



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



Uso de membranas suportadas de quitosana para a remoção de fenol de soluções aquosas por pervaporação

Autor: Cláudio César Weber Backes

Orientadora: Isabel Cristina Tessaro

Coorientadores: Alan Ambrosi

Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre, novembro de 2016

Sumário

Agradecimentos	3
Resumo	4
Lista de Figuras	5
Lista de Tabelas	6
Lista de abreviações	7
1 Introdução	8
2 Revisão Bibliográfica	10
2.1 Impacto ambiental do fenol	10
2.2 Técnicas de tratamento de efluentes fenólicos	10
2.2.1 Tratamento biológico	11
2.2.2 Oxidação Catalítica Heterogênea	11
2.2.3 Processos oxidativos avançados	11
2.2.4 Adsorção	12
2.3 Pervaporação	12
2.4 Tratamento de fenol por pervaporação	16
2.5 Membranas de quitosana	19
3 Formulação do Problema	22
4 Materiais e Métodos	23
4.1 Reagentes utilizados	23
4.2 Preparo das membranas	23
4.3 Teste de sorção de fenol nas membranas	24
4.4 Testes de pervaporação	24
4.5 Determinação quantitativa de fenol	25
4.6 Determinação dos parâmetros importantes para o processo	27
4.6.1 Fluxo mássico total e de fenol	27
4.6.2 Fator de separação da membrana	28
4.6.3 Grau de dissociação do fenol	28
4.6.4 Análise estatística	28
5 Resultados	29
6 Conclusões e Trabalhos Futuros	35
7 Referências	36

Agradecimentos

Um agradecimento especial à minha mãe, por todo amor, conselhos e incentivos incondicionais.

À UFRGS, pela formação proporcionada e aos professores pelo ensino de alto nível.

Aos meus orientadores, Isabel Tessaro, Alan Ambrosi e Nilo Cardozo, sou grato pela disponibilidade, paciência, auxílio, dedicação e oportunidade de aprender na prática sobre processos com membranas.

Ao pessoal do LASEM, especialmente para Julia, pelo auxílio nos momentos que precisei e por manter o laboratório um lugar agradável para trabalhar.

Aos amigos os quais a UFRGS me presenteou Henrique, Natália, Rafael, Paula, Bruna e Lucas pelas horas de estudo, pela disposição de acompanhar em todas as indiadas e pelas conversas agradáveis regadas a café ou uma boa cerveja.

Aos meus colegas de curso, obrigado por tornar tudo mais divertido.

A todos que contribuíram para a minha formação e crescimento pessoal e profissional ao longo da graduação, também fica minha gratidão.

Resumo

A remoção e/ou recuperação de fenol de soluções aquosas é de interesse das indústrias químicas. Dentre as operações unitárias disponíveis para o tratamento de efluentes contendo fenol, os processos de separação por membranas (PSM) são uma alternativa promissora devido às vantagens inerentes a esses processos, sendo que para a separação mencionada, a pervaporação é o processo mais indicado. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a possibilidade de uso de membranas densas de quitosana para a remoção de contaminantes orgânicos, como o fenol, por pervaporação. Um aparato de pervaporação foi montado e membranas de quitosana suportadas em não-tecido foram testadas para aplicação de remoção de fenol em meio aquoso. A preparação das membranas se deu pela dissolução do polímero em meio acidificado com ácido acético e pela reticulação com glutaraldeído e adição de glicerol como plastificante. As membranas foram preparadas via *casting* da solução polimérica e secagem em estufa, seguido de um tratamento em meio alcalino. Os filmes foram testados com relação à capacidade de sorção de fenol e permeação na unidade de pervaporação. A concentração de fenol foi medida via espectroscopia de UV-Vis. Os experimentos de pervaporação foram realizados em duplicata, variando o pH (5 e 10) e a concentração de fenol na alimentação (1 e 10 g/L). Foram calculados os fluxos total e de fenol, concentração de fenol no permeado e fator de separação da membrana. O fluxo total encontrado foi na ordem de 1,6 kg/hm², enquanto o fenol apresentou fluxo da ordem de 5 g/hm². Os fatores de separação foram menores que 1, sendo o valor máximo de 0,84. Este resultado indica que mais estudos devem ser realizados tanto em relação ao preparo da membrana quanto em relação às condições do processo de pervaporação.

Palavras chave: quitosana, pervaporação, fenol.

Lista de Figuras

Figura 1 – Evolução da quantidade de patentes e referências científicas sobre o processo de pervaporação no período 1920-2016.	13
Figura 2 – Comparação da desidratação de etanol com destilação e pervaporação usando membrana hidrofílica de PVA. Adaptado de (KUJAWSKI, W., 2000).	13
Figura 3 – Modo de operação na pervaporação. Adaptado de (ALVAREZ, 2010).....	16
Figura 4 – Estruturas químicas da quitina e da quitosana. Adaptado de Brum (1988).....	20
Figura 5 – Processo de reticulação da quitosana utilizando glutaraldeído. Adaptado de Lima (2015) ..	20
Figura 6 – Representação esquemática da unidade de pervaporação. 1 – Tanque de alimentação; 2 – Aquecedor/agitador magnético; 3 – Bomba centrífuga; 4 – Módulo de pervaporação; 5 – Permeado; 6 – <i>Trap</i> de N ₂ líquido; 7 – Vacuômetro; 8 – Bomba de alto vácuo (Edwards E2M5); 9 – Concentrado; 10 – Sensor de temperatura.	25
Figura 7 – Curva de calibração para fenol utilizando o método Folin-Ciocalteu. Parâmetros da curva: coeficiente linear igual a -0,3756; coeficiente angular igual a 12,21; coeficiente de determinação igual a 0,9984.	26
Figura 8 – Curva de calibração para fenol, utilizando o método da 4-aminopiridina. Parâmetros da curva: coeficiente linear igual a 0,2729; coeficiente angular igual a 7,19; coeficiente de determinação igual a 0,9942.	27
Figura 9 – Capacidade sorção de fenol em função do pH, para o suporte e para a membrana de quitosana, a 50°C.	29
Figura 10 – Concentração de fenol na corrente de permeado em função do tempo nos experimentos de pervaporação com a membrana de quitosana, em diferentes concentrações iniciais de fenol na corrente de alimentação e para diferentes valores de pHs, na temperatura de 50°C	30
Figura 11 - Concentração média de fenol na corrente de permeado para os experimentos de pervaporação com a membrana de quitosana, em diferentes concentrações iniciais de fenol na corrente de alimentação, na temperatura de 50°C.	31
Figura 12 – Fluxo total através da membrana de quitosana suportada para soluções aquosas de fenol em diferentes concentrações e pHs, na temperatura de 50°C.	32
Figura 13 – Fluxo médio de fenol através da membrana de quitosana suportada para soluções aquosas de fenol em diferentes concentrações e pHs, na temperatura de 50°C.	33
Figura 14 – Fator de separação para a mistura fenol-água calculado para o processo de pervaporação realizado em diferentes concentrações e pHs, à temperatura de 50°C.	34

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Dados disponíveis na literatura sobre pervaporação de misturas fenol-água.....	17
Tabela 2 – Teor de quitina presente em organismos. Adaptado de Lima (2015).	19
Tabela 3 – Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.	23
Tabela 4 – Concentração média de fenol no permeado para as diferentes condições de concentração e pH utilizadas nos experimentos de pervaporação à 50°C.	31
Tabela 5 – Comparação do efeito da variação da concentração de fenol e do pH na alimentação na concentração de fenol no permeado, considerando o percentual de dissociação do fenol com o pH.....	31

Lista de abreviações

PEBA: Poli(éter – bloco - amida)

PDMS: Poli(dimetilsiloxano)

PU: Poliuretano

PUU: Poli(ureia uretano)

PVA: Polivinilálcool

PI: Polimida

PS: Poliestireno

PSI: Polissiloxanoimida

1 Introdução

Na indústria química, o fenol está presente em um grande número de processos, seja como matéria prima, seja como subproduto da reação de interesse. Desta forma, um enorme volume de efluentes contaminados com compostos fenólicos é gerado, e medidas devem ser tomadas para gerenciar essa questão. Além da consideração óbvia sobre impacto ambiental (o fenol acarreta graves danos à vida aquática, mesmo em baixas concentrações), deve-se levar em conta também o impacto econômico proveniente do desperdício de insumos. Assim, cabe ao responsável pela área de controle ambiental selecionar o melhor conjunto de operações unitárias para o tratamento do rejeito gerado, visando não somente atender à legislação pertinente, mas também a reinserção, quando possível, de matéria prima no processo.

Dentre as operações unitárias disponíveis para o tratamento de efluentes contendo fenol, os processos de separação por membranas (PSM) vêm recebendo maior atenção nas últimas décadas, devido à maior facilidade de operação, melhor relação custo/benefício e por serem tecnologias ambientalmente mais favoráveis que as técnicas de separação tradicionais. Em vários casos, os PSM competem com operações já consolidadas, como adsorção, extração líquido-líquido e destilação.

Os PSM são processos que utilizam membranas como barreiras físico-químicas, para promover a separação de misturas multicomponentes. A natureza desta separação pode ser tanto devido ao tamanho das moléculas que se deseja separar (micro-/ultra-/nanofiltração) ou pela afinidade química dos compostos pelo material da membrana (osmose inversa, permeação de gases, destilação osmótica, membranas líquidas e pervaporação).

Na pervaporação, uma mistura líquida é posta em contato com a camada seletiva densa da membrana, solubilizando em sua superfície e difundindo-se em seu interior. Do outro lado da membrana, aplica-se vácuo, de forma que os compostos permeados desorbem na forma de vapor. Assim, fica exposta uma diferença marcante da pervaporação para os outros PSM: a ocorrência de mudança de fase entre a solução de alimentação e o permeado. Visto que o processo é governado pelas interações dos compostos com a membrana densa, a pervaporação é caracterizada por baixos fluxos de permeado, sendo indicada para misturas de difícil separação como azeótropos e soluções diluídas.

