

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS À BASE DE QUITOSANA PARA
PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO

WENDEL PAULO SILVESTRE

PORTO ALEGRE

2022

WENDEL PAULO SILVESTRE

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS À BASE DE QUITOSANA PARA
PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos.

Orientação: Prof.^a Dra. Isabel Cristina Tessaro

Coorientação: Prof.^a Dra. Camila Baldasso

PORTO ALEGRE

2022

WENDEL PAULO SILVESTRE

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS À BASE DE QUITOSANA PARA
PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de doutor em Engenharia Química e aprovado em sua forma final pelos orientadores e banca examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Dra. Isabel Cristina Tessaro (Orientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof.^a Dra. Camila Baldasso (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Aprovado em: 13/04/2022

Banca Examinadora:

Dra. Júlia Frick Pavoni
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof. Dr. Vandrê Barbosa Brião
Universidade de Passo Fundo – UPF

Prof. Dr. Eduardo Cassel
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS

AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras, Dra. Isabel Cristina Tessaro e Dra. Camila Baldasso por todo o incentivo, conhecimento, autonomia, conselhos e, principalmente, pela confiança em mim depositada no desenvolvimento deste estudo.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e à Universidade de Caxias do Sul pela disponibilização da infraestrutura, insumos, recursos e equipamentos.

Ao corpo técnico de ambas as instituições e, em especial, às Ma. Jocelei Duarte e Dra. Sabrina Carra pelo auxílio na realização dos experimentos e interpretação dos dados.

Ao Curso de Agronomia e à Área do Conhecimento de Ciências da Vida da Universidade de Caxias do Sul por disponibilizar a infraestrutura para realização dos ensaios e por viabilizar a realização deste estudo.

E, por fim, agradecer a todos que contribuíram para a concretização deste trabalho, tanto direta quanto indiretamente.

“Scientia potentia est.”¹
(Thomas Hobbes, 1668)

¹ - Em latim: “*Conhecimento é poder.*”

RESUMO

A pervaporação é um processo de separação por membranas, ainda visto como emergente a nível industrial, com grande potencial para ser utilizado como alternativa aos métodos clássicos de separação (destilação, extração líquido-líquido, entre outros). Devido às condições operacionais deste processo, a pervaporação pode ser vista como uma alternativa na obtenção e separação de compostos termolábeis e produtos naturais, como metabólitos ativos. A quitosana, um biopolímero cuja gama de aplicações abrange desde o emprego industrial até aplicações médicas, já é amplamente empregada na produção de filmes e membranas, utilizadas em embalagens ativas e em processos de separação, como ultra e nanofiltração, osmose inversa e pervaporação hidrofílica. No entanto, não há dados na literatura do emprego da pervaporação organofílica direcionada na separação de produtos naturais, como componentes de óleo essencial. O presente trabalho visou produzir membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído para emprego em pervaporação hidrofílica e pervaporação organofílica direcionada. Produziu-se membranas em duas etapas. Primeiramente, produziu-se dois tipos de membranas: uma membrana simples, de quitosana, e outra composta, cuja camada de suporte foi uma folha de poli(etileno) tereftalato (PET) mais a camada ativa de quitosana. Em uma segunda etapa, produziu-se membranas de matriz mista de quitosana, com a adição dos *fillers* inorgânicos carbonato de cálcio, caulinita, grafeno e óxido de grafeno, separadamente, na concentração de 1 % m/m. Todas as membranas foram produzidas por *casting*, seguido de secagem em estufa. Avaliou-se as propriedades físico-químicas, espectrais (FTIR) e térmicas (TGA/DTG) das membranas, bem como o ângulo de contato e o grau de inchamento das mesmas em água, etanol, linalol e mircenol. Avaliou-se a microestrutura das membranas por microscopia eletrônica de varredura. O desempenho das membranas foi avaliado em experimentos de pervaporação organofílica direcionada e pervaporação hidrofílica. As membranas com e sem suporte apresentaram comportamento físico-químico e microestrutura semelhantes, sendo possível notar que a interação entre a camada de suporte e a camada ativa na membrana composta foi de origem física, não sendo evidenciado a ocorrência de reação química entre as camadas. A utilização da camada de PET promoveu uma melhora das propriedades mecânicas da membrana composta. No entanto, observou-se que a espessura da camada ativa de quitosana na membrana composta foi cerca de 43 % maior do que na membrana pura. Com relação ao desempenho na pervaporação hidrofílica, a presença da camada de suporte reduziu o fluxo transmembrana, mas incrementou a seletividade, sendo que o *Pervaporation Separation Index* (PSI) para os dois tipos de membranas foi semelhante. Para as membranas de matriz mista, a presença dos *fillers* teve influência sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas das mesmas. Com relação à pervaporação hidrofílica, a adição de carbonato de cálcio e caulinita promoveu maior desempenho na separação, ao passo que a adição de grafeno reduziu o fluxo transmembrana. A adição de óxido de grafeno aumentou o fluxo e permeabilidade do etanol, diferente dos demais *fillers*, que não tiveram efeito sobre este parâmetro. Devido a isso, a membrana de matriz mista contendo óxido de grafeno apresentou os menores PSI e seletividade. Nenhuma das membranas produzidas apresentou a formação de permeado mensurável na pervaporação organofílica devido à alta pressão absoluta da corrente permeado, sendo necessário que condições de processo adequadas sejam testadas para verificar o desempenho das membranas neste tipo de separação.

Palavras-chave: Biopolímero. Camada de suporte. Membranas de matriz mista. Processos de separação por membranas. Reticulação.

ABSTRACT

Pervaporation is a membrane separation process, still seen as emerging at the industrial level, with great potential to be used as an alternative to classical separation methods (distillation, liquid-liquid extraction, among others). Due to the operational conditions of this process, pervaporation can be seen as an alternative in obtaining and separating thermolabile compounds and natural products, such as active metabolites. Chitosan, a biopolymer whose range of applications ranges from industrial to medical applications, is already widely used in the production of films and membranes, used in active packaging and separation processes, such as ultra and nanofiltration, reverse osmosis, and hydrophilic pervaporation. However, there are no data in the literature on the use of directed organophilic pervaporation in the separation of natural products, such as essential oil components. The present work aimed to produce chitosan membranes crosslinked with glutaraldehyde for use in hydrophilic and directed organophilic pervaporation. Membranes were produced in two stages. First, two types of membranes were produced: a simple membrane, composed of chitosan, and a composite one, whose support layer was a sheet of poly(ethylene) terephthalate (PET) plus the active layer of chitosan. In a second step, chitosan mixed matrix membranes were produced, with the addition of calcium carbonate, kaolinite, graphene, and graphene oxide fillers, separately, at a concentration of 1 % m/m. All membranes were produced by casting, followed by drying in an oven. The physicochemical, spectral (FTIR), and thermal (TGA/DTG) properties of the membranes were evaluated, as well as the contact angle and the degree of swelling of the membranes in water, ethanol, linalool, and myrcene. The microstructure of the membranes was evaluated by scanning electron microscopy. The performance of membranes was evaluated in directed organophilic pervaporation and hydrophilic pervaporation experiments. The membranes with and without support showed similar physicochemical behavior and microstructure, and it is possible to note that the interaction between the support layer and the active layer in the composite membrane was of physical origin, with no evidence of the occurrence of a chemical reaction between the layers. The use of the PET layer improved the mechanical properties of the composite membrane. However, it was observed that the thickness of the active layer of chitosan in the composite membrane was about 43 % greater than in the pure membrane. Regarding the performance in hydrophilic pervaporation, the presence of the support layer reduced the transmembrane flux but increased the selectivity, and the Pervaporation Separation Index (PSI) for both types of membranes was similar. For mixed matrix membranes, the presence of fillers influenced their mechanical and physicochemical properties. Regarding the hydrophilic pervaporation, the addition of calcium carbonate and kaolinite promoted greater separation performance, while the addition of graphene reduced the transmembrane flux. The addition of graphene oxide increased the ethanol flux, unlike other fillers, which did not affect this parameter. Because of this, the mixed matrix membrane containing graphene oxide had the lowest PSI and selectivity. None of the produced membranes presented the formation of permeate in the organophilic pervaporation due to the high absolute pressure of the permeate current, being necessary that stricter process conditions are tested to verify the real performance of the membranes for this type of separation.

Keywords: Biopolymer. Crosslinking. Mixed matrix membranes. Membrane separation processes. Support layer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado de um processo de pervaporação.....	20
Figura 2 - Tipos de pervaporação em função da substância alvo.....	20
Figura 3 - Fluxograma simplificado da produção de membranas pelo método de espalhamento e evaporação.	24
Figura 4 - Esquema simplificado da produção de membranas pelo método de inversão de fases com imersão da solução polimérica em banho de coagulação.	25
Figura 5 - Esquema simplificado da produção de membranas pelo método de polimerização interfacial.	25
Figura 6 - Esquema do modelo de sorção-difusão e distribuição do perfil de concentração ao longo da membrana.....	27
Figura 7 - Esquema de membrana de matriz mista e forma de distribuição dos <i>fillers</i>	28
Figura 14 – Estrutura química da quitina (A) e da quitosana (B).....	37
Figura 9 – Leque de aplicações e usos potenciais da quitosana por área de estudo.	39
Figura 10 - Fluxograma da metodologia contendo as etapas desenvolvidas neste trabalho.	45
Figura 11 - Fluxograma simplificado do processo de produção das membranas.....	48
Figura 12 - Esquema simplificado do sistema de pervaporação empregado nos testes.	52
Figura 13 - Curva de titulação para determinação do grau de desacetilação da quitosana reagente (a); detalhe da curva onde ocorre a neutralização dos grupos amino da quitosana (b).	56
Figura 14 - Regressão dos dados de viscosidade específica reduzida (◆; $R^2 = 0,9816$) e inerente (●; $R^2 = 0,9745$) para o sistema quitosana/ácido acético 0,20 M/acetato de sódio 0,15 M a $25 \pm 0,05$ °C.	57
Figura 15 - Dados de viscosidade específica reduzida (a) e viscosidade inerente (b) para o sistema quitosana /ácido acético 0,20 M/acetato de sódio 0,15 M (▲; $R^2 = 0,9845$ – viscosidade específica reduzida e $R^2 = 0,9816$ – viscosidade inerente) e para o sistema quitosana/ácido acético 1 % v/v (◆; $R^2 = 0,9488$ – viscosidade específica reduzida e $R^2 = 0,9642$ – viscosidade inerente).	58

Figura 16 - Gráfico de TGA (linha tracejada) e DTG (linha sólida) para a quitosana reagente (a), o suporte (b), a membrana de quitosana (c) e a membrana de quitosana suportada (d).	60
Figura 17 - Gráfico de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do suporte de PET.	63
Figura 18 - Curvas de TGA e DTG dos <i>fillers</i> isolados (a) e das membranas de matriz mista (b-e).....	64
Figura 19 - Espectros de absorção no infravermelho da quitosana (QR), do suporte (PS), da membrana não-suportada (M) e da membrana suportada (MS).	69
Figura 20 - Reação de reticulação entre o glutaraldeído e a quitosana, com a formação de uma imina após a cura da membrana.	69
Figura 21 - Espectros de infravermelho (FTIR) dos <i>fillers</i> e das membranas de matriz mista. (a): carbonato de cálcio, (b): caulinita, (c): grafeno, (d): óxido de grafeno.....	71
Figura 22 - Imagens de MEV da superfície do suporte, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c) e 2.000x (d). Voltagem de aceleração de 10 kV.....	92
Figura 23 – Imagens da seção transversal do suporte com ampliação de 500x, obtida por corte (a) e por fratura criogênica (b) e detalhe das fibras após secção por fratura criogênica (c), com ampliação de 2.000x. Voltagem de aceleração de 10 kV.	93
Figura 24 - Espectrograma obtido por espectroscopia de energia dispersiva para o suporte.	94
Figura 25 – Imagens de MEV da face superior (em contato com o ar) para a membrana de quitosana não-suportada, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d) e 5.000x (e). Voltagem de aceleração de 5 kV.....	95
Figura 26 – Imagens de MEV da face superior (em contato com a camada de teflon) para a membrana de quitosana pura, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d) e 5.000x (e). Voltagem de aceleração de 5 kV.	95
Figura 27 – Imagens de MEV da seção transversal da membrana de quitosana não-suportada, nas ampliações de 1.000x (a), 2.000x (b), 5.000x (c) e 10.000x (d). Voltagem de aceleração de 5 kV.....	96
Figura 28 – Imagens de MEV da superfície da camada ativa (quitosana) da membrana suportada, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d) e 5.000x (e). Voltagem de aceleração de 5 kV.	97

<p>Figura 29 – Imagens de MEV da superfície da camada de suporte (PET) da membrana suportada, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d) e 5.000x (e). Voltagem de aceleração de 10 kV.</p>	98
<p>Figura 30 – Imagens de MEV da seção transversal da membrana suportada, com ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c) e 2.000x (d). Voltagem de aceleração de 10 kV.</p>	99
<p>Figura 31 – Imagens de microscopia óptica com luz transmitida obtidas com aumento de 200x para a membrana sem <i>filler</i> (A) e com a adição de 1 % m/m dos <i>fillers</i> carbonato de cálcio (B), caulinita (C), grafeno (D) e óxido de grafeno (E). A barra representa 100 µm. ..</p>	100
<p>Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das faces superior (S), inferior (I) e seção transversal (ST) das membranas contendo 1 % m/m de carbonato de cálcio como <i>filler</i> (MCC). Voltagem de aceleração de 5 kV.</p>	102
<p>Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das faces superior (S), inferior (I) e seção transversal (ST) das membranas contendo 1 % m/m de caulinita como <i>filler</i> (MCC). Voltagem de aceleração de 5 kV.</p>	103
<p>Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das faces superior (S), inferior (I) e seção transversal (ST) das membranas contendo 1 % m/m de grafeno como <i>filler</i> (MG). Voltagem de aceleração de 5 kV.</p>	104
<p>Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das faces superior (S), inferior (I) e seção transversal (ST) das membranas contendo 1 % m/m de óxido de grafeno como <i>filler</i> (MGO). Voltagem de aceleração de 5 kV.</p>	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos de pervaporação hidrofílica utilizando membranas de quitosana. .	41
Tabela 2 - Estudos de pervaporação organofílica direcionada utilizando membranas de quitosana.....	42
Tabela 3 - Propriedades mecânicas do suporte (PS) e das membranas suportada (MS) e não suportada (M).....	73
Tabela 4 - Ângulo de contato ($^{\circ}$) das membranas suportada (MS), não-suportada (M) e do suporte (PS) com água destilada, diiodometano, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno (CV = 5,93 %).	76
Tabela 5 - Energia superficial (σ) e componentes dispersivo (σ^D) e polar (σ^P) para as membranas suportada (MS) e não suportada (M) e o suporte (PS), determinado pelo método de Fowkes.....	78
Tabela 6 - Grau de inchamento mássico e transversal (espessura) das membranas suportada (MS) e não-suportada (MS) após 24 h em contato com água destilada, etanol 96 % v/v, linalol P.A. e mirceno P.A.....	79
Tabela 7 - Propriedades mecânicas das membranas de matriz mista, preparadas com a adição de 1% m/m de <i>filler</i> em relação à massa de quitosana e a membrana sem a adição de <i>filler</i>	82
Tabela 8 - Ângulo de contato ($^{\circ}$) entre as membranas de matriz mista e água, diiodometano, etanol 96% v/v, linalol e mirceno.....	85
Tabela 9 - Energia superficial (σ) e componentes dispersivo (σ^D) e polar (σ^P) para as membranas de matriz mista, determinados pelo método de Fowkes.	87
Tabela 10 - Grau de inchamento mássico (%) das membranas de matriz mista imersas em água, diiodometano, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno por 24 h à temperatura ambiente (20 ± 2 $^{\circ}$ C).....	88
Tabela 11 - Grau de inchamento volumétrico (porcentagem em relação à espessura) das membranas de matriz mista imersas em água, diiodometano, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno por 24 h.....	90
Tabela 12 – Resultados dos testes de pervaporação hidrofílica para a membrana não suportada e a membrana suportada para uma solução água/etanol (30/70 % m/m) a 40 $^{\circ}$ C..	109
Tabela 13 – Resultados dos testes de pervaporação hidrofílica para as membranas de matriz mista e a membrana sem <i>filler</i> utilizando uma solução água/etanol (30/70 % m/m) a 40 $^{\circ}$ C.....	114

Tabela A-14 – Compilação dos parâmetros físico-químicos, termodinâmicos e moleculares das substâncias limoneno, linalol, água e etanol, usados como base para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida.....	154
Tabela A-15 - Coeficientes de atividade (γ) para a mistura de água e etanol a 40 °C (313 K) em diferentes frações molares, calculado por simulação computacional utilizando o software PRO II (Aveva, Reino Unido).	155
Tabela A-16 - Coeficientes de atividade (γ) para a mistura de limoneno e linalol a 40 °C (313 K) em diferentes frações molares, calculado por simulação computacional utilizando o software PRO II (Aveva, Reino Unido).	156

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Polímeros empregados na fabricação de membranas de pervaporação e a indicação de uso.....	23
--	----

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	OBJETIVO GERAL	18
1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1.	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	19
2.1.1.	Pervaporação	19
2.1.2.	Membranas de pervaporação	21
2.1.3.	Técnicas de produção de membranas de pervaporação	23
2.1.3.1.	Inversão de fases – espalhamento e evaporação	24
2.1.3.2.	Inversão de fases – imersão em banho de coagulação	24
2.1.3.3.	Membranas compostas – Polimerização interfacial	25
2.1.3.4.	Outros métodos de produção.....	25
2.1.4.	Mecanismos de transporte através de membranas de pervaporação	26
2.1.4.1.	Mecanismo de sorção-difusão.....	26
2.1.4.2.	Mecanismo de transporte facilitado	28
2.1.5.	Membranas de matriz mista	29
2.1.6.	<i>Fillers</i> empregados em membranas de matriz mista para pervaporação	30
2.1.7.	Parâmetros de desempenho do processo de pervaporação.....	33
2.2.	QUITOSANA	37
2.2.1.	Membranas de quitosana para pervaporação	39
2.2.2.	Aplicações de membranas de quitosana em pervaporação	41
2.3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	44
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1.	GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA.....	45
3.2.	DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA	46
3.3.	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS	47
3.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E MEMBRANAS	49
3.4.1.	Análise termogravimétrica (TGA)	49
3.4.2.	Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	49
3.4.3.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	50

3.4.4.	Determinação da viscosidade da solução filmogênica.....	50
3.4.5.	Determinação da espessura das membranas	50
3.4.6.	Determinação das propriedades mecânicas.....	50
3.4.7.	Teste de ângulo de contato e determinação da energia superficial	50
3.4.8.	Teste de inchamento.....	51
3.4.9.	Microscopia óptica com luz transmitida	51
3.4.10.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
3.5.	TESTES DE PERVAPORAÇÃO.....	52
3.6.	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	53
3.7.	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1.	GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA.....	55
4.2.	MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA DA QUITOSANA.....	57
4.3.	PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS SUPOSTADA E NÃO-SUPOSTADA	59
4.3.1.	Propriedades térmicas e espectrais.....	59
4.3.1.1.	Propriedades térmicas (TGA/DTG).....	59
4.3.1.2.	Estrutura química	68
4.3.2.	Membranas com e sem o suporte à base de PET	73
4.3.2.1.	Propriedades mecânicas e espessura	73
4.3.2.2.	Ângulo de contato	76
4.3.2.3.	Grau de inchamento	79
4.3.3.	Membranas de matriz mista	81
4.3.3.1.	Propriedades mecânicas	81
4.3.3.2.	Ângulo de contato	85
4.3.3.3.	Grau de inchamento	88
4.4.	MICROSCOPIA DAS MEMBRANAS E DO SUPORTE	92
4.4.1.	Suporte	92
4.4.2.	Membrana não suportada	94
4.4.3.	Membrana suportada.....	97
4.5.	MICROSCOPIA DAS MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA	100

4.5.1. Microscopia óptica com luz transmitida	100
4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura	101
4.5.2.1. Membrana de matriz mista com carbonato de cálcio.....	101
4.5.2.2. Membrana de matriz mista com caulinita	103
4.5.2.3. Membrana de matriz mista com grafeno.....	104
4.5.2.4. Membrana de matriz mista com óxido de grafeno.....	105
4.6. TESTES DE PERVAPORAÇÃO.....	106
4.6.1. Desempenho das membranas suportada e não-suportada.....	107
4.6.1.1. Pervaporação organofílica direcionada	107
4.6.1.2. Pervaporação hidrofílica	108
4.6.2. Desempenho das membranas de matriz mista	112
4.6.2.1. Pervaporação organofílica direcionada	112
4.6.2.2. Pervaporação hidrofílica	113
5. CONCLUSÕES	120
REFERÊNCIAS	122
APÊNDICE A – PARÂMETROS DE ENTRADA E RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	154

1. INTRODUÇÃO

A pervaporação, atualmente um processo emergente e com aplicação limitada na indústria, apresenta um potencial ainda inexplorado para a separação de componentes de diversos tipos de misturas, especialmente moléculas termolábeis e produtos naturais, em função das condições operacionais deste tipo de separação. Considerando que os processos de separação clássicos, como a extração líquido-líquido, sólido líquido e a destilação utilizam parâmetros operacionais que prejudicam a qualidade destas substâncias, como na destilação, que emprega o aumento de temperatura, ou na extração líquido-líquido, que pode contaminar o material com o solvente de extração, a pervaporação emprega temperaturas mais baixas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e não utiliza solventes. Aliado a isso, a utilização de uma membrana que induza a uma separação razoável dos diversos componentes pode levar a um processo com menor dispêndio de energia e maior eficiência. Desta forma, a pervaporação pode ser vislumbrada como uma alternativa econômica e competitiva para o fracionamento e purificação de produtos naturais, misturas termolábeis e seus componentes.

A quitosana é um biopolímero cujo emprego em diversas áreas de estudo a torna uma alternativa muito interessante aos polímeros sintéticos atualmente empregados. A presença de grupamentos amino em sua estrutura deixa a molécula bastante polar, o que facilita a interação com compostos fortemente polares, como a água. No entanto, também permite a interação com substâncias menos polares, como moléculas orgânicas oxigenadas e/ou nitrogenadas, que apresentam dipolos em sua estrutura em função da presença de heteroátomos ou grupamentos polares. Dentre as diversas aplicações propostas da quitosana, pode-se citar o emprego em medicina, sendo utilizada na produção de bandagens e na cobertura de ferimentos, na indústria de embalagens, principalmente visando embalagens biodegradáveis, na produção de filmes para embalagens de alimentos e como componente de embalagens ativas, além do emprego na produção de membranas, sejam de pervaporação, osmose inversa, filtração, entre outras.

Outro tópico em rápida expansão na área de tecnologia de membranas é o desenvolvimento e aplicação de membranas de matriz mista, em que a presença do *filler* interfere nas propriedades físico-químicas e padrão de separação das mesmas. As membranas de matriz mista são propostas como alternativa às membranas sem *filler*, visando melhorar o desempenho do processo de pervaporação pela modulação dos parâmetros de pervaporação da membrana com a adição do *filler*. Diversos tipos de *fillers* estão descritos na literatura, que variam entre sais inorgânicos, argilas, grafeno e seus derivados a até moléculas orgânicas.

Desta forma, buscando aliar as propriedades da quitosana e do processo de pervaporação, visou-se com este trabalho produzir membranas de pervaporação baseadas em quitosana e testar seu desempenho em processos de pervaporação hidrofílica e organofílica direcionada.

1.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver membranas à base de quitosana reticuladas com glutaraldeído para processos de pervaporação.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir membranas densas baseadas em quitosana, com e sem suporte de polietileno tereftalato (PET), e reticuladas com glutaraldeído para emprego em pervaporação.

Produzir membranas de matriz mista baseadas em quitosana, utilizando os *fillers* inorgânicos carbonato de cálcio, caulinita, grafeno e óxido de grafeno e reticuladas com glutaraldeído para emprego em pervaporação.

Realizar a caracterização físico-química, mecânica e análise de microscopia das membranas produzidas.

Efetuar testes preliminares de pervaporação organofílica direcionada utilizando uma solução sintética de óleo essencial (70 % m/m limoneno + 30 % m/m linalol), a fim de verificar o padrão de separação obtido com as membranas produzidas.

Empregar as membranas produzidas em testes de pervaporação hidrofílica utilizando uma solução hidroalcoólica (70 % m/m etanol + 30 % m/m água), a fim de verificar o desempenho das mesmas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados os fundamentos referentes aos processos de separação com membrana, com ênfase no processo de pervaporação. Uma revisão sobre a quitosana e características das membranas produzidas com este biopolímero, além do potencial de utilização da pervaporação na separação de soluções aquosas e de compostos orgânicos é abordada.

2.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Os processos de separação utilizando membranas se apresentam como alguns dos mais versáteis e cujo estudo e aplicação cresceram exponencialmente desde a segunda metade do séc. XX. O grande diferencial nos processos baseados em membranas é o fato da membrana ser o elemento que, em última instância, é o responsável pelo padrão de separação e sua eficiência (LALIA et al., 2013; MULDER, 1996; ULBRICHT, 2006).

A possibilidade de emprego de membranas com características distintas para uma mesma corrente de alimentação, gerando produtos com características e composição diferentes, resulta em uma versatilidade e adaptabilidade não alcançáveis pelos métodos clássicos de separação, que basicamente dependem e são limitados pelas propriedades físico-químicas da alimentação (MULDER, 1996; NUNES; PEINEMANN, 2001).

Dentre os diversos processos que empregam membranas, pode-se citar a osmose inversa, destilação com membranas, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, permeação de gases e a pervaporação. Neste trabalho, o processo de pervaporação será detalhado nas próximas seções, visto que representa o foco desta pesquisa.

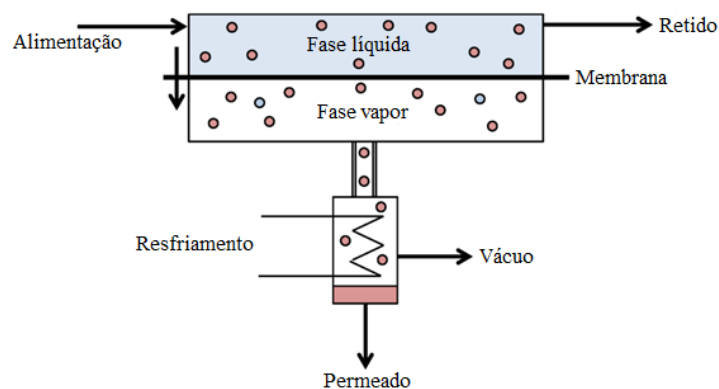
2.1.1. Pervaporação

A pervaporação, amálgama dos termos ‘permeação’ e ‘evaporação’, corresponde a um processo de separação por membranas onde é aplicada uma diferença de potencial químico a jusante da membrana para facilitar a permeação e transferência da(s) substância(s) com maior afinidade pela membrana da alimentação para a corrente permeado. Em geral, esta diferença de potencial químico é estabelecida por meio da aplicação de uma diferença de pressão (vácuo) entre as faces da membrana, com a menor pressão absoluta a jusante desta (FIGOLI et al., 2015; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015).

O processo de pervaporação é relativamente novo, cujos estudos iniciaram a partir da segunda metade do séc. XX, sendo considerado ainda emergente na área industrial. Este

apresenta grande potencial para a purificação de substâncias termolábeis, ou seja, que decompõem/degradam em temperaturas elevadas, ou que formam azeótropos. A principal característica da pervaporação é a presença de uma membrana específica, que, seletiva (ou seja, mais permeável à difusão) a um dos componentes, resulta em um permeado mais rico na substância com maior afinidade pela membrana (CHENG et al., 2017; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; ONG et al., 2016). Na Figura 1 está apresentado um esquema simplificado de um processo de pervaporação.

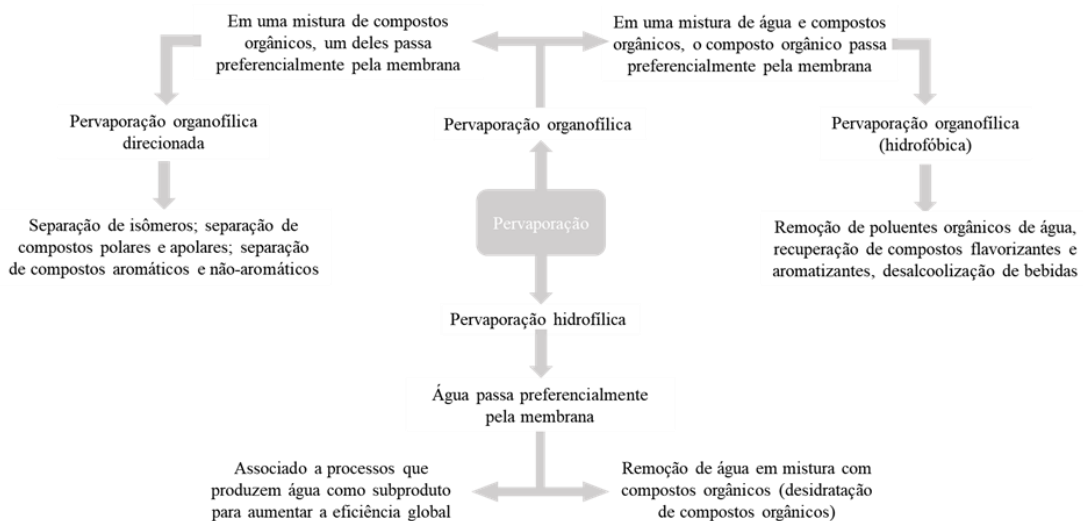
Figura 1 - Esquema simplificado de um processo de pervaporação.



Fonte: adaptado de ONG et al. (2016).

O processo de pervaporação pode ser separado em três grandes grupos em relação à seletividade da membrana e ao tipo de substância-alvo a ser separada. Na Figura 2 está apresentado um esquema contendo os principais tipos de pervaporação, bem como a substância alvo da separação.

Figura 2 - Tipos de pervaporação em função da substância alvo.



Fonte: adaptado de SILVESTRE; BALDASSO; TESSARO (2020).

A pervaporação hidrofílica ocorre nas membranas que possuem maior afinidade pela água e são utilizadas para separar água de compostos orgânicos, processo chamado de ‘desidratação de orgânicos’. As membranas de pervaporação hidrofílica são as mais estudadas e desenvolvidas em termos de processo, tendo como exemplo de utilização a obtenção de etanol anidro a partir do azeótropo entre etanol e água (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; ONG et al., 2016; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

A pervaporação organofílica, também chamada de pervaporação hidrofóbica, ocorre nas membranas que apresentam maior afinidade a compostos orgânicos e, portanto, promovem a remoção de substâncias orgânicas diluídas de soluções aquosas. Estas membranas possuem grau de desenvolvimento tecnológico semelhante ao grupo das membranas hidrofílicas. A literatura reporta como o principal uso deste tipo de pervaporação a remoção de poluentes orgânicos diluídos, como medicamentos, poluentes halogenados, entre outros, em água potável (CHENG et al., 2017; FIGOLI et al., 2015; ONG et al., 2016; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

A pervaporação organofílica direcionada ocorre nas membranas empregadas na separação entre compostos orgânicos (ausência de água na alimentação). Este tipo de membrana, devido às características do material de constituição, em geral polimérico, e à afinidade química tornam essa categoria a menos desenvolvida tecnologicamente, inclusive com menor número de trabalhos na literatura quando comparada com os outros grupos (CHENG et al., 2017; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; ONG et al., 2016; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

2.1.2. Membranas de pervaporação

A membrana de pervaporação é o componente crucial do processo, correspondendo ao elemento separador *de facto*. Desta forma, a viabilidade do processo está fortemente associada à afinidade membrana-substância, no entanto, outros parâmetros também apresentam influência, como a temperatura do sistema e a força motriz aplicada. Atualmente, o desafio está centrado no desenvolvimento de membranas para separações específicas, cuja separação por meios clássicos, como a destilação, separação líquido-líquido, cristalização, entre outros, é difícil ou impraticável tecnológica ou economicamente (FIGOLI et al., 2015; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; SAHIN, 2010; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

O grande desafio no desenvolvimento de membranas de pervaporação é na separação entre compostos orgânicos em mistura (pervaporação organofílica direcionada). Os principais problemas relatados são a resistência química da membrana às substâncias e a seletividade

muitas vezes limitada, principalmente na separação entre isômeros de uma substância (CHENG et al., 2017; ONG et al., 2016).

Como parâmetros de desempenho de membranas de pervaporação, pode-se citar o fluxo de permeado, a seletividade, permeância, fator de separação, grau de inchamento, morfologia de membrana nos níveis macro e micro e resistência química à matriz da alimentação e à(s) substância(s) que se deseja separar (CHENG et al., 2017; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; ONG et al., 2016). Alguns destes parâmetros têm relação inversa entre si; por exemplo, aumento do fluxo transmembrana em geral causa redução da seletividade da membrana em relação às substâncias que apresentam sorção preferencial, embora isto não seja necessariamente uma regra (SAHIN, 2010; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

As membranas de pervaporação são comumente poliméricas e classificadas em integrais assimétricas ou compostas. As membranas integrais assimétricas são fabricadas de um único material, apresentam uma camada de topo densa e anisotropia ao longo da sua espessura, o que facilita o processo de difusão entre as faces da mesma. As membranas compostas são constituídas por duas ou mais camadas, sendo a camada de topo, menos espessa, a responsável pela seletividade enquanto as demais camadas são responsáveis pela resistência mecânica da membrana. A camada de suporte em geral é bastante permeável a todos os compostos, enquanto a camada de topo efetua a separação devido à maior afinidade com os componentes a serem separados, sendo sorvidos e difundindo pela estrutura da membrana (CHENG et al., 2017; DE MORAIS COUTINHO et al., 2009; FIGOLI et al., 2015; ONG et al., 2016). As membranas de matriz mista são compostas por uma matriz polimérica onde '*fillers*' estão distribuídos pela matriz. Estes *fillers* podem ser dos mais diversos tipos e composições, e têm como função melhorar o processo de difusão pela membrana, seja por mecanismos de transporte próprios, ou por modulação das interações entre a matriz polimérica, os *fillers* e as moléculas permeantes (CHENG et al., 2017).

Entre os principais polímeros empregados na produção de membranas de pervaporação, destacam-se o polidimetilsiloxano (PDMS), o polioctilmetilsiloxano (POMS), o poliéter bloco amida (PEBA) e a polieterimida (PEI) (BAUDOT; SOUCHON; MARIN, 1999; ISCI; SAHIN; SUMNU, 2006; ONG et al., 2016; SAMPRANPIBOON et al., 2000). Como camada de suporte, a literatura cita o uso do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e a polissulfona (PS) (FIGOLI et al., 2015, 2018; JEE; LEE, 2014).

No Quadro 1 estão apresentados alguns polímeros empregados na produção de membranas e o respectivo tipo de pervaporação para a qual são recomendados.

Quadro 1 - Polímeros empregados na fabricação de membranas de pervaporação e a indicação de uso.

Pervaporação	Polímero
Hidrofílica	PVA, PAN, acetato de celulose, polissulfona, carboximetil celulose, PEI, quitosana
Hidrofóbica	PDMS, POMS, PEBA, EPDM, PTMSP, PP, PB
Separação entre orgânicos	PDMS, PEBA, PP, PE, PVA, PEI

PVA – álcool polivinílico; PAN – poliacrilonitrila; PEI – polietirimida; PDMS – poldimetilsiloxano; POMS – polioctilmethylsiloxano; PEBA – poliéter bloco amida; EPDM – etileno-propileno-dieno terpolímero; PTMSP - poli-1-trimetilsilil-1-propileno; PP – polipropileno; PB – polibutadieno, PE - polietileno.

Fonte: adaptado de ONG et al. (2016); VAN DER BRUGGEN; LUIS (2014).

Além da utilização de polímeros sintéticos, na literatura está apresentada a utilização de biopolímeros como matéria-prima para a produção de membranas de pervaporação, seja como camada ativa, camada suporte, ou na forma de blendas, entre dois ou mais biopolímeros ou entre biopolímeros e polímeros sintéticos. Dentre os biopolímeros comumente estudados e empregados destacam-se o amido, a celulose, a gelatina, o alginato e a quitosana (CASTRO-MUÑOZ, 2019; JYOTHI et al., 2019; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; ONG et al., 2016; SMITHA et al., 2004).

Muitos compostos orgânicos de característica apolar, como solventes (benzeno, tolueno, hexano) e óleos essenciais, tendem a atacar quimicamente alguns polímeros, embora a literatura não seja concisa a respeito de quais polímeros são suscetíveis ao ataque químico destas substâncias (SIMÕES et al., 2010). Os estudos de pervaporação apresentam como resposta a este problema potencial a utilização de soluções destas substâncias em solventes inertes a fim de evitar o desgaste/degradação da membrana por meio da interação química da mesma com compostos ou misturas quimicamente incompatíveis (FIGOLI et al., 2006a, 2006b; NOSHIRVANI et al., 2017).

Desta forma, a obtenção de uma membrana com desempenho satisfatório busca o equilíbrio entre os diversos parâmetros operacionais a fim de assegurar a máxima separação sem sacrificar o desempenho do processo, em que a seletividade e o fluxo de permeado devem ser ajustados a fim de otimizar esses dois parâmetros.

2.1.3. Técnicas de produção de membranas de pervaporação

A técnica de produção de uma membrana é uma característica extremamente importante do processo como um todo, uma vez que diversas propriedades da membrana em si, como a presença e o tamanho de poros, espessura, a disposição das estruturas interna e superficial e algumas propriedades mecânicas são dependentes do método de produção empregado (FIGOLI et al., 2015; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015). Dentre os diversos métodos

comumente empregados na produção de membranas de pervaporação, destacam-se o método de inversão de fases e a polimerização interfacial, quando se deseja a formação da camada seletiva da membrana composta (ONG et al., 2016).

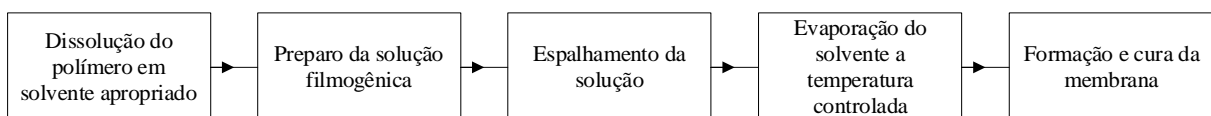
2.1.3.1. Inversão de fases – espalhamento e evaporação

O método de *casting* seguido de evaporação do solvente é o mais empregado em escala de bancada, utilizado para a obtenção de membranas densas e/ou com camadas densas. Este método também pode ser empregado na produção de membranas multicamada, onde o processo é repetido tantas vezes quanto o número de camadas que se deseja obter (ONG et al., 2016; PAVONI, 2018).

Neste método, o polímero e quaisquer adjuvantes são dissolvidos em um solvente ou uma mistura de solventes apropriado, gerando uma solução filmogênica. Esta solução é então espalhada em uma matriz ou forma apropriada e a membrana é curada através da evaporação do solvente, que pode ser na temperatura ambiente, ou em uma faixa de temperatura específica. A temperatura de cura apresenta influência sobre as propriedades da membrana, bem como a presença de adjuvantes e o tipo de solvente empregado (LALIA et al., 2013; ONG et al., 2016).

Na Figura 3 está apresentado um fluxograma simplificado do método de espalhamento e evaporação.

Figura 3 - Fluxograma simplificado da produção de membranas pelo método de espalhamento e evaporação.

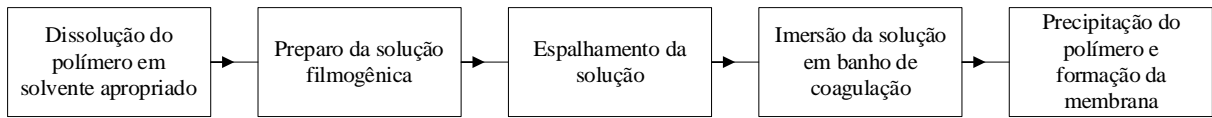


2.1.3.2. Inversão de fases – imersão em banho de coagulação

O método de inversão de fases é amplamente empregado na produção de membranas tanto densas quanto porosas. Este método consiste na preparação de uma solução filmogênica homogênea, que é espalhada e então colocada em um banho de coagulação, no qual uma substância não-solvente para o polímero provoca sua precipitação, depositando-o e gerando a membrana, ou uma das camadas da mesma. Este processo pode ser empregado na produção de membranas com uma camada, ou para produzir membranas multicamada (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; LALIA et al., 2013; PAVONI, 2018).

Na Figura 4 está apresentado o procedimento de produção por inversão de fases utilizando a técnica da precipitação por imersão.

Figura 4 - Esquema simplificado da produção de membranas pelo método de inversão de fases com imersão da solução polimérica em banho de coagulação.



As propriedades da membrana dependem do solvente utilizado no preparo da solução filmogênica, do não-solvente utilizado, tempo de exposição para coagulação, da temperatura do sistema, entre outros fatores. Através da manipulação destes fatores, pode-se produzir membranas com diversos tipos de morfologia e propriedades físico-químicas (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; LALIA et al., 2013; ONG et al., 2016).

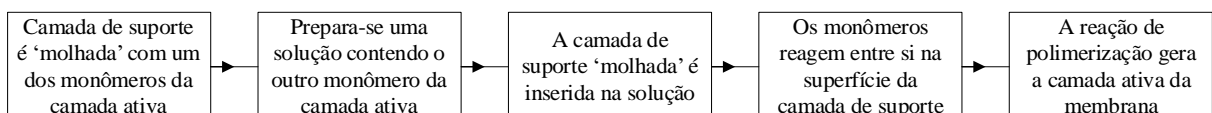
2.1.3.3. Membranas compostas – Polimerização interfacial

O método de polimerização interfacial é empregado industrialmente na produção de membranas compostas com camada ativa bastante fina, especialmente as empregadas em processos de nanofiltração e osmose inversa (LALIA et al., 2013; ONG et al., 2016).

Nesta técnica, uma camada de suporte, que pode ser polimérica ou inorgânica, tem a superfície embebida ou molhada com uma solução que contém um dos monômeros da futura camada ativa. Posteriormente, esta camada ‘molhada’ é colocada em contato com outra solução contendo aditivos e catalisadores e o outro monômero precursor da camada ativa. O contato entre os monômeros e os catalisadores provoca uma reação de polimerização na interface entre essas duas soluções que devem ser imiscíveis entre si. Desta forma, a camada ativa da membrana é formada, devido à limitação dos monômeros presentes nessa interface, com espessura muito menor do que membranas e camadas produzidas por outros métodos (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; LALIA et al., 2013; ONG et al., 2016).

Na Figura 5 está apresentado um fluxograma simplificado da produção de membranas pelo método de polimerização interfacial.

Figura 5 - Esquema simplificado da produção de membranas pelo método de polimerização interfacial.



2.1.3.4. Outros métodos de produção

Outros métodos de produção de membranas também empregados são o de recobrimento e por extrusão (LALIA et al., 2013; ONG et al., 2016).

O método de recobrimento é uma variante do método de espalhamento e evaporação, onde a camada ativa da membrana é formada sobre uma camada de suporte, sendo que a camada ativa reveste a de suporte, depositando-se sobre uma das faces. A forma de obtenção da camada ativa pode ser por evaporação, por deposição, ou por reação química (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; LALIA et al., 2013).

O processo de extrusão não é empregado na produção de membranas de pervaporação *per se*, no entanto, pode ser utilizado para a produção da camada de suporte, que, então, pode ser empregada no preparo de membranas compostas (LALIA et al., 2013; ONG et al., 2016).

2.1.4. Mecanismos de transporte através de membranas de pervaporação

Considerando a natureza densa (não-porosa) das membranas de pervaporação, o mecanismo de sorção-difusão é o modelo empregado para explicar o transporte de substâncias pela membrana, ao contrário do peneiramento hidrodinâmico, que é o modelo empregado em membranas porosas (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; SAHIN, 2010).

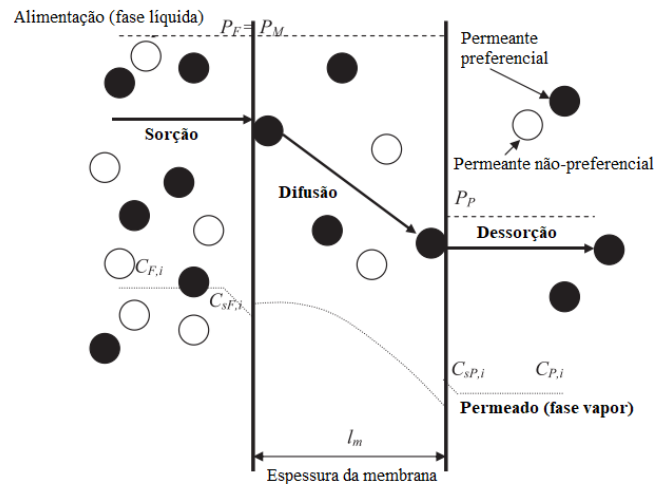
2.1.4.1. Mecanismo de sorção-difusão

O processo de pervaporação envolve a utilização de uma membrana densa integral assimétrica ou composta cuja camada seletiva é do tipo densa. Desta forma, o mecanismo de transferência de massa que ocorre pela membrana não é por meio do peneiramento hidrodinâmico, que ocorre nas membranas porosas, mas sim através de um processo de permeação distinto, que envolve a sorção das substâncias com maior afinidade pelo material da membrana e sua posterior difusão ao longo da sua espessura. Este mecanismo é denominado sorção-difusão (KLINOV et al., 2017; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

O modelo de sorção-difusão implica que o transporte da(s) substância(s) pela membrana no processo de pervaporação ocorre em quatro passos: difusão da substância pela camada limite da alimentação até a superfície da membrana; sorção preferencial da substância pela membrana devido à afinidade entre ambas; transporte da substância no interior da membrana por meio de difusão majoritariamente unidimensional, cuja força motriz estabelecida pelo vácuo a jusante da membrana direciona a difusão das substância sorvidas para a superfície da membrana em contato com o lado de menor pressão ou concentração; dessorção da substância da superfície da membrana e difusão da mesma pela camada limite da fase gasosa, que compõe a corrente permeado (FIGOLI et al., 2015; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; SAHIN, 2010; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

Na Figura 6 está apresentado um esquema do modelo de sorção e difusão, bem como do perfil de concentração de uma espécie com maior afinidade com a membrana.

Figura 6 - Esquema do modelo de sorção-difusão e distribuição do perfil de concentração ao longo da membrana.



Fonte: adaptado de MUJIBUROHMAN; MAHDI; ELKAMEL (2011).

Sahin (2010), Jyoti, Keshav e Anandkumar (2015) e Van der Bruggen e Luis (2014) apresentam a equação (1) como modelo matemático do mecanismo de sorção-difusão.

$$J_i = S_i \times D_i \times \frac{C_{A,i}}{l} = P_i \times \frac{C_{A,i}}{l} \quad (1)$$

sendo J_i o fluxo transmembrana da espécie 'i' ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), S_i o coeficiente de sorção da espécie 'i' (adimensional), D_i o coeficiente de difusão da espécie 'i' ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), l a espessura da membrana (m), P_i a permeabilidade da espécie 'i' ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e $C_{A,i}$ a concentração da espécie 'i' na corrente alimentação ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

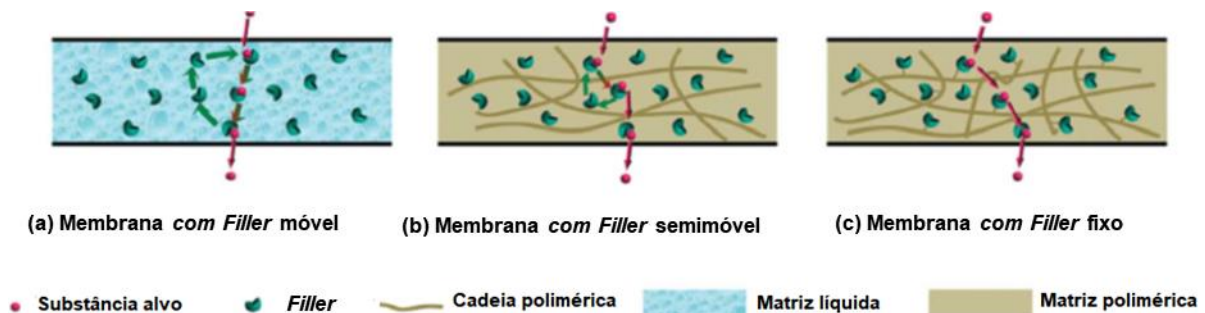
Considera-se que os mecanismos de sorção e difusão são geralmente os responsáveis por limitar o processo (passo limitante), uma vez que a dessorção é facilitada pelo emprego de vácuo no lado do permeado e a difusão pela camada limite do líquido (alimentação) pode ser facilitada por meio de agitação (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014). Entre os mecanismos de sorção e difusão, considera-se que geralmente o passo limitante é a difusão, entretanto, apenas com o emprego de dados experimentais, como a avaliação da permeância e do coeficiente de difusão intramembrana, é que se pode determinar qual dos mecanismos apresenta-se como o limitante do processo de pervaporação (FIGOLI et al., 2015; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

2.1.4.2. Mecanismo de transporte facilitado

O mecanismo de transporte facilitado corresponde a uma complementação do modelo de sorção-difusão, empregado para explicar o comportamento das membranas híbridas e de matriz mista. Membranas de matriz mista são definidas como aquelas que possuem uma matriz do tipo polimérico, mas que apresentam partículas distribuídas pela matriz, que são chamadas de *fillers*, também chamados de ‘*carriers*’ (‘carregadores’, em inglês) (CHENG et al., 2017; ZHOU et al., 2017).

Os *fillers* podem ser partículas inorgânicas na faixa de tamanho micro ou nanométrico, oligômeros específicos dispersos, ou mesmo ser resultado do processo de polimerização, dependendo da composição da mistura de monômeros e/ou das condições de cura da membrana. Quanto à mobilidade, os *fillers* podem ser móveis, quando possuem ampla mobilidade na estrutura da membrana, semimóveis, que, em geral possuem tamanho maior, tendo uma mobilidade restrita entre as cadeias do polímero, ou fixos, quando apresentam-se ligados às cadeias poliméricas, ou possuem tamanho maior do que os *fillers* semimóveis (CHENG et al., 2017). Na Figura 7 está apresentado o esquema de uma membrana de matriz mista genérica e a forma de distribuição dos *fillers*.

Figura 7 - Esquema de membrana de matriz mista e forma de distribuição dos *fillers*.



Fonte: adaptado de CHENG et al. (2017).

Como exemplos de *fillers* mais empregados são citados os silanos e a sílica microparticulada, comumente empregados na pervaporação hidrofílica. Alguns estudos também reportam a utilização de zeólitas como agentes carreadores (CHENG et al., 2017; KLINOV et al., 2017; LIU et al., 2007; PATIL; AMINABHAVI, 2008).

Considera-se no modelo de mecanismo de transporte facilitado que o *filler* atua como elemento facilitador da difusão que ocorre nas membranas densas de matriz não mista, sendo considerado complementar a ela. Neste modelo, a substância alvo interage com o *filler* de forma reversível, sendo transportada por um ‘caminho preferencial’ entre *fillers* (ou *carriers*), de

forma mais rápida do que a difusão pela matriz da membrana. Na superfície exposta ao vácuo, devido ao potencial químico, o complexo *filler*-substância se desfaz, isto é, a substância desorve e passa para a corrente permeado (CHENG et al., 2017; SHEN et al., 2014).

2.1.5. Membranas de matriz mista

As membranas de matriz mista, junto às membranas híbridas, correspondem a uma classe de membranas que estão em evidência atualmente. Este tipo de membrana começou a ser explorado mais detalhadamente nos últimos anos, visando aliar as propriedades dos polímeros com as propriedades de materiais tanto orgânicos quanto inorgânicos, denominados *fillers* ('preenchedores', em uma tradução literal para a língua portuguesa). É também reportado na literatura o uso do termo *carrier* (carregador/transportador), embora os termos *carrier* e *filler* não sejam necessariamente intercambiáveis (GOYAL; SUNDARRAJAN; RAMAKRISHNA, 2021; LIU; JIN, 2021; NOBLE, 2011).

Atualmente, a literatura apresenta diversos estudos de membranas de matriz mista apresentando *fillers* em geral inorgânicos dispersos em uma matriz polimérica, onde a escolha do *filler* acaba por influenciar na seletividade e/ou resistência da membrana. Diversos *fillers* são propostos, sendo a sílica, zeólitas e argilas os mais comumente estudados para pervaporação hidrofílica, enquanto monômeros com modificações químicas específicas, silanos, grafeno e derivados são comumente empregados em pervaporação organofílica (CHENG et al., 2017; GOYAL; SUNDARRAJAN; RAMAKRISHNA, 2021; NOBLE, 2011).

Com relação aos polímeros de engenharia mais empregados na produção de membranas de matriz mista, estes dependem do tipo de alimentação e que tipo de separação se deseja obter (por exemplo, se para uso em pervaporação organofílica ou hidrofílica). Como exemplos de polímeros empregados em membranas de matriz mista para pervaporação hidrofílica, pode-se citar o álcool polivinílico, poliacrilonitrila, polieterimida, poliéter bloco amida, entre outras. Para pervaporação organofílica, os polímeros mais empregados são os silicones (polidimetil siloxano – PDMS – e polioctilmetil siloxano – POMS) (CHENG et al., 2017; GOYAL; SUNDARRAJAN; RAMAKRISHNA, 2021).

Dentre os biopolímeros comumente empregados em membranas de matriz mista, pode-se citar a quitosana, celulose e seus derivados, e outros polissacarídeos, como o alginato, sendo este tipo de membrana empregado tanto em pervaporação hidrofílica quanto em pervaporação organofílica, ainda que em escala mais limitada (NOBLE, 2011; VATANPOUR et al., 2022).

2.1.6. *Fillers* empregados em membranas de matriz mista para pervaporação

O tipo de *filler* empregado depende do tipo de pervaporação/separação que se deseja obter e a compatibilidade com o polímero base empregado na membrana (CHAPMAN et al., 2008; CHENG et al., 2017; VANE, 2019). Na produção de membranas para pervaporação hidrofílica, *fillers* com características iônica e polar são comumente empregados, visando aumentar a interação com a água e facilitar o seu transporte pelo interior da membrana (CHAPMAN et al., 2008). Por outro lado, na pervaporação organofílica/hidrofóbica, *fillers* com característica mais apolar, ou que possuem afinidade química com a substância de interesse, são utilizados a fim de aumentar a permeância e a difusividade desta na membrana (LI et al., 2017; URKIAGA; BOLAÑO; DE LAS FUENTES, 2002).

Em membranas de pervaporação hidrofílica, os *fillers* mais utilizados são cerâmicas em tamanho micrométrico e nanométrico, como a sílica, zeólitas, grafeno, óxido de grafeno e sais inorgânicos, como carbonatos insolúveis (BHAT; AMINABHAVI, 2007; LI et al., 2017; MA et al., 2020; VANE, 2019). Para membranas de pervaporação organofílica, é reportado o uso de silanos, siloxanos, polímeros com grupos aromáticos, grafeno e óxido de grafeno, e estruturas metal-orgânicas (*metal-organic framework - MOF*, em inglês) (CHENG et al., 2017; JEE; LEE, 2014; LI et al., 2017). No presente trabalho, o carbonato de cálcio, a caulinita, o grafeno e o óxido de grafeno foram empregados como *fillers* na produção de membranas de matriz mista de quitosana.

O carbonato de cálcio é um *filler* empregado na produção de membranas, geralmente para micro, ultra ou nanofiltração, mas com poucos relatos em outras áreas, como separação de gases, e sem registros na produção de membranas de pervaporação. Seu principal uso nestas membranas advém da capacidade desta substância em se decompor e formar bolhas de dióxido de carbono, que, posteriormente, formam poros na estrutura do polímero base (ENESCU et al., 2009; LIU; WANG, 2012; TRENTINI et al., 2020).

O tamanho de partícula empregado varia da escala micro a nanométrica. O caráter iônico do carbonato de cálcio confere maior afinidade da membrana de matriz mista à água e compostos polares do que a membrana sem a presença deste *filler*, embora existam relatos na literatura que o emprego de carbonato de cálcio nanométrico na forma particulada (sem dissociação dos íons) possa conferir propriedades hidrofóbicas a alguns polímeros, como a quitosana (DING; NI, 2012; ENESCU et al., 2009).

Considerando que a solução polimérica não dissolva as partículas de carbonato de cálcio, este pode auxiliar no processo de pervaporação de espécies apolares ou fracamente

polares pelo efeito hidrofóbico conferido à membrana, embora este efeito também dependa da dispersão das partículas pela estrutura do polímero (DING; NI, 2012; LIU et al., 2007).

A caulinita é um mineral laminar do tipo argila, composto basicamente por camadas planares intercaladas de alumina octaédrica e sílica tetragonal que apresenta expostos grupamentos do tipo siloxano e hidroxila nas partes externas e arestas dos agrupamentos laminares (MIRANDA-TREVINO; COLES, 2003).

Embora a adição da caulinita não forme poros na estrutura da membrana, a presença dos grupamentos superficiais pode auxiliar na difusão pelas zonas de contorno entre as partículas e o polímero base, melhorando o fluxo transmembrana e seletividade, independentemente de a membrana de matriz mista ser porosa ou densa (SARANYA et al., 2012; SIROUSAZAR et al., 2012).

Existem relatos na literatura do uso de caulinita como *filler* em membranas híbridas e de matriz mista para micro e ultrafiltração, eletrodialise, além de usos na produção de nanocompósitos e géis/filmes para uso industrial e nas ciências médicas (ALTAF et al., 2019; BELGADA et al., 2021; SARANYA et al., 2012; SIROUSAZAR et al., 2012).

A caulinita, devido à presença de grupamentos aniônicos na superfície das lamelas, atua como um *filler* polar, embora a esfoliação das camadas seja importante para que esta substância se disperse na matriz da membrana. Os grupamentos aniônicos também auxiliam na interação entre a caulinita e a matriz polimérica em polímeros polares catiônicos, como a quitosana. No entanto, se a interação será do tipo que incrementa ou reduz a resistência mecânica das membranas geradas, depende da quantidade de *filler* adicionado à solução polimérica e do espalhamento das partículas na matriz (ÇALI; ŞAHIN; AR, 2020; MIRANDA-TREVINO; COLES, 2003; NEJI et al., 2020; REKIK et al., 2017; SIROUSAZAR et al., 2012).

Estudos na literatura apontam o uso da caulinita como *filler* para membranas de caráter hidrofílico, sendo citada a interação entre os grupamentos superficiais da caulinita e a água como potencializadores do efeito de sorção e difusão transmembrana da água de membranas com caulinita frente às sem este *filler*. No entanto, existem estudos empregando a caulinita em membranas de pervaporação do tipo hidrofóbico e hidrogéis, onde esta atua como uma carga visando melhoria das propriedades mecânicas, embora isto dependa da dispersão do material, tipo de polímero e quantidade de caulinita adicionada, entre outros parâmetros (ÇALI; ŞAHIN; AR, 2020; HUANG et al., 2020; NEJI et al., 2020; REKIK et al., 2017; SIROUSAZAR et al., 2012).

O grafeno é um dos alótropos do carbono, que corresponde a uma ‘folha’ de átomos de carbono com hibridização sp^2 . Obtido por extração do grafite, o grafeno se tornou um dos

nanomateriais mais estudados na Ciência e Engenharia de Materiais a partir da primeira década do séc. XXI . As propriedades mecânicas, térmicas e condutividade elétrica distintas conferem uma vasta gama potencial de aplicações para este material (RAHAT RAHMAN et al., 2019; RUDRAPATI, 2020; ZHEN; ZHU, 2018).

Este *filler* é caracterizado pela disposição dos átomos de carbono em uma estrutura hexagonal plana, com caráter apolar e hidrofóbico devido à quase ausência de grupos funcionais polares. Desta forma, o grafeno pode atuar auxiliando a sorção e difusão de espécies apolares ou fracamente polares por ligações intermoleculares do tipo hidrofóbico, embora a diferença de polaridade possa interferir negativamente na interação com a quitosana (GANESH; AROCKIADOSS; RAMAPRABHU, 2010; HACK et al., 2018; RUDRAPATI, 2020; ZHEN; ZHU, 2018).

O grafeno é comumente empregado em diversos tipos de materiais, incluindo filmes, hidrogéis e membranas para diferentes tipos de separação (RAHAT RAHMAN et al., 2019; WRÓŃSKA et al., 2020). Na pervaporação, sua característica apolar e tamanho de partícula em escala nanométrica torna o grafeno propenso para uso em membranas híbridas e de matriz mista do tipo hidrofóbico, embora existam estudos empregando este material em membranas do tipo hidrofílico e em pervaporação organofílica direcionada. Nestas aplicações, o grafeno pode atuar como aditivo para melhoria das propriedades mecânicas do material ou para modulação das características de permeação (sorção e difusão) da membrana frente às sem a adição de grafeno (DHARUPANEEDI et al., 2014; HAN et al., 2020; RAHMANI et al., 2019).

Este material vem sendo atualmente empregado como *filler* em diversos tipos de membranas de matriz mista devido à estrutura planar, interação por forças de Van der Waals, e pelas propriedades elétricas e térmicas distintas. Grafeno alterado por adição de grupos funcionais, como o óxido de grafeno e carboxilgrafeno, também é amplamente empregado na produção de membranas, principalmente de característica densa (HAN et al., 2020; KALAHAL et al., 2021; NAJAFI; MOUSAVI; SALJOUGH, 2018; RAHMANI et al., 2019).

O óxido de grafeno, devido à presença de grupos funcionais na superfície da estrutura, possui maior polaridade que o grafeno, que pode ser modulada com o grau de oxidação da superfície. A presença de grupos funcionais polares, embora reduza o grau de hidrofobicidade do material, permite maior interação com outros materiais polares, como a própria quitosana e água, além de compostos orgânicos polares, podendo interagir por meio de interações do tipo polar e por interações hidrofóbicas (HUNG et al., 2017; LIAN et al., 2018; PