca-se a presença de metanol, que inferiu os melhores resultados para fluxo total ($0,1626 \text{ kg/m}^2.\text{h}$) e fluxo de etanol ($0,0391 \text{ kg/m}^2.\text{h}$) no permeado. Estes resultados foram evidenciados pelos parâmetros de seletividade e fator de enriquecimento, 10,92 e 8,53, respectivamente. A interação entre os componentes foi identificada por meio da variação dos fluxos de permeado entre a pervaporação das misturas metanol/etanol/água e metanol/álcool isoamílico/etanol/água.

Os menores rendimentos, em termos de fluxo total, foram observados nos ensaios contendo os ácidos, individualmente, com uma redução de 37,7% com o ácido succínico e 45,6% com o ácido acético, em relação à mistura padrão. A seletividade e o fator de enriquecimento foram ligeiramente reduzidos na presença dos dois ácidos simultaneamente, devido a possíveis interações destes componentes com a membrana.

A pervaporação do caldo fermentado real apresentou o incremento nos fluxos total e de etanol em relação à mistura sintética. Esse aumento pode estar relacionado à presença de outros componentes do caldo fermentado, os quais não foram identificados com a técnica analítica utilizada neste estudo. A seletividade e

fator de enriquecimento obtidos para este ensaio indicam que não foram observadas alterações expressivas entre os experimentos, provavelmente, devido às baixas concentrações dos componentes estudados.

Contudo, considerando os resultados obtidos, a separação de etanol do caldo fermentado a partir de biomassa renovável pode ser auxiliada com a utilização do carbonato de bário como agente neutralizante da etapa de neutralização da hidrólise. Em relação aos subprodutos e açúcares presentes na fermentação alcoólica, a membrana pode apresentar melhor desempenho na presença de metanol.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade deste trabalho, algumas sugestões são apresentadas abaixo:

- A membrana utilizada no presente estudo mostrou-se efetiva na recuperação de etanol na presença de alguns subprodutos, como o metanol, logo é necessário avaliar se o aumento da concentração deste componente no caldo fermentado eleva a seletividade da membrana;
- Pode-se prosseguir com o estudo da influencia de componentes presentes no caldo fermentado sobre o processo de pervaporação de etanol com a investigação da influencia de diferentes células e nutrientes;
- A principal razão de se combinar a fermentação com a pervaporação é minimizar a inibição por produto, portanto, recomenda-se avaliar o processo de pervaporação combinado a fermentação.

8. REFERÊNCIAS

AHMAD, F.; LAU, K. K.; SHARIFF, A.; YEONG, Y. F. Temperature and pressure dependence of membrane permeance and its effect on process economics of hollow fiber gas separation system. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 430, p.44-55, mar. 2013.

ALMEIDA, K. M. **Aplicação dos processos de pervaporação e fenton para remoção de estireno e reuso de água de processo**. 2007. 105 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA, E. M.; COSTA, A. C. R. Biorefineries: concepts, classification, raw materials and products. **Journal of bioenergy and food science**. Macapá, v.1, n. 3, p. 61-77, 2014.

ANADÃO, P. Ciência e Tecnologia de membranas. 1. ed. São Paulo: Artliber. 2010. 200 p.

ANATER, M. J. D. N.; SANQUETTA, C. R.; SCHIAVO, B. N. D. V.; CORTE, A. P. D. Redução de gases de efeito estufa pelos projetos de crédito de carbono no setor energético brasileiro. **HOLOS**, [S. l.], v. 1, p. 310-326, 2016.

ARAI, A.; DUARTE, L. R. Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas. 2010. 48 f. TCC (Graduação em Engenharia do Petróleo) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ARMOA, M.H.; JAFELICCI JR., M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal**, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011.

ASSIS, A. V. R. D.; BIZZO, H. R.; MATTA, V. M. D.; CABRAL, L. M. C. Recuperação e concentração de componentes do aroma de caju (*Anacardium occidentale L.*) por pervaporação. **Ciência e tecnologia de alimentos**, Campinas v. 27, n. 2, p. 349-354, 2007.

BAKER, R.W. **Membrane Technology and Applications**, John Wiley & Sons, 2 ed. 2004.

BATISTA, F. R. M.; MEIRELLES, A. J. A. Computer simulation applied to studying continuous spirit distillation and product quality control. **Food control**, [S. l.], v. 22, p.1592-1603, 2011.

BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 36, p.91-106, ago. 2014.

BELLO, R. H. **Avaliação do processo de pervaporação para recuperação do bioetanol produzido a partir da fermentação de resíduos lignocelulósicos.** 2011. 61 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade da Região de Joinville, Joinville. 2011.

BELLO, R. H.; LINZMEYER, P.; FRANCO, C. M. B.; SOUZA, O.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W.; MARANGONI, C. Pervaporation of ethanol produced from banana waste. **Waste management**, [S. l.], v. 34, n. 8, p. 1501-1509, 2014.

BELLO, R. H.; SOUZA, O.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. e MARANGONI, C. Effect of operating variables on the pervaporation of ethanol produced by lignocellulosic residue. **Procedia engineering**, [S. l.], v. 42, p. 512-520, 2012.

BESSA, L.; BATISTA, F.; MEIRELLES, A. Double-effect integration of multicomponent alcoholic distillation columns. **Energy**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 603-612, 2012.

BEZERRA, E. B.; ARAÚJO, E. M.; LEITE, A. M. D.; MELO, T. J. A. D. Obtenção e caracterização de membranas obtidas a partir de blendas poliméricas de poliamida 6. **Polímeros ciência e tecnologia**, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 381-387, 2014.

BOMTEMPO, J. V.; SOARES, G. **Por que as primeiras plantas comerciais de etanol 2G são quase experimentais?** 2016. Disponível em: <<https://infopetro.wordpress.com/2016/10/19/por-que-as-primeiras-plantas-comerciais-de-etanol-2g-sao-quase-experimentais/>>. Acesso em: 19 out. 2016.

BOSCOLO, M.; BEZERRA, C. W. B.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and esters in Brazilian sugar-cane spirit. **J. Braz. Chem. Soc.**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 86-90, 2000.

BOWEN, T. C.; MEIER, R. G.; VANE, L. M. E. M. Stability of MFI zeolite-filled PDMS membranes during pervaporative ethanol recovery from aqueous mixtures containing acetic acid. **Journal of membrane science**, EUA, v. 298, p.117-125, jul. 2007.

BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de *Eucalyptus spp.* para a produção de bioetanol.** 2010. 154 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Piracicaba. 2010.

CABRAL, M. M. S.; ABUDI, A. K. S.; SILVA, C. E. F.; ALMEIDA, R. M. R. G.. Bioethanol production from coconut husk fiber. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 46, n. 10, p.1872-1877, out. 2016.

CAI, D; HU, S.; CHEN, C.; WANG, Y., ZHANG, C., MIAO, Q., QIN, P., TAN, T. Immobilized ethanol fermentation coupled to pervaporation with silicalite-1/polydimethylsiloxane/polyvinylidene fluoride composite membrane. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 220, p.124-131, nov. 2016.

CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; SILVA, J. B. A.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pre-hidrolise ácida seguida por hidrolise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 44, p. 48-54, 2010.

CARRIQUIRY, M.; DU, X.; TIMILSINA, G. Second generation biofuels: Economics and policies. **Energy policy**, [S. l.], v. 39, n. 7, p. 4222-4234, 2011.

CASA DO PRODUTOR RURAL (São Paulo). Esalq/usp (Ed.). **Corte de pseudocaule de bananeira**. 2017. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/>>. Acesso em: 28 set. 2017.

CAVALAGLIO, G.; GELOSIA, M.; ANTONIO, S.; NICOLINI, A.; PISELLO, A. L.; BARBANERA, M.; COTANA, F. Lignocellulosic Ethanol Production from the Recovery of Stranded Driftwood Residues. **Energies**, [s.l.], v. 9, n. 8, p.634-644, 12 ago. 2016.

CEPA – Centro de Socioeconômica e Planejamento Agrícola, governo do estado de Santa Catarina. **Síntese Anual da agricultura de Santa Catarina – 2015-2016**. Florianópolis, v. 1. Disponível em: <http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_cepa/publicacoes/Sintese_2016.pdf>. Acesso em: mai. 2017.

CHANDEL, A. K.; CHANDRASEKHAR, G.; RADHIKA, K.; RAVINDER, R.; RAVINDRA, P. Bioconversion of pentose sugars into ethanol: A review and future directions. **Biotechnology and Molecular biology review**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 8-20, 2011.

CHEN, J.; ZHANG, H.; WEI, P.; ZHANG, L.; HUANG, H. Pervaporation behavior and integrated process for concentrating lignocellulosic ethanol through polydimethylsiloxane (PDMS) membrane. **Bioprocess And Biosystems Engineering**, [s.l.], v. 37, n. 2, p.183-191, 4 jun. 2013.

CHOVAU, S; GAYKAWAD, S; STRAATHOF, A. J. J.; VAN DER BRUGGEN, B. Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. **Bioresource technology**. Bélgica, v. 102, p.1669–1674. 2011.

COIMBRA, M. C. **Produção de etanol utilizando cascas de banana e laranja por cofermentação de *Zymomonas mobilis* e *Pichia stipitis***. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto. 2015.

CUI, Z. F.; MURALIDHARA, H. S. **Membrane technology: A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing**. 1 ed. Elsevier. 2010. 312 p.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied energy**, [S. l.], v. 88, n. 1, p. 17-28, 2011.

DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas de micro e ultrafiltração**. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DUBREUIL, M. F.; VANDEZANDE, P.; VAN HECKE, W. H.; PORTO-CARRERO, W. J.; DOTREMONT, C. T. E. Study on ageing/fouling phenomena and the effect of upstream nanofiltration on in-situ product recovery of n-butanol through poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] pervaporation membranes. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 447, p.134-143, nov. 2013.

DONG, Z.; , LIU, G.; LIU, S.; LIU, Z.; JIN, W. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 450, p.38-47, jan. 2014

ELIAS, A. M.; FURTADO, F. A.; COELHO, G. L. V. Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita em sistemas etanol-água-sal por microextração em fase sólida. **Química Nova**, [S. l.], v. 37, n. 7, p. 1177-1181, 2014.

ELYASSI, B.; JEON, M. Y.; TSAPATSIS, M. NARASIMHARAO, K.; BASAHEL, S. N.; AL-THABAITI, S. Ethanol/water mixture pervaporation performance of b-oriented silicalite-1 membranes made by gel-free secondary growth. *Aiche Journal*, [s.l.], v. 62, n. 2, p.556-563, 22 dez. 2015.

FAN, S.; XIAO, Z.; LI, M. Energy efficient of ethanol recovery in pervaporation membrane bioreactor with mechanical vapor compression eliminating the cold traps. **Bioresource technology**, [S. l.], v. 211, p. 24-30, 2016.

FAN, S.; XIAO, Z.; TANG, X.; CHENG, C.; ZHANG, Y.; DENG, Q.; YAO, P.; LI, W. Inhibition effect of secondary metabolites accumulated in a pervaporation membrane bioreactor on ethanol fermentation of *Saccharomyces cerevisiae*. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 162, p.8-13, jun. 2014.

FERREIRA, J. **Produção de Levana e Bioetanol utilizando Cascas de Banana por *Zymomonas mobilis***. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto. 2013.

FONTALVO, J.; KEURENTJES, J.t.f.. A hybrid distillation–pervaporation system in a single unit for breaking distillation boundaries in multicomponent mixtures. **Chemical Engineering Research and Design**, [s.l.], v. 99, p.158-164, jul. 2015.

FRIESS, K.; KUBOŇOVÁ-HENDRICOVÁ, M.; VOPIČKA, O.; HYNEK, V.; ZGAŽAR, M.; ŠÍPEK, M. Coupling effect during vapour permeation of organic mixtures through polymeric membranes. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 14, n. 1-3, p.47-51, fev. 2010.

FROLKOVA, A.; RAEVA, V. Bioethanol dehydration: State of the art. **Theoretical foundations of chemical engineering**, [S. l.], v. 44, n. 4, p. 545-556, 2010.

GARCÍA, M.; SANZ, M.; BELTRÁN, S. Separation by pervaporation of ethanol from aqueous solutions and effect of other components present in fermentation broths. **Journal of chemical technology and biotechnology**, [S. l.], v. 84, n. 12, p. 1873-882, 2009.

GAYKAWAD, S. S.; VAN DER WIELEN, L.; STRAATHOF, A. Effects of yeast-originating polymeric compounds on ethanol pervaporation. **Bioresource technology**, [S. l.], v. 116, p. 9-14, 2012.

GAYKAWAD, S. S.; ZHA, Y.; PUNT, P. J.; VAN GROENESTIJN, J. W.; VAN DER WIELEN, L. A.; STRAATHOF, A. J. Pervaporation of ethanol from lignocellulosic fermentation broth. **Bioresource technology**, [S. l.], v. 129, p. 469-476, 2013.

GONÇALVES FILHO, L.C. **Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização**. 2011.84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville. 2011.

GRANBIO, 2017. Bioflex I. Disponível em: <<http://www.granbio.com.br/conteudos/biocombustiveis/>>. Acesso em: 24 mai. 2017.

GUERRERO, A. B.; AGUADO, P. L.; SÁNCHEZ, J.; CURT, M. D. GIS-Based assessment of banana residual biomass potential for ethanol production and power generation: A case study. **waste biomass valorization**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 405-415, 2015.

GUPTA, A.VERMA, J. Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, [S. l.], v. 41, p. 550-567, 2015.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R, Processos de Separação por Membranas. Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, E- papers, 2006.

HEITMANN, S.; KRÜGER, V.; WELZ, D.; LUTZE, P. Experimental Investigation of pervaporation membranes for biobutanol separation. **Journal of membrane and separation technology**, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 245-262, 2013.

INGALE, S.; JOSHI, S. J.; GUPTE, A. Production of bioethanol using agricultural waste: banana pseudo stem. **Brazilian journal of microbiology**, [S. l.], v. 45, n. 3, p. 885-892, 2014.

IKEGAMI, T.; MORITA, T.; NAKAYAMA, S.; NEGISHI, H.; KITAMOTO, D.; SAKAKI, K.; OUMI, Y.; SANO, T.; HARAYA, K.; YANAGISHITA, H. Processing of ethanol fermentation broths by *Candida krusei* to separate bioethanol by pervaporation using silicone rubber-coated silicalite membranes. **Journal of chemical technology and biotechnology**, [S. l.], v. 84, n. 8, p. 1172-1177, 2009.

IZAK, P.; HOVORKA, S.; BARTOVSKY, T.; BARTOVSKA, L.; CRESPO, J.G. Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids. **journal of membrane science**, [s.l.], v. 296, n. 1-2, p.131-138, 15 jun. 2007.

JOHNSON, F.; SILVEIRA, S. Pioneer countries in the transition to alternative transport fuels: Comparison of ethanol programmes and policies in Brazil, Malawi and Sweden. **Environmental innovation and societal transitions**, [S. l.], v. 11, p. 1-24, 2014.

JYOTI, G.; KESHAV, A.; ANANDKUMAR, J. Review on pervaporation: Theory, membrane performance, and application to intensification of esterification reaction. **Journal of engineering**, [S. l.], v. 2015, p. 1-24, 2015.

JUST, L. P.; LIEBL, G. F.; MONTAGNOLI, M. S.; MARANGONI, C.; SELLIN, N.; SOUZA, O. Produção de bioetanol de pseudocaule de bananeira por diferentes espécies de micro-organismos. In: IV SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 4, 2015, Rio de Janeiro. **Anais do IV Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**. Brasília: Embrapa, 2015. p. 393 - 396.

KAEWKANNETRA, P.; CHUTINATE, N.; MOONAMART, S.; KAMSAN, T.; CHIU, T. Separation of ethanol from ethanol–water mixture and fermented sweet sorghum juice using pervaporation membrane reactor. **Desalination**, [S. l.], v. 271, n. 3, p. 88-91, 2011.

KAEWKANNETRA, P.; CHUTINATE, N.; MOONAMART, S.; KAMSAN, T.; CHIU, T. Experimental study and cost evaluation for ethanol separation from fermentation broth using pervaporation. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 41, n. 1-3, p.88-94, mar. 2012.

KUJAWSKA, A.; KNOZOWSKA, K.; KUJAWA, J.; Kujawski, W. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 159, p.68-80, fev. 2016.

KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial e engineering chemistry research**, [S. l.], v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 2009.a

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. **Renewable and sustainable energy reviews**, [S. l.], v. 14, n. 7, p. 1830-1844, 2010.b

KUJAWSKI, W.; KRAJEWSKI, S. Influence of inorganic salt on the effectiveness of liquid mixtures separation by pervaporation. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 57, p. 495–501, 2007.

LAZAROVA, M.; BÖSCH, P.; FRIEDL, A. POMS membrane for selective separation of ethanol from dilute alcohol-aqueous solutions by pervaporation. *separation Science and technology*, [S. l.], v. 47, n. 12, p. 1709-1714, 2012.

LEE, H.; CHO, E. J.; KIM, Y.; CHOI, I. S.; BAE, H. Pervaporative separation of bioethanol using a polydimethylsiloxane/polyetherimide composite hollow-fiber membrane. *Bioresource technology*, [S. l.], v. 109, p. 110-115, 2012.

LEITE, V. D. P. O. **Transporte de CO² no sistema Solo-Planta-Atmosfera**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2010.

LI, J., WANG, N., YAN, H., ZHANG, G., QIN, Z., JI, S. Roll-coating of defect-free membranes with thin selective layer for alcohol permselective pervaporation: From laboratory scale to pilot scale. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 289, p. 106-113, abr. 2016.

LI, S.; QIN, F.; QIN, P.; KARIMB, M. N.; TANA, T. Preparation of PDMS membrane using water as solvent for pervaporation separation of butanol–water mixture. *Green Chemistry*, [s.l.], v. 15, n. 8, p. 2180-2190, 2013.

LIEBL, G. F. **Influência das Condições de Secagem e Tamanho da Partícula Sobre a Sacarificação do Pseudocaule da Bananeira**. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2015.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. IN: LIMA, U. A. (Coord.). *Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos*. Biotecnologia Industrial São Paulo, v.3. p.1- 43. 2001.

LIMAYEM, A. RICKE, S. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in energy and combustion science*, [S. l.], v. 38, n. 4, p. 449-467, 2012.

LIPNIZKI, F.; HAUSMANN, S.; FIELD, R.W. Influence of impermeable components on the permeation of aqueous 1-propanol mixtures in hydrophobic pervaporation. *Journal of Membrane Science*, [S. l.], v. 228, p. 129–138, 2004.

MAITAN-ALFENAS, G. P.; VISSER, E. M.; GUIMARÃES, V. M. Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: converting food waste in valuable products. *Current Opinion In Food Science*, [s.l.], v. 1, p.44-49, fev. 2015.

MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. (Ed.). **Uso de membranas**. 2017. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em: 28 set. 2017.

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

MARZIALETTI, T.; SALAZAR, J. P.; OCAMPOS, C.; CHANDRA, R.; CHUNG, P.; SADDLER, J.; PARRA, C. Second-generation ethanol in Chile: optimisation of the autohydrolysis of *Eucalyptus globulus*. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 125-135, 2014.

MATUGI, K. **Produção de etanol anidro por destilação extrativa utilizando soluções salinas e glicerol**. 2013. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2013.

MEINTJES, M. M. **Fermentation coupled with pervaporation: a kinetic study**. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - North-West University, Potchefstroom Campus. 2011.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical chemistry**, [S. l.], v. 31, n. 3, p. 426- 428, 1959.

MOHAMMADI, T.; AROUJALIAN, A.; BAKHSHIA, A. Pervaporation of dilute alcoholic mixtures using PDMS membrane. **Chemical engineering science**. Iran, v. 60, p. 1875– 1880, 2005.

MUJIBUROHMAN, M. **Studies on pervaporation for aroma compound recovery from aqueous solutions**. Phd Tesis, Chemical Engineering Department, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2008.

NAGY, E. **Basic equations of the mass transport through a membrane laye**. 1. ed. Elsevier, 2012. 326 p.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. S.l.: Kluwer Academic Publishers, The Netherlands. p. 363. 1991.

NAGY, E.; MIZSEYA, P.; HANCSÓKB, J.; BOLDYRYEVC, S.; VARBANOV, P. Analysis of energy saving by combination of distillation and pervaporation for biofuel production. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 98, p.86-94, dez. 2015.

NGUYEN, J. H. P. **Membrane Separation of Dilute Fermentation Products**. 153 p. Tese (Mestrado em Engenharia) - Universidade de Auckland, 2013.

NGUYEN M. T.; DANG T. T. N. Pervaporation as a potential method for fuel ethanol production in Vietnam. In: 3rd SEATUC. Proceedings of South East Asian Technical Universities Consortium (SEATUC) - 3rd SEATUC Symposium, Johor Bahru – Malaysia. 2009.

OGATA, B.H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2013.

OGEDA, T.; PETRI, D. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química nova**, [S. l.], v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, D. R. **Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica**. 2012. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

PENG, P.; SHI, B.; LAN, Y. A Review of membrane materials for ethanol recovery by pervaporation. **Separation science and technology**, [S. l.], v. 46, n. 2, p. 234-246, 2010.

QUINTERO, J.; MONCADA, J.; CARDONA, C. Techno-economic analysis of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: A process simulation approach. **Bioresource technology**, [S. l.], v. 139, p. 300-307, 2013.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. 414 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2010.

RAIZEN, 2017. Relatório de Sustentabilidade 2015. Disponível em: <<http://www.raizen.com/relatorio-de-sustentabilidade-2015>>. Acesso em: 24 mai. 2017.

RAMOS, Laís de Oliveira. **Membranas compostas de poliuretano para fracionamento de misturas benzeno/hexano por pervaporação**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

ROCHA, G. O. D.; ANDRADE, J. B. D.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. L. N.; RAMOS, L. P. Química sem fronteiras: o desafio da energia. **Química nova**, [S. l.], v. 36, n. 10, p. 1540-1551, 2013.

RODRÍGUEZ, L., TORO, M.; VAZQUEZ, F.; CORREA-DANERI, M.; GOUIRIC, S.; VALLEJO, M. Bioethanol production from grape and sugar beet pomaces by solid-state fermentation. **International journal of hydrogen energy**, [S. l.], v. 35, n. 11, p. 5914-5917, 2010.

SAHA, C.B.I., ITEN, L.B., COTTA, M.A., WU, Y.V. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol, **Process Biochemistry**, n 40, p. 3693–3700, 2005.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. D.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTORO, S.; GALIANO, F.; JANSEN, J. C.; FIGOLI, A. Strategy for scale-up of SBS pervaporation membranes for ethanol recovery from diluted aqueous solutions. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 176, p.252-261, abr. 2017.

SCHULZ, M.A. **Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: polpa e cascas de banana**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2010.

SIVAMANI, S.; BASKAR, R. Optimization of bioethanol production from cassava peel using statistical experimental design. **Environmental progress sustainable energy**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 567-574, 2014.

SOUZA, E. L. **Influência do pré-tratamento e da concentração de Biomassa sobre a sacarificação do pseudocaule de Bananeira e avaliação da destoxificação do caldo Hidrolisado sobre a produção de etanol**. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da região de Joinville, Joinville. 2015.

SOUZA, O.; SCHULZ, M. A.; FISCHER, G. A. A.; WAGNER, M. T.; SELLIN, N. Energia alternativa de biomassa: bioetanol a partir da casca e da polpa de banana. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 8, p. 915-921, 2012.

SOUZA, V.; QUADRI, M. Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review. **Brazilian journal of chemical engineering**, [S. l.], v. 30, n. 4, p. 683-700, 2013.

SOUZA, E.L.; LIEBL, G.F.; MARANGONI, C.; SELLIN, N.; MONTAGNOLI, M.S.; SOUZA, O. Bioethanol from fresh and dried banana plant pseudostem. **Chemical engineering transactions**, [S. l.], v. 38, p. 271-276, 2014.

VAN DER BRUGGEN, B.; LUIS, P. Pervaporation as a tool in chemical engineering: a new era?. **Current opinion in chemical engineering**, [S. l.], v. 4, p. 47-53, 2014.

VELÁSQUEZ-ARREDONDO, H.; RUIZ-COLORADO, A.; DE OLIVEIRA JUNIOR, S. Ethanol production process from banana fruit and its lignocellulosic residues: Energy analysis. **Energy**, [S. l.], v. 35, n. 7, p. 3081-3087, 2010.

WEISS, M.; HAUFE, J.; CARUS, M.; BRANDÃO, M.; BRINGEZU, S.; HERMANN, B.; PATEL, M. K. Review of the environmental impacts of biobased materials. **Journal of industrial ecology**, [S. l.], v. 16, p. S169-S181, 2012.

WESCHENFELDER, T. A. **Recuperação de aromas do café solúvel pelo processo de pervaporação**. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2015.

WIN, N. N.; BÖSCH, P.; FRIEDL, A. Separation of ethanol-water mixture by pervaporation with organic composite membrane: modelling of separation

performance using model parameters derived from experimental data. **Engineering Journal Part B**, [S. l.], v. 2, n. 2, p.28-37, 2012.

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, p. 47–53, 2005.

YADAV, A. B. **Pervaporation of ethanol/water mixtures using PDMS mixed matrix membranes**. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade do estado de Arizona, Arizona. 2012.

YANG, J.; LI, H.; XU, J.; WANG, J.; MENG, X.; BAI, K.; LU, J.; ZHANG, Y.; YIN, D. Influences of inorganic salts on the pervaporation properties of zeolite NaA membranes on macroporous supports. **Microporous and mesoporous materials**, v. 192, p. 60-68, 2014.

YI, S.; QI, B.; SU, Y. Effects of fermentation by-products and inhibitors on pervaporative recovery of biofuels from fermentation broths with novel silane modified silicalite-1/PDMS/PAN thin film composite membrane. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 279, p.547-554, nov. 2015.

YI, S.; WAN, Y. Separation performance of novel vinyltriethoxysilane (VTES)-g-silicalite-1/PDMS/PAN thin-film composite membrane in the recovery of bioethanol from fermentation broths by pervaporation. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 524, p.132-140, fev. 2017.

ZHAN, X.; LI, J.; CHEN, J.; HUANG, J. Pervaporation of ethanol/water mixtures with high flux by zeolite-filled pdms/pvdf composite membranes. **Chinese journal of polymer science**, [S. l.], v. 27, n. 6, p. 771, 2009.

ZHANG, P.; ZHENG, P.; ZHAO, F., AN, Q.; GAO, C. Preparation and pervaporation characteristics of novel ethanol permselective polyelectrolyte–surfactant complex membranes. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 78, p. 63545-63552, 2015.

APÊNDICE

Apêndice A – Curva padrão para análises de açúcares pelo método DNS

Tabela 7 - Valores de absorvância a 540 nm de amostras contendo diferentes concentrações de glicose para a confecção da curva de calibração pelo método DNS.

Concentração (g/L)	Absorbância (nm)	Teste de Equação (g/L)
0	0	0
0,1	0,041	0,09
0,25	0,139	0,24
0,5	0,296	0,49
0,75	0,456	0,74
1	0,624	1,01

Figura 26 - A Curva de calibração obtida a partir de diferentes concentrações de glicose pelo método DNS.