Para que o processo de pervaporação ocorra de maneira satisfatória, o material da membrana deve apresentar maior afinidade pelo composto de interesse na mistura a ser pervaporada, sendo a escolha da membrana correta para as características do efluente a ser tratado um dos gargalos na

implementação do processo de pervaporação. Então, uma das linhas de pesquisa mais promissoras na área de pervaporação é a fabricação de novas membranas, junto com o aprimoramento das já existentes. Dentro deste contexto, é desejável a utilização de membranas provenientes de fontes ambientalmente sustentáveis, de fácil obtenção e biodegradáveis.

A quitosana é um polímero que atende esses requisitos, pois dentre os polímeros naturais ela fica atrás apenas da celulose em termos de disponibilidade. Mesmo assim, até o presente momento, existem poucos estudos na área de pervaporação utilizando membranas de quitosana, e estão concentrados em processos de desidratação de álcoois.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é o estudo preliminar da possibilidade de uso de membranas densas de quitosana para a remoção de contaminantes orgânicos, tendo o fenol como molécula - modelo, pelo processo de pervaporação.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Impacto ambiental do fenol

O fenol é um importante insumo nas indústrias petroquímicas, farmacêuticas e de pesticidas. A forma mais comum de obtenção do fenol é a reação de oxidação do cumeno, que acarreta na geração de grandes quantidades de efluentes contaminados. Dependendo das condições de processo, a concentração de fenol a ser tratada pode chegar a 0,5-5% (m/m) (KUJAWSKI, Wojciech; WARSZAWSKI; RATAJCZAK; PORĘBSKI; *et al.*, 2004).

No meio ambiente, concentrações da ordem de 1 mg/L já são suficientes para causar efeitos adversos em peixes (MITROVIC *et al.*, 1968).

No Brasil, a legislação admite concentração máxima de fenóis totais (sendo definidos como “substâncias que reagem com a 4-aminopiridina”) de 0,5 mg de fenol/L para lançamento de efluentes em corpos hídricos (CONAMA, 2011).

2.2 Técnicas de tratamento de efluentes fenólicos

Várias técnicas são apontadas na literatura para o tratamento de efluentes contendo fenol. De acordo com o tipo de processos elas podem ser divididas em dois grandes grupos: técnicas que destroem a molécula devido a reações químicas (tratamento biológico, oxidação catalítica heterogênea e processos oxidativos avançados) e técnicas que removem o fenol através de transporte de fase (adsorção e processos de separação por membranas). A formação de soluções azeotrópicas e com alto ponto de bolha com a água desencoraja o uso de destilação para o tratamento de efluentes contendo fenol, devido ao elevado custo.

A incineração deste resíduo também é utilizada, ainda que esteja sendo substituída por outros processos devido à necessidade de uso de materiais resistentes à corrosão causada pelo fenol e também pela geração de gases indesejados gerados na combustão.

A seguir serão apresentados brevemente os principais processos utilizados para a remoção de fenol de soluções aquosas, sendo que a pervaporação, objeto deste estudo será apresentada mais detalhadamente na próxima seção (Seção 2.3).

2.2.1 Tratamento biológico

Culturas bacterianas de *Pseudomonas putida* imobilizadas em cápsulas de quitosana foram utilizadas por Chen et al. (2007) para tratamento de fenol em baixa concentração (100 mg/L). A degradação de fenol só foi observada em meio alcalino, devido a limitações do meio de cultura sendo o tratamento limitado devido à transferência de massa da solução para as células dos microrganismos.

A utilização de fungos do filo *Basidiomycota* para aplicações em bioremediação de efluentes fenólicos foi discutida por Martíňková et al. (2016). Segundo os autores, o potencial uso é devido à produção de enzimas que catalisam a degradação de compostos fenólicos. Ainda que altos percentuais de degradação de fenóis possam ser obtidos, o fenol e outras substâncias comuns em efluentes agem como inibidores dos micro-organismos, além da necessidade das enzimas serem purificadas antes do uso. Além disso, diferentes subprodutos são obtidos e suas toxicidades devem ser analisadas.

2.2.2 Oxidação Catalítica Heterogênea

Ar foi utilizado para oxidar fenol em reatores trifásicos recheados com catalisadores à base de $\text{CuO}/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ por Eftaxias et al. (2001). Total oxidação pode ser alcançada, porém o processo utiliza elevadas pressões e temperaturas, além de haver desativação do catalisador.

2.2.3 Processos oxidativos avançados

O conjunto de processos oxidativos avançados é caracterizado pelo uso do radical hidroxila para promover a oxidação e mineralização de contaminantes orgânicos. Existem várias formas de gerar o radical hidroxila: ozonização, oxidação eletroquímica, reação de Fenton, via fotocatalise, decomposição de peróxido de hidrogênio, fotólise com radiação UV, além da associação de uma ou mais técnicas citadas anteriormente. A eficiência do tratamento em efluentes reais depende de diversos fatores, como a composição da mistura, teor de contaminantes, pH do meio, presença de sólidos dissolvidos e cor, estado de oxidação dos íons, entre outros.

O emprego de TiO_2 disperso como fotocatalisador na degradação de fenol foi mostrada por Araña et al. (2001). O teor de fenol em solução foi reduzido em 90%, porém a carga matéria orgânica foi reduzida em apenas 30% devido à formação de subprodutos. Ainda, verificou-se a ocorrência de desativação do catalisador e a necessidade de procedimentos de reativação.

O uso de TiO_2 também foi investigado por Dimitroula et al. (2012), que doparam o catalisador com platina a fim de melhorar a atividade fotocatalítica. Os autores salientaram a importância da composição do meio na eficiência de processo fotoquímico.

2.2.4 Adsorção

A remoção de fenol por adsorção em carvão ativado proveniente de casca de coco foi estudada por Singh & Balomajumder (2016). Ainda que uma alta remoção de fenol pôde ser alcançada (97%), para concentração inicial de 100 mg/L, ela decaiu para apenas 27% quando a concentração foi aumentada para 1000 mg/L, sendo necessárias 32 h para que o equilíbrio fosse alcançado em condições otimizadas.

A adsorção de fenol em resíduo de biomassa foi mostrada por Gupta & Balomajumder (2015). Remoções de até 90% foram possíveis, utilizando tempo de contato de 18 h. A capacidade máxima de sorção de fenol foi de 200 mg/g.

2.3 Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membranas (PSM) onde membranas poliméricas densas são utilizadas para a separação de misturas líquidas. Estas misturas são colocadas em contato com a camada seletiva de uma membrana densa e, devido à diferença de afinidade da membrana pelos componentes da mistura, diferentes taxas de permeação dos líquidos se desenvolvem. Do outro lado da membrana, assume-se que o líquido vaporiza na superfície da membrana e pode ser recuperado condensando-se o permeado. A primeira menção do termo “pervaporação” foi em 1917 por Kober (1917). Neste artigo, o autor relata suas observações experimentais quanto ao fenômeno de permeação de uma mistura líquida através de uma membrana e sua vaporização no outro lado, bem como as diferentes formas de aumentar a taxa de permeação. Conforme visto na

Figura 1, o processo recebeu pouca atenção até a década de 1980, a partir de quando o número de patentes e estudos científicos cresceu substancialmente. Este crescimento no interesse pela técnica está intimamente relacionado com a crise energética dos anos 1970 e a posterior busca de processos de separação mais eficientes e com menor consumo energético que a destilação (KUJAWSKI, W., 2000).

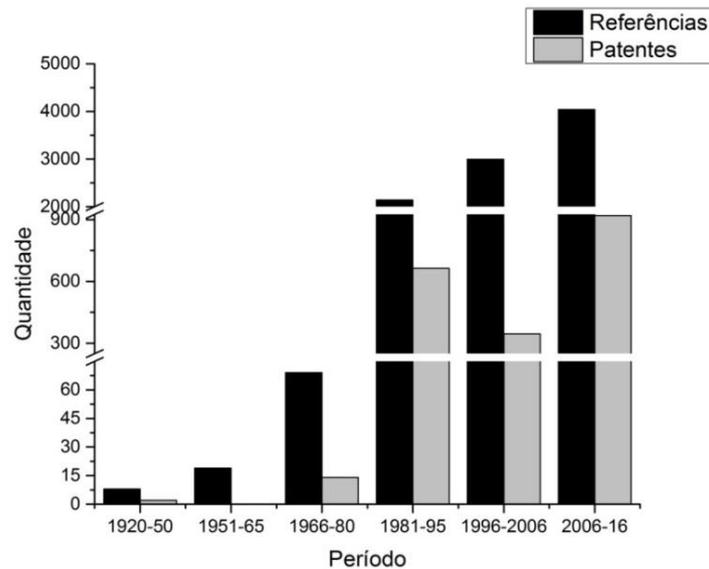


Figura 1 – Evolução da quantidade de patentes e referências científicas sobre o processo de pervaporação no período 1920-2016.

Neste mesmo período, começam a surgir plantas híbridas que utilizam a pervaporação associada com a destilação para desidratação de etanol, devido à maior demanda deste como combustível. Em 1984, foi instalada a primeira planta de desidratação de etanol brasileira, no interior de São Paulo (FERNANDES, 2010).

Este uso pioneiro da pervaporação para a desidratação de álcoois pode ser explicado pela Figura 2, aonde se observa que a pervaporação consegue remoções de água muito mais expressivas que a destilação, principalmente no ponto de azeotropia.



Figura 2 – Comparação da desidratação de etanol com destilação e pervaporação usando membrana hidrofílica de PVA. Adaptado de (KUJAWSKI, W., 2000).

Ainda hoje, a grande maioria das aplicações industriais da pervaporação reside em secagem de solventes. A explicação deste fato se apoia na alta disponibilidade de membranas hidrofílicas, no diminuto tamanho da molécula de água e que em processos de secagem, usualmente baixos teores de precisam serem removidos. Para uso em separação de misturas orgânicas, intervalos largos de concentrações das espécies precisam ser percorridos para levar a concentração até a pureza pretendida.

A eficiência do processo de pervaporação em solução diluídas é explicada pelo mecanismo de transporte que ocorre. Assume-se que existem três processos que ocorrem durante a pervaporação: sorção preferencial na superfície da membrana, difusão através da membrana e dessorção no lado do permeado.

Quando uma membrana polimérica de pervaporação é posta em contato com uma mistura líquida, assume-se que o equilíbrio termodinâmico é atingido na interface da membrana – mistura, de tal forma que se pode expressar a razão entre as concentrações em equilíbrio por um coeficiente de partição:

$$\frac{C_{membrana}}{C_{mistura}} = S \quad (2.1)$$

Assume-se também que o fluxo através da membrana é a etapa limitante, sendo descrito pela primeira lei de Fick (onde N é o fluxo através da membrana, D é coeficiente de difusão através da membrana e x é posição dentro da membrana, medida a partir da superfície)

$$N = -D \frac{dC_{membrana}}{dx} \quad (2.2)$$

Expressando a concentração dentro da membrana em função do coeficiente de partição e integrando a lei de Fick dentro da espessura δ da membrana, tem-se uma relação entre o fluxo, os coeficientes de difusão e partição e as concentrações dos dois lados da membrana:

$$N = \frac{DS}{\delta} (C_{solução} - C_{permeado}) \quad (2.3)$$

A permeabilidade P de um composto é definida como:

$$P = DS \quad (2.4)$$

A fim de comparar diferentes membranas em relação à capacidade de separar solutos, o fator de separação ideal (α_j^i) é definido como a razão entre as permeabilidades das diferentes substâncias frente a uma determinada membrana, podendo ainda ser visto como a associação entre a afinidade da

membrana em relação aos solutos (sorção preferencial, $\alpha_{j_S}^i$) e a tendência de difusão dos solutos no interior da membrana ($\alpha_{j_D}^i$).

$$\alpha_j^i = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} = \alpha_{j_D}^i \alpha_{j_S}^i \quad (2.5)$$

Na prática, o fator de separação é calculado segundo a razão de concentração molar das espécies na solução de alimentação e no permeado:

$$\alpha^{real} = \frac{\left(\frac{C_i}{C_j}\right)_{permeado}}{\left(\frac{C_i}{C_j}\right)_{alimentação}} \quad (2.6)$$

Assim, para o processo de pervaporação ser eficiente, membranas com alta seletividade ao composto a ser permeado e pequenas espessuras devem ser utilizadas. Porém, se a afinidade da membrana for muito elevada ou o composto estiver em alta concentração, ocorre o fenômeno de inchamento da estrutura polimérica, fazendo que a primeira lei de Fick não seja suficiente para modelar a transferência de massa. Nesta situação, diversas teorias podem ser encontradas na literatura para levar em conta tanto as alterações estruturais no polímero, como interações deste com os componentes permeantes e o grau de não idealidade da mistura polímero – componentes.

A eficiência energética do processo reside no fato que os compostos com maior afinidade pela membrana permeiam preferencialmente, diferente do caso da destilação, onde uma quantidade mais elevada de massa deve trocar calor a fim de se obter a separação desejada. Ainda assim, como existe mudança de fase do lado do permeado, deve-se fornecer taxa de calor para compensar o calor de vaporização.

Um fluxograma simplificado do processo de pervaporação típico é mostrado na Figura 3. A bomba de vácuo é introduzida para melhorar a vaporização do permeado e também por diminuir a concentração de espécies na superfície da membrana do lado do permeado.

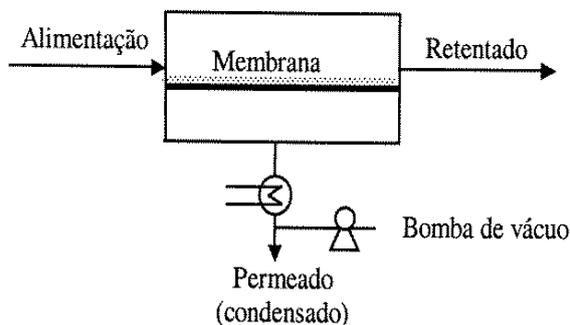


Figura 3 – Modo de operação na pervaporação. Adaptado de (ALVAREZ, 2010).

Além da secagem de solventes, a pervaporação apresenta outras aplicações, tais como a recuperação de aromas, a separação de isômeros, a purificação de medicamentos e a descontaminação de efluentes.

2.4 Tratamento de fenol por pervaporação

O tratamento de soluções aquosas contendo fenol por pervaporação é relatado por diversos autores, como se pode perceber na

Tabela 1, que mostra um histórico das publicações relacionadas ao tema de 1990 a 2016.

Pode-se ver que três principais matrizes poliméricas são preferencialmente utilizadas para separação fenol-água por pervaporação: PEBA, PU e PDMS. Esta preferência é justificada pelos elevados fatores de separação para o fenol que podem ser obtidos (>100), estando estes relacionados com a hidrofobicidade destes materiais, pois esta favorece o transporte de compostos orgânicos.

Pode-se ver também que baixos fluxos mássicos são obtidos, coerente com fluxos obtidos através de membranas densas. Além disto, a baixa pressão de vapor de fenol (<1mmHg) em solução aquosa também contribui para a redução do fluxo mássico de fenol. Assim, temperaturas elevadas (>45°C) são utilizadas para aumentar os fluxos, ainda que ao custo de reduzir a seletividade.

Tabela 1 – Dados disponíveis na literatura sobre pervaporação de misturas fenol-água.

Camada seletiva	Condições de processo	Resultados principais	Referência
PEBA	T: 44 °C δ : 3 – 115 μ m C_0 : 31 – 994 ppm	α = 31- 137 F_{fenol} : 0,001 – 0,0127 kg/hm ²	(BÖDDEKER; BENGTSON; BODE, 1990)
PEBA	T: 20-85 °C δ : 112 μ m C_0 : 31 – 994 ppm	α = 100-200 F_{fenol} : 0,0005 – 0,002 kg/hm ²	(BÖDDEKER <i>et al.</i> , 1993)
PEBA	T: 30-70 °C δ : 100 μ m C_0 : 5% (m/m)	α = 75-100 F_{fenol} : 0,001 – 0,004 kg/hm ²	(KONDO; SATO, 1994)
PVA	T: 30-50 °C C_0 : 5% (m/m)	α = 1-3580 F_{total} : 0,35 – 2,7 kg/hm ²	(RHIM; KIM; LEE, 1996)
PDMS	T: 30-70 °C δ : 100 μ m C_0 : 5%(m/m)	α = 8,6-31,8	(BENNETT <i>et al.</i> , 1997)
PU	T: 60 °C δ : 80,6 -89,1 μ m	α = 26,2 – 33,2 C_{permeado} : 20,9 – 25,2% F_{fenol} :0,115-0,146 kg/hm ²	(HOSHI <i>et al.</i> , 1999)
PDMS	T: 70 °C δ : 25 μ m C_0 : 1%(m/m)	α = 26,2 – 33,2	(LIPNIZKI; FIELD, 1999)
PDMS	T: 70 °C δ : 25 μ m C_0 : 5% (m/m)	α = 28 - 62	(WU <i>et al.</i> , 2001)
PEBA	T: 50 °C C_0 :0,1 -1 %(m/m)	α = 20 - 55	(SFORÇA <i>et al.</i> , 2001)
PU	T: 50 -70 °C C_0 : 3-7%(m/m)	α = 50-110 F_{total} :0,001-0,033 kg/hm ² F_{fenol} :0,003 – 0,025 kg/hm ²	(GUPTA, T.; PRADHAN; ADHIKARI, 2002)
PI	T:27-60 °C C_0 :2-8 %(m/m)	α = 4 -18 F_{fenol} :0,0006 – 0,0021 kg/hm ²	(PRADHAN <i>et al.</i> , 2002)
PU	T: 30 – 60 °C C_0 : 3%(m/m)	α = 100-1100 C_{permeado} : 65-95% F_{total} :0,0027-0,0095 kg/hm ² F_{fenol} :0,0018-0,0065 kg/hm ²	(GUPTA, T.; PRADHAN; ADHIKARI, 2003)

Legenda: T = temperatura utilizada no teste, C_0 = Concentração da solução de alimentação do processo, δ = espessura reportada da camada seletiva, C_{permeado} = Concentração de fenol no permeado, F_{total} = Fluxo total, F_{Fenol} = Fluxo de fenol e α = fator de separação de fenol em relação a água.

Tabela 1(continuação)

PEBA PDMS PDMS/ZEÓLITA	T: 60 °C δ : 8 -80 μ m C ₀ : 0,5-5%(m/m)	α = 2-10 C _{permeado} : 5 – 70 mg/L F _{fenol} :0,0003-0,3 kg/hm ²	(KUJAWSKI, Wojciech; WARSZAWSKI; RATAJCZAK; PORBSKI; <i>et al.</i> , 2004)
PMSP Pectina	T: 40 °C C ₀ : 1 – 4mg/L	α = 3,5-42-4 C _{permeado} : 0,001-60% F _{fenol} :0,003-0,3 kg/hm ²	(MISHIMA; NAKAGAWA, T., 2004)
PSI	T:60 °C C ₀ : 5%(m/m)	α = 18,3-21,7 C _{permeado} : 38,5-41,4% F _{total} :1,24-2,71 kg/hm ² F _{fenol} :0,57-1,15 kg/hm ²	(KREA, 2004)
PUU	T: 30-75 °C C ₀ : 3-7%(m/m)	α = 56-446,8 F _{fenol} : 0,00224 – 0,03395 kg/hm ²	(SINHA <i>et al.</i> , 2006)
PDMS	T: 40-120 °C δ : 200 μ m C ₀ : 200 mg/L	α = 20-30 F _{fenol} : 0,0025-0,07 kg/hm ²	(SAGEHASHI <i>et al.</i> , 2007)
PUU	T: 30 °C δ : 250 μ m C ₀ : 0,1-0,4%(m/m)	α = 550 - 1700 C _{permeado} : 60,1-71,8%	(DAS; BANTHIA; ADHIKARI, 2008)
PS	T: 50 -70 °C C ₀ :5 %(m/m)	α = 11-13,5 C _{permeado} : 0-38%	(ABDEL-RAZIK, 2008)
PEBA	T: 65°C C ₀ : 0,6-1% (m/m)	C _{permeado} : 8,3 – 14,5% (m/m)	(ZHANG, X. <i>et al.</i> , 2014)
PDMS	T: 70 - 80 °C C ₀ : 1600 – 1800 mg/L	C _{permeado} : 400 – 600 mg/L F _{Fenol} : 0,005 -0,09 kg/hm ²	(JIE <i>et al.</i> , 2014)
PEBA	T: 60 -80 °C C ₀ : 50 – 10000 mg/L	α = 5 - 50 C _{permeado} : 1,8 – 33,5% (m/m) F _{Fenol} : 0,01 – 0,12 kg/hm ²	(LI, C. <i>et al.</i> , 2015)
Zeólita	T: 25 - 60 °C C ₀ : 5%(m/m)	α = 13,7 – 15,8 C _{permeado} : 0,36 – 0,41% (m/m) F _{Fenol} : 0,299 – 0,319 kg/hm ²	(ALOMAIR; AL- JUBOURI; HOLMES, 2015)
PEBA/ zeólita ZIF -8	T: 70 °C δ : 50 μ m C ₀ : 0,8%(m/m)	α = 39-53 F _{total} :0,85 – 1,31 kg/hm ² F _{Fenol} : 0,201 – 0,846 kg/hm ²	(DING <i>et al.</i> , 2016)

Legenda: T = temperatura utilizada no teste, C₀ = Concentração da solução de alimentação do processo, δ = espessura reportada da camada seletiva, C_{permeado} = Concentração de fenol no permeado, F_{total} = Fluxo de total, F_{Fenol} = Fluxo de fenol e α = fator de separação de fenol em relação a água.

2.5 Membranas de quitosana

A quitina é um biopolímero abundante, com massa molar entre 10^4 e 10^6 g/mol (LIMA, 2015) na natureza e se encontra na carapaça de vários insetos e exoesqueletos de crustáceos (Tabela 2). Através da desacetilação da quitina é obtida a quitosana, as estruturas químicas da quitina e da quitosana estão apresentadas Figura 4.

Tabela 2 – Teor de quitina presente em organismos. Adaptado de Lima (2015).

Crustáceos	Quitina (% em massa)
<i>Cancer</i> (caranguejo)	72,1 ^(c)
<i>Callinectes</i> (carangueijo azul)	14,0 ^(a)
<i>Pleuroncodes</i> (caranguejo vermelho)	35 ^(b) , 10,4 ^(a) , 1,3-18,0 ^(b)
<i>Crangon</i> (camarão)	5,8 ^(d) , 11,6 ^(d) , 69,1 ^(c)
<i>Macrobranchium rosenbergii</i> (camarão de água doce)	25,3±0,2 ^(e) , 24,4±1,0 ^(f)
<i>Nephrops</i> (lagosta)	69,8 ^(c)
<i>Homarus</i> (lagosta)	60,8 – 77,0 ^(c)
“Krill” (zooplancton de mares frios)	40,2 – 42,0 ^(d)
Insetos	
<i>Bombyx</i> (bicho-da-seda)	44,2 ^(c)
<i>Pieris</i> (borboleta)	64,0 ^(c)
Aranha	38,2 ^(d)
Moluscos	
<i>Conchas de moluscos</i>	6,1
<i>Gládios de lulas</i>	40,0
Fungos	
<i>Aspergillus niger</i>	42,0 ^(g)
<i>Lactarius vellereus</i> (cogumelo)	19,0
<i>Mucor roxxi</i>	44,5

Legenda: (a) massa úmida; (b) massa seca do corpo; (c) fração orgânica da cutícula; (d) massa total seca da cutícula; (e) massa seca do abdômem; (f) massa seca das cascas; (g) massa seca da parede celular.

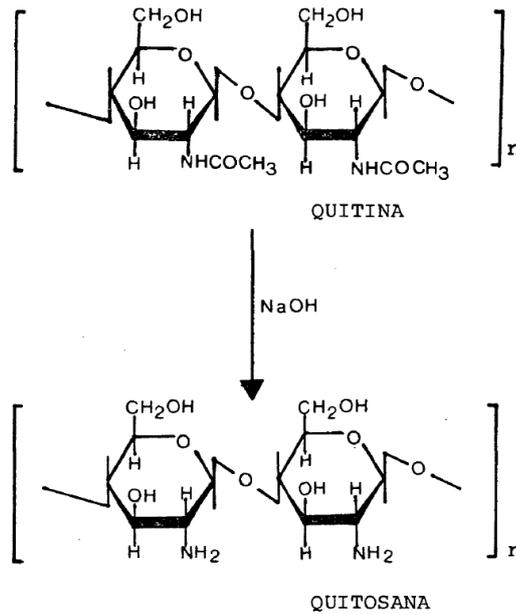


Figura 4 – Estruturas químicas da quitina e da quitosana. Adaptado de Brum (1988).

Com o pKa dos grupo amino ($-NH_2$) entre 6,3 e 7,2, a quitosana se comporta com um base fraca, sendo este valor influenciado pelo grau de desacetilação. Assim, a quitosana é insolúvel em água, solventes orgânicos e em bases, sendo solúvel em soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6 ou soluções diluídas de ácidos inorgânicos. O mecanismo de dissolução se dá pela protonação do grupo amino, para formar um polímero catiônico.

Para evitar a dissolução da quitosana em meios ácidos e permitir que ela possa ser usada numa faixa de pH's mais ampla, uma solução bastante comum é a utilização de agentes reticulantes, que promovem a ligação entre as cadeias, impedindo a dissolução. A reação da quitosana com o glutaraldeído, um agente de reticulação comum, está mostrada na Figura 5.

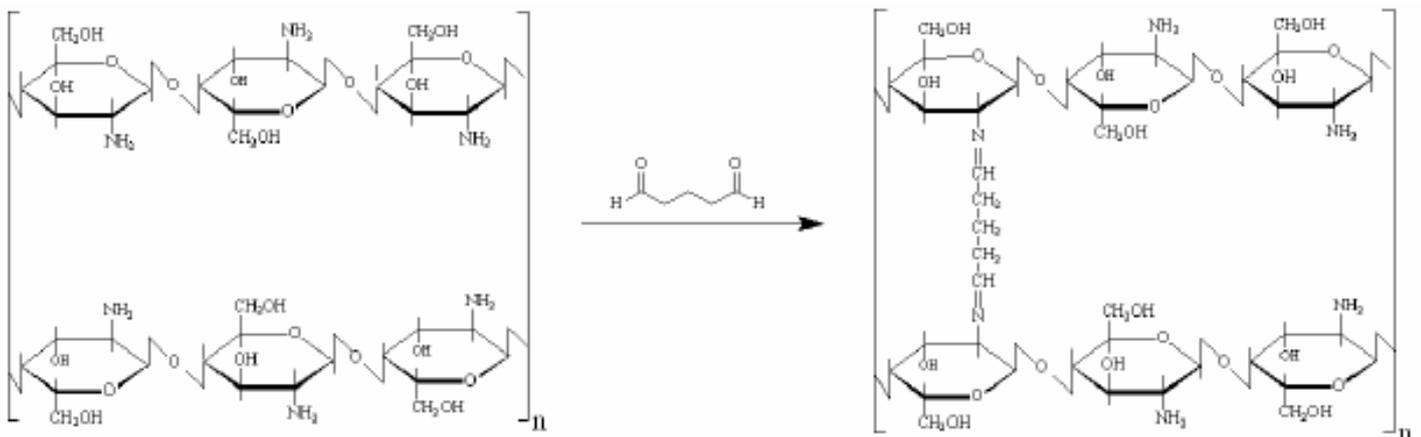


Figura 5 – Processo de reticulação da quitosana utilizando glutaraldeído. Adaptado de Lima (2015)

Membranas de quitosana já foram preparadas e aplicadas em PSM's como micro filtração, nano filtração, osmose inversa e pervaporação.

Na pervaporação, as membranas de quitosana foram utilizadas principalmente na desidratação de etanol, mas não há registros de terem sido utilizados na remoção de orgânicos de efluentes aquosos.

3 Formulação do Problema

De acordo com os dados expostos, o objetivo geral do trabalho foi estudar o uso de membranas densas de quitosana suportadas na pervaporação de fenol aquoso.

As concentrações de fenol (1 e 10 g/L) foram escolhidas de acordo com valores encontrados na literatura para efluentes reais típicos. Os níveis de pH (5 e 10) foram escolhidos por afetarem a dissociação do fenol (0,001 e 50%, respectivamente) e também por apresentarem influencia na estrutura química da membrana.

A temperatura foi fixada em 50°C, a fim de aumentar a pressão de vapor da solução de fenol.

4 Materiais e Métodos

4.1 Reagentes utilizados

Para a realização deste trabalho, todas as soluções foram preparadas usando água destilada e os reagentes, apresentados na Tabela 3, foram usados sem prévia purificação.

Tabela 3 – Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Reagente	Pureza (%)	Fornecedor
Hidróxido de sódio	97,0	FMaia
Carbonato de sódio	99,5	FMaia
Fosfato de potássio monobásico	99,0	FMaia
Fosfato de potássio dinobásico	98,0	FMaia
4 – Amino piridina	98,0	Nuclear
Fenol – PA	PA	Nuclear
Quitosana	99,0	Sigma Aldrich
Hidróxido de amônio	27,0	Synth
Hexacianoferrato(III) de potássio	99,0	Vetec
Ácido acético	99,7	Vetec
Glicerol	99,0	Vetec
Glutaraldeído	25,0	Vetec
Folin-Ciocalteu 2N		Merck

4.2 Preparo das membranas

As membranas suportadas foram preparadas via processo de *casting* de soluções poliméricas diluídas de quitosana, de acordo com a metodologia desenvolvida em outros trabalhos que vêm sendo realizados no laboratório de processos de separação com membranas (LASEM), seguindo as seguintes etapas:

(i) soluções de quitosana 0,5% (m/v) foram preparadas a partir da dissolução do polímero em solução aquosa de ácido acético 1% (v/v) e permaneceram sob agitação por, no mínimo, 12 h. Após a

dissolução, a agitação era desligada, a fim de remover eventuais bolhas. Uma vez que, visualmente, não houvesse mais bolhas, glicerol foi adicionado na proporção 1:10 de glicerol:quitosana, junto com 1% (v/v) de solução de glutaraldeído a 1% (v/v) dissolvido em ácido acético 1% (v/v);

(ii) 26 g da solução polimérica eram depositados em placa de Petri (diâmetro de 15 cm) e o suporte (não-tecido reaproveitado de membranas de osmose inversa, baseado em poliéster) era depositado na superfície da solução. A seguir, as placas eram levadas para a evaporação do solvente a 35 °C, por 24 h, em estufa com circulação de ar;

(iii) após a etapa de secagem, as membranas suportadas eram descoladas da placa e recebiam tratamento químico por imersão em solução alcalina de NaOH 0,05 M por 15 minutos, a fim de neutralizar quaisquer resquícios de ácido, e depois lavadas com água destilada. Ao final, estavam prontas para uso na pervaporação.

4.3 Teste de sorção de fenol nas membranas

O teste de sorção no filme de quitosana pura e no suporte foi realizado a fim de verificar a afinidade pelo fenol. Para este teste, a concentração inicial de fenol e temperatura foram fixadas em 1000 mg/L e 50 °C e variou-se o pH da solução (5 e 10) utilizando soluções diluídas de NaOH.

Pedaços de massa conhecida de suporte e de quitosana foram imersos em 50 mL de solução fenol e deixados repousar por 24 h. Transcorrido este tempo, os pedaços foram removidos e mediu-se a concentração residual de fenol na solução.

A capacidade de sorção foi calculada pela Equação 3.1:

$$S \left(\frac{\text{mg de fenol sorvido}}{\text{grama de material}} \right) = 0,05 * \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{residual}})}{\text{massa do material}} \quad (4.1)$$

4.4 Testes de pervaporação

Na Figura 6 está apresentada esquematicamente a unidade de pervaporação de bancada utilizada nos testes.

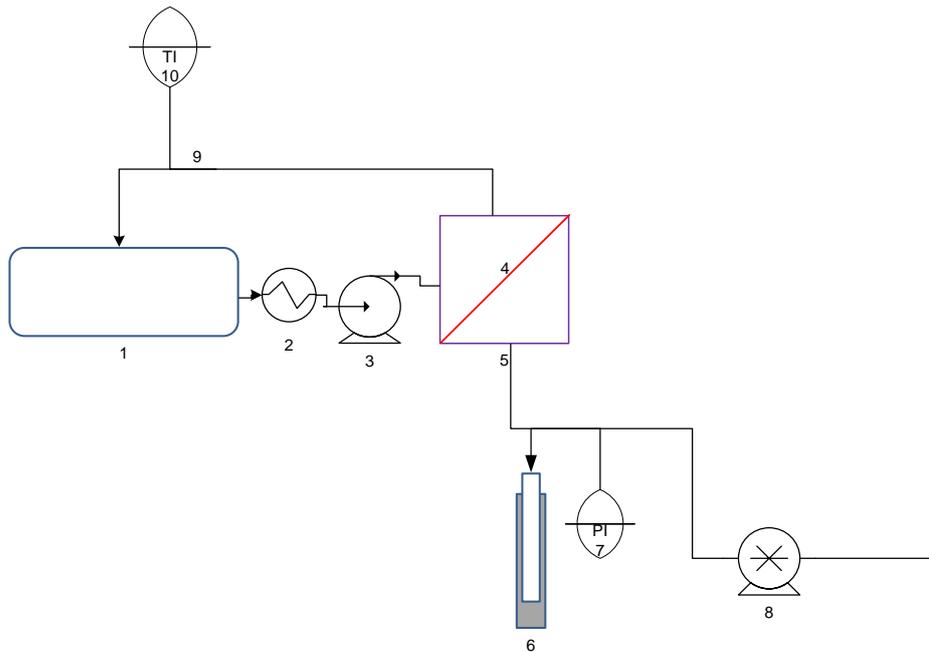


Figura 6 – Representação esquemática da unidade de pervaporação. 1 – Tanque de alimentação; 2 – Aquecedor/agitador magnético; 3 – Bomba centrífuga; 4 – Módulo de pervaporação; 5 – Permeado; 6 – Trap de N₂ líquido; 7 – Vacuômetro; 8 – Bomba de alto vácuo (Edwards E2M5); 9 – Concentrado; 10 – Sensor de temperatura.

Cada experimento de pervaporação teve duração fixada em 3 h, com coleta de amostras do permeado a cada 30 minutos, além de alíquota da solução de alimentação no início do experimento. As amostras eram acondicionadas em tubos Falcon e pesadas em balança semi-analítica. Variou-se em dois níveis as condições de concentração de alimentação de fenol (1 e 10 g/L) e pH (natural e 10), mantendo-se a temperatura em 50°C. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A área da membrana (70cm²) foi calculada através das dimensões da membrana. As espessuras médias do filme de quitosana (35±7 μm) e do suporte (131±28μm) foram determinadas utilizando um micrômetro digital, através da média de cinco medidas nas amostras dos materiais.

4.5 Determinação quantitativa de fenol

O fenol nas amostras de pervaporação foi determinado utilizando o método de Folin-Ciocalteu modificado (BOX, 1983). Este método utiliza o reagente comercial Folin-Ciocalteu, que consiste em uma mistura de complexos metálicos dos ácidos fosfomolibídico e fosfotungstínico com fórmulas moleculares 3H₂O•P₂O₅•13WO₃•5MoO₃•10H₂O e 3H₂O•P₂O₅•14WO₃•4MoO₃•10H₂O, respectivamente, que em meio alcalino oxidam com compostos fenólicos, entre outras substâncias, gerando cromóforos com comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máximo}}$) igual a 750nm (SIGMA-ALDRICH, 1993). Porém, devido à

alta sensibilidade, deve-se trabalhar com soluções com baixas concentrações, para poder operar dentro da faixa de linearidade do método.

O método se desenvolve em duas etapas: inicialmente misturam-se alíquotas da amostra contendo fenol com 0,2 μ L do reagente comercial Folin-Ciocalteu e deixa-se que a reação ocorra por 10 minutos no escuro. Após, adiciona-se 3 mL de solução saturada de carbonato de sódio (170 g/L) para alcalinizar o meio e deixa-se que a reação ocorra por mais uma hora. Finalmente, é feita a leitura em espectrofotômetro de UV-vis em comprimento de onda (λ) igual a 750nm.

Para a construção da curva de calibração, foram utilizadas soluções de fenol com concentração conhecida, variando a concentração de 0 a 15 mg/L. De posse dos valores de absorvância, foi ajustada uma reta de calibração de concentração de fenol (mg/L) vs absorvância.

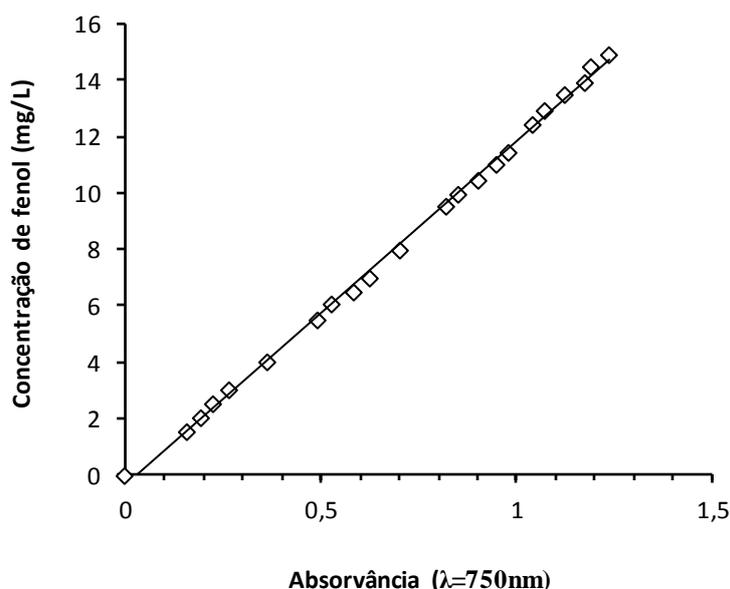


Figura 7 – Curva de calibração para fenol utilizando o método Folin-Ciocalteu. Parâmetros da curva: coeficiente linear igual a -0,3756; coeficiente angular igual a 12,21; coeficiente de determinação igual a 0,9984.

Além do método Foulin-Ciocalteu, foi utilizado também o método 420.1 descrito em (EPA, 1978) para a determinação do teor de fenol das amostras provenientes dos testes de sorção. Esse outro método foi necessário porque no primeiro, a reação ocorre com as espécies redutoras presentes na solução, e o glicerol, utilizado na fabricação das membranas, pode ter desorvido para o meio causando interferência nas análises.

O método 420.1 utiliza a reação de 4-aminopiridina e fenol com $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio alcalinizado com hidróxido de amônio e tamponado com uma mistura $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ ($\text{pH}= 7,9\pm 1$) com a consequente

formação de um meio corado com $\lambda_{\text{máx}}$ igual a 500nm. Este método apresenta menor sensibilidade que o Folin-Ciocalteu, mas não sofre interferência do glicerol.

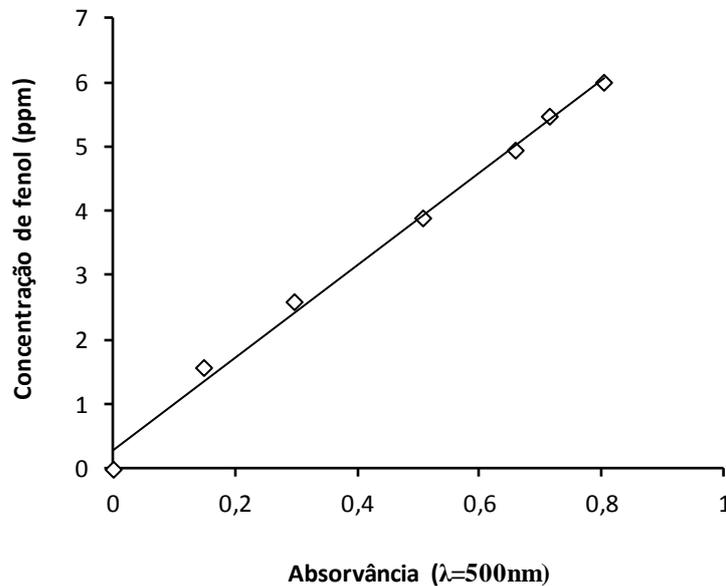


Figura 8 – Curva de calibração para fenol, utilizando o método da 4-aminopiridina. Parâmetros da curva: coeficiente linear igual a 0,2729; coeficiente angular igual a 7,19; coeficiente de determinação igual a 0,9942.

4.6 Determinação dos parâmetros importantes para o processo

4.6.1 Fluxo mássico total e de fenol

O fluxo mássico total foi calculado através da Equação 3.2:

$$\text{Fluxo mássico total} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h} * \text{m}^2} \right) = \frac{\text{massa}_{\text{permeado}}}{\text{Área}_{\text{membrana}} * \text{tempo}_{\text{experimento}}} \quad (4.2)$$

Assumindo solução diluída, a fração mássica de fenol é dada pela Equação 3.3:

$$x_{\text{fenol}} = \frac{[\text{Fenol}]}{[\text{Fenol}] + 10^6} \quad (4.3)$$

sendo [Fenol] a concentração de fenol em mg/L e 10^6 a densidade da água.

O fluxo de fenol através da membrana pode ser determinado através da Equação 3.4:

$$\text{Fluxo fenol} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h} * \text{m}^2} \right) = \text{Fluxo mássico total} * x_{\text{fenol}} \quad (4.4)$$

4.6.2 Fator de separação da membrana

O fator de separação da membrana (α) em relação ao fenol é definido conforme a Equação 3.5:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{x_{fenol}}{1-x_{fenol}}\right)_{Permeado}}{\left(\frac{x_{fenol}}{1-x_{fenol}}\right)_{Alimentação}} \quad (4.5)$$

4.6.3 Grau de dissociação do fenol

O grau de dissociação do fenol foi calculado através da equação:

$$\% \text{ Dissociação} = \frac{10^{pH-pKa+2}}{1+10^{pH-pKa}} \quad (4.6)$$

sendo pKa a constante de dissociação ácida, assumido como sendo constante e igual a 10 para o fenol.

4.6.4 Análise estatística

Para o tratamento estatístico dos resultados, foram feitos testes ANOVA e Tukey, com nível de significância de 0,05., utilizando o *software* OriginPro 9.1.

5 Resultados

Na Figura 9 estão mostrados os resultados do teste de sorção de fenol a 50°C, com concentração inicial de 1 g/L, tanto para filme de quitosana reticulado como para o suporte (não-tecido à base de poliéster). Não foi encontrada diferença significativa entre as capacidades de sorção dos dois materiais. Isto pode ser devido ao grande desvio padrão apresentado, sendo que um número maior de replicatas poderia alterar essa condição.

Ainda assim, a capacidade de sorção calculada para a quitosana pode ser explicada devido à interação ácido-base dos grupos amino (-NH₂) da quitosana com a hidroxila do fenol, que apresenta caráter ácido. Valores semelhantes foram reportados por LI, J. M. *et al.*, (2009), que estudaram a adsorção de fenol em quitosana. Segundo estes autores, a quitosana apresenta capacidade adsorção de até 8,5 mg de fenol/grama de quitosana, quando tratada com aldeído salicílico.

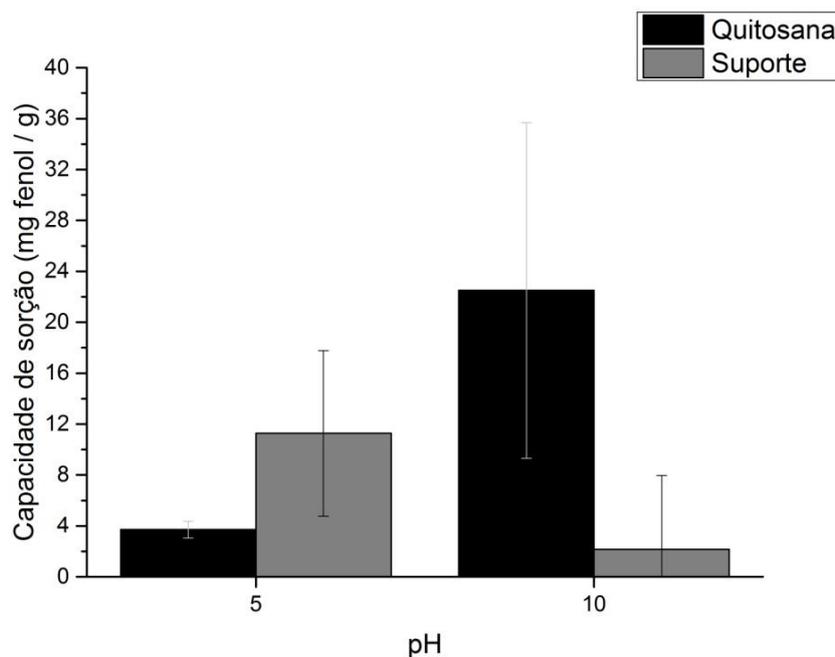


Figura 9 – Capacidade sorção de fenol em função do pH, para o suporte e para a membrana de quitosana, a 50°C.

O perfil transiente das concentrações no lado do permeado é mostrado na Figura 10. Como pode ser observado nesta figura, as concentrações são estáveis durante o tempo do teste de pervaporação, denotando que o equilíbrio de concentrações de ambos os lados da membrana se estabelece rapidamente e que a estrutura da membrana não sofre alterações expressivas.

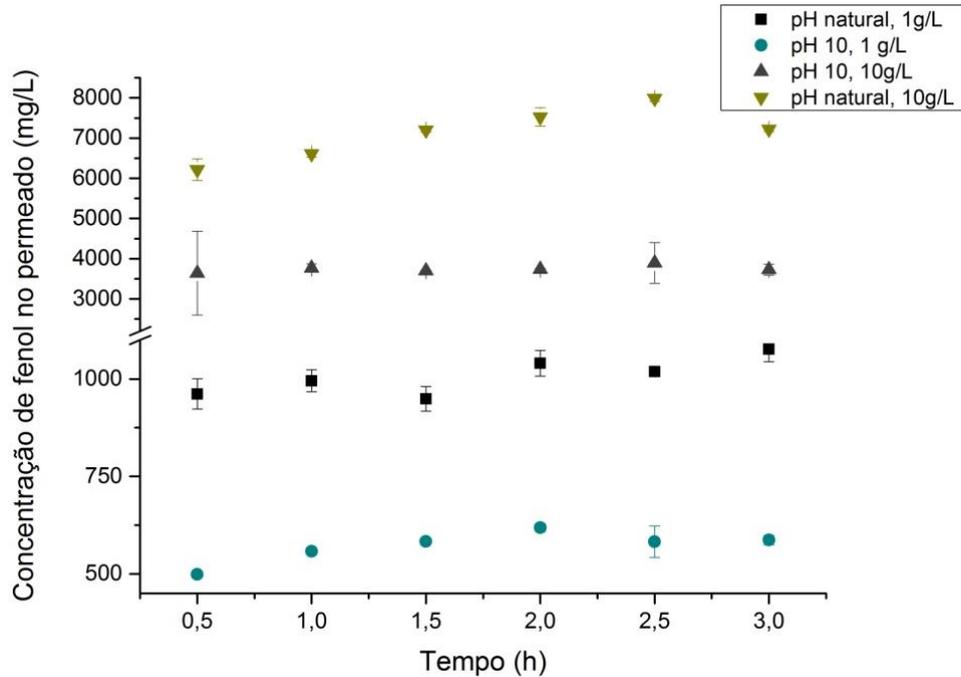


Figura 10 –Concentração de fenol na corrente de permeado em função do tempo nos experimentos de pervaporação com a membrana de quitosana, em diferentes concentrações iniciais de fenol na corrente de alimentação e para diferentes valores de pHs, na temperatura de 50°C

As concentrações médias de fenol no permeado estão mostradas na Figura 11. É importante notar que as razões entre as concentrações de fenol na alimentação, mantendo uma variável fixa e alterando o nível da outra, sugerem que uma há uma proporção direta entre a mudança de nível das variáveis e a concentração de fenol no permeado e que os efeitos do pH e da concentração inicial são independentes. Nas tabelas Tabela 4 e Tabela 5 estão apresentados os resultados a concentração média de fenol para cada condição de concentração de alimentação inicial e de pH utilizados, e uma comparação do efeito da variação das variáveis na concentração de fenol no permeado. Com base nestes resultados observa-se que a variação da concentração de fenol no permeado é mais sensível ao grau de dissociação do que à concentração de fenol na alimentação. A influência do grau de dissociação está de acordo com BÖDDEKER *et al* (1990), que estudaram a influência do pH na concentração de fenol no permeado e no fato de separação. Segundo os autores, existe influência direta do pH da solução de fenol e os valores de concentração no permeado.

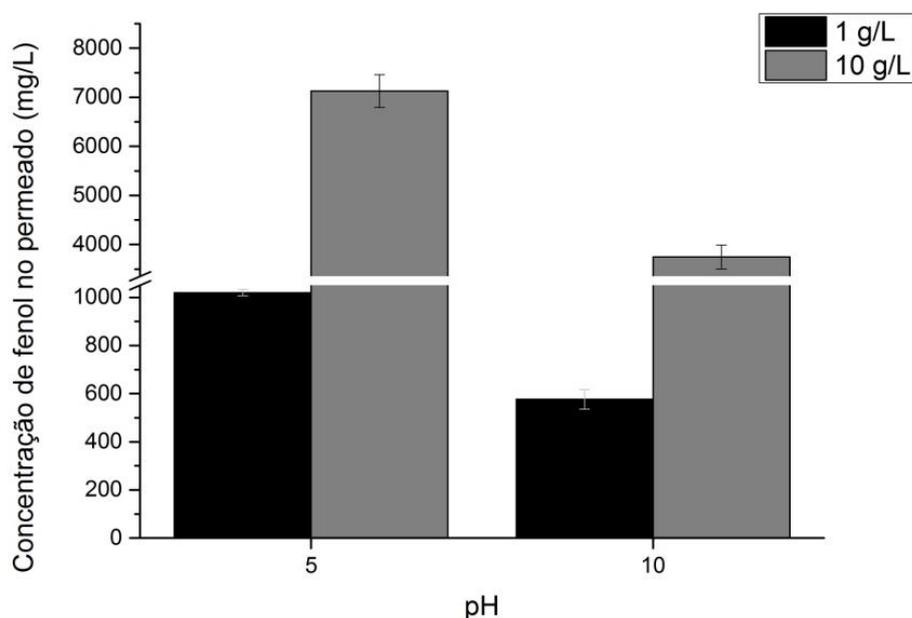


Figura 11 - Concentração média de fenol na corrente de permeado para os experimentos de pervaporação com a membrana de quitosana, em diferentes concentrações iniciais de fenol na corrente de alimentação, na temperatura de 50°C.

Tabela 4 – Concentração média de fenol no permeado para as diferentes condições de concentração e pH utilizadas nos experimentos de pervaporação à 50°C.

pH	Concentração (g/L)	Concentração de fenol no permeado (mg/L)
5	1	1019,5±13,1
10	1	576,6 ± 40,5
10	10	3744,4 ± 243,2
5	10	7127,6 ± 333,9

Tabela 5 – Comparação do efeito da variação da concentração de fenol e do pH na alimentação na concentração de fenol no permeado, considerando o percentual de dissociação do fenol com o pH.

Variável	Nível		Razão teórica	Razão observada
	Inferior	Superior		
% não - dissociação	100%	50%	0,5	0,55 (±0,2)
Fenol na alimentação (g/L)	1	10	10	6,82 (±0,18)

Com relação ao fluxo total, apresentado na Figura 12, não foi encontrada diferença significativa entre as diferentes condições. A ordem de grandeza para o fluxo total é típica para processo de

pervaporação em membranas densas, como pode ser visto pelos dados encontrados na literatura, que se encontram apresentados na Tabela 1 da revisão bibliográfica.

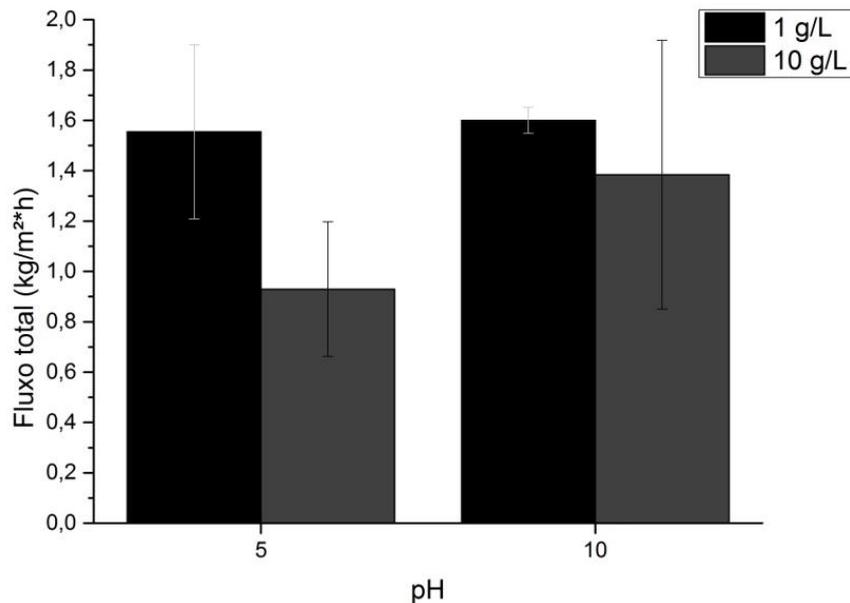


Figura 12 – Fluxo total através da membrana de quitosana suportada para soluções aquosas de fenol em diferentes concentrações e pHs, na temperatura de 50°C.

Houve diferença significativa entre os fluxos de fenol, apresentados na Figura 13, com relação à concentração de fenol na alimentação, mas não em relação ao pH. Este resultado pode ser devido ao efeito principal do pH ser a dissociação do fenol. Uma vez que, membranas densas apresentam alta rejeição a sais (BÖDDEKER; BENGTON; BODE, 1990) e assim, o fenol dissociado não atravessa a membrana. Desta forma, supõe-se que o efeito real do pH é a diminuição da concentração de fenol que interage com a membrana, resultando em uma redução de fluxo através da membrana.

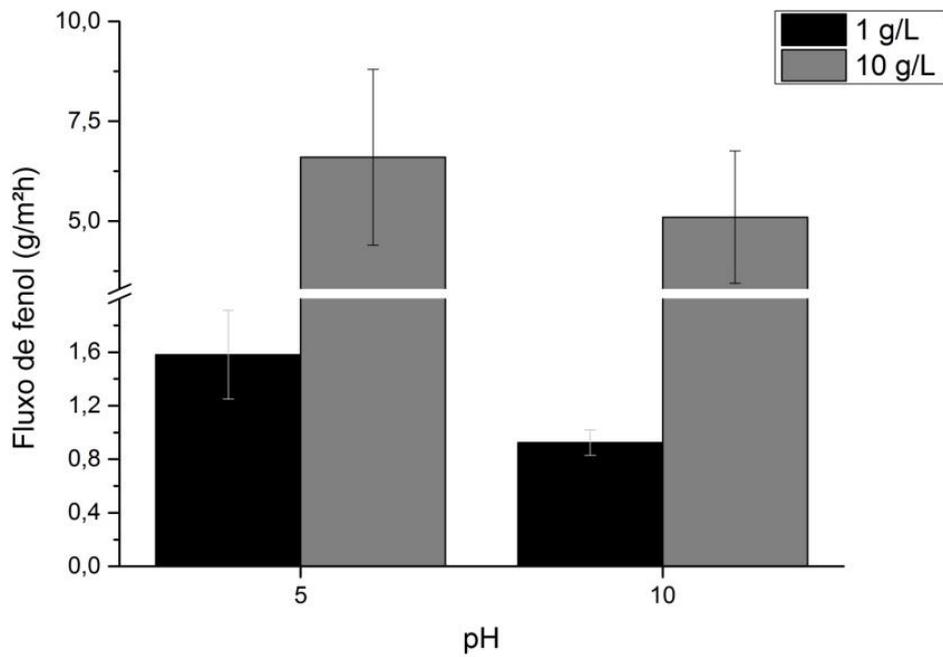


Figura 13 – Fluxo médio de fenol através da membrana de quitosana suportada para soluções aquosas de fenol em diferentes concentrações e pHs, na temperatura de 50°C.

Na Figura 14 estão apresentados os resultados da influência do pH e da concentração de fenol no fator de separação. A partir desses resultados depreende-se que aumento da concentração de fenol e do pH resultam no mesmo efeito, estatisticamente significativo: diminuição do fator de separação da membrana, sendo que a influência do pH é mais acentuada do que a do aumento da concentração de fenol. Também é possível observar que as variáveis atuam de forma independente sobre o fator de separação.

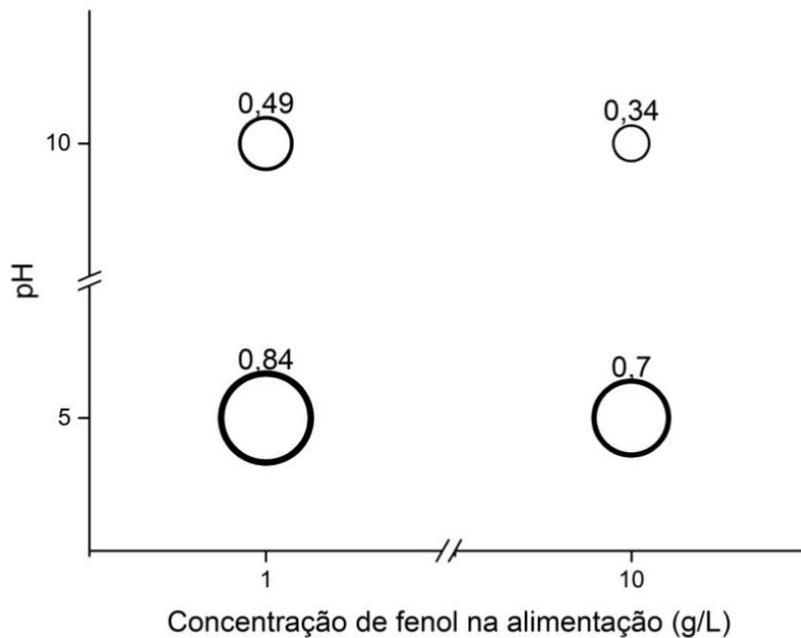


Figura 14 – Fator de separação para a mistura fenol-água calculado para o processo de pervaporação realizado em diferentes concentrações e pHs, à temperatura de 50°C.

Devido aos fatores de separação terem sido inferiores a 1, a membrana de quitosana desenvolvida ainda não apresenta as características desejadas para a separação de fenol nas condições estudadas mais estudos devem ser realizados tanto em relação ao preparo da membrana quanto em relação às condições do processo de pervaporação.

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que apesar dos fatores de separação ficarem aquém do desejado e não se tenha encontrado as condições ótimas para tratar misturas fenol/água, a membrana mostrou boa estabilidade mecânica e química e fluxos adequados para o processo de pervaporação.

Assim, o procedimento adotado para a síntese da membrana foi adequado em gerar uma membrana de pervaporação.

Pelos resultados apresentados, a membrana poderia ser usada na secagem de compostos orgânicos, devido sua afinidade pela água.

Como alternativa para melhorar a processo de separação, sugere-se a modificação da membrana com compostos mais hidrofóbicos, a fim de melhorar a afinidade desta por compostos orgânicos.

7 Referências

ABDEL-RAZIK, H. Synthesis and characterization of diaminomaleonitrile-functionalized polystyrene grafts for application in pervaporation separation. **Chemical papers**, 1 jan. 2008. v. 62, n. 4, p. 404–409.

ALOMAIR, A. A.; AL-JUBOURI, S. M.; HOLMES, S. M. A novel approach to fabricate zeolite membranes for pervaporation processes. **J. mater. chem. a**, 2015. v. 3, n. 18, p. 9799–9806.

ALVAREZ, M. E. T. **Modelagem e simulação do processo de pervaporação na separação de misturas azeotrópicas**. [S.l.]: Unicamp, 2010.

ARAÑA, J. *et al.* High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis catalyst recovery and re-use. **Applied catalysis b: environmental**, 2001. v. 30, n. 1–2, p. 1–10.

BENNETT, M. *et al.* Performance of pdms and organofunctionalised pdms membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams. **Journal of membrane science**, dez. 1997. v. 137, n. 1–2, p. 63–88.

BÖDDEKER, K. W. *et al.* Pervaporation of high boilers using heated membranes. **Desalination**, fev. 1993. v. 90, n. 1–3, p. 249–257.

_____; BENGTON, G.; BODE, E. Pervaporation of low volatility aromatics from water. **Journal of membrane science**, out. 1990. v. 53, n. 1–2, p. 143–158.

BOX, J. D. Investigation of the folin-ciocalteau phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. **Water research**, jan. 1983. v. 17, n. 5, p. 511–525.

BRUM, O. G. DE. **Membranas de quitosana: obtenção e aplicações**. [S.l.]: UFSC, 1988.

CHEN, Y.-M. *et al.* Degradation of phenol and tce using suspended and chitosan-bead immobilized pseudomonas putida. **Journal of hazardous materials**, set. 2007. v. 148, n. 3, p. 660–670.

CONAMA, 2011. **Resolução n° 430**.

DAS, S.; BANTHIA, A. K.; ADHIKARI, B. Porous polyurethane urea membranes for pervaporation separation of phenol and chlorophenols from water. **Chemical engineering journal**, maio. 2008. v. 138,

n. 1–3, p. 215–223.

DIMITROULA, H. *et al.* Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: synthesis, characterization and testing of various tio₂ samples. **Applied catalysis b: environmental**, maio. 2012. v. 117–118, p. 283–291.

DING, C. *et al.* Zif-8 incorporated polyether block amide membrane for phenol permselective pervaporation with high efficiency. **Separation and purification technology**, jun. 2016. v. 166, p. 252–261.

EFTAXIAS, A. *et al.* Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing. **Applied catalysis b: environmental**, set. 2001. v. 33, n. 2, p. 175–190.

EPA 420.1. **Method 420. 1 : phenolics (spectrophotometric , manual 4 - aap with distillation)**. Agency, United States Environmental Protection.

FERNANDES, M. T. C. A. **Membranas isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para desidratação de etanol por pervaporação**. [S.l.]: UFRJ/COPPE, 2010.

GUPTA, A.; BALOMAJUMDER, C. Simultaneous adsorption of cr(vi) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. **Journal of environmental chemical engineering**, 2015. v. 3, n. 2, p. 785–796.

GUPTA, T.; PRADHAN, N. C.; ADHIKARI, B. Synthesis and performance of a novel polyurethaneurea as pervaporation membrane for the selective removal of phenol from industrial waste water. **Bulletin of materials science**, nov. 2002. v. 25, n. 6, p. 533–536.

_____; PRADHAN, N. C.; ADHIKARI, B. Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using htpb-based polyurethaneurea membrane. **Journal of membrane science**, jun. 2003. v. 217, n. 1–2, p. 43–53.

HOSHI, M. *et al.* Separation of aqueous phenol through polyurethane membranes by pervaporation. ii. influence of diisocyanate and diol compounds and crosslinker. **Journal of applied polymer science**, 18 jan. 1999. v. 71, n. 3, p. 439–448.

JIE, Y. *et al.* Pilot scale hollow fiber pervaporation system for phenol recycling from coal to chemical wastewater. **Journal of membrane and separation technology**, 2014. v. 3, p. 44–49.

KOBER, P. A. Pervaporation, perstillation and percrystallization. **Journal of membrane science**, mar. 1917.

KONDO, M.; SATO, H. Treatment of wastewater from phenolic resin process by pervaporation. **Desalination**, set. 1994. v. 98, n. 1–3, p. 147–154.

KREA, M. New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation. **Journal of membrane science**, set. 2004. v. 241, n. 1, p. 55–64.

KUJAWSKI, W. Application of pervaporation and vapor permeation in environmental protection. **Polish journal of environmental studies**, 2000. v. 9, n. 1, p. 13–26.

KUJAWSKI, W.; WARSZAWSKI, A.; RATAJCZAK, W.; PORĘBSKI, T.; *et al.* Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. **Desalination**, mar. 2004. v. 163, n. 1–3, p. 287–296.

_____; _____; _____; PORBSKI, T.; *et al.* Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. **Separation and purification technology**, dez. 2004. v. 40, n. 2, p. 123–132.

LI, C. *et al.* Thermodynamic and mechanistic studies on recovering phenol crystals from dilute aqueous solutions using pervaporation–crystallization coupling (pvcc) system. **Chemical engineering science**, maio. 2015. v. 127, p. 106–114.

LI, J. M. *et al.* Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. **Bioresource technology**, 2009. v. 100, n. 3, p. 1168–1173.

LIMA, C. F. **Potenciais aplicações da quitosana nas áreas de biotecnologia, agroindústria e farmacêutica**. [S.l.]: USP, 2015.

LIPNIZKI, F.; FIELD, R. W. Simulation and process design of pervaporation plate-and-frame modules to recover organic compounds from waste water. **Chemical engineering research and design**, maio. 1999. v. 77, n. 3, p. 231–240.

MARTÍNKOVÁ, L. *et al.* Biodegradation of phenolic compounds by basidiomycota and its phenol oxidases: a review. **Chemosphere**, abr. 2016. v. 149, p. 373–382.

MISHIMA, S.; NAKAGAWA, T. Pervaporation properties of humic acid-added membranes. **Journal of applied polymer science**, 15 out. 2004. v. 94, n. 2, p. 461–468.

MITROVIC, V. V. *et al.* Some pathological effects of sub-acute and acute poisoning of rainbow trout by phenol in hard water. **Water research**, jun. 1968. v. 2, n. 4, p. 249–254.

PRADHAN, N. C. *et al.* Separation of phenol-water mixture by membrane pervaporation using polyimide membranes. **Journal of applied polymer science**, 24 jan. 2002. v. 83, n. 4, p. 822–829.

RHIM, J.-W.; KIM, H.-K.; LEE, K.-H. Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. iv. methanol-water mixtures. **Journal of applied polymer science**, 6 set. 1996. v. 61, n. 10, p. 1767–1771.

SAGEHASHI, M. *et al.* Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass – superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. **Bioresource technology**, jul. 2007. v. 98, n. 10, p. 2018–2026.

SFORÇA, M. L. *et al.* Hybrid membranes based on SiO_2 /polyether- b -polyamide: morphology and applications. **Journal of applied polymer science**, 3 out. 2001. v. 82, n. 1, p. 178–185.

SIGMA-ALDRICH. **Folin-ciocalteu's phenol reagent. Product information.**

SINGH, N.; BALOMAJUMDER, C. Simultaneous removal of phenol and cyanide from aqueous solution by adsorption onto surface modified activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of water process engineering**, fev. 2016. v. 9, p. 233–245.

SINHA, B. *et al.* Separation of phenol from aqueous solution by membrane pervaporation using modified polyurethaneurea membranes. **Journal of applied polymer science**, 5 ago. 2006. v. 101, n. 3, p. 1857–1865.

WU, P. *et al.* A fundamental study of organofunctionalised pdms membranes for the pervaporative recovery of phenolic compounds from aqueous streams. **Journal of membrane science**, set. 2001. v. 190, n. 2, p. 147–157.

ZHANG, X. *et al.* Recovering phenol as high purity crystals from dilute aqueous solutions by pervaporation. **Chemical engineering science**, abr. 2014. v. 108, p. 183–187.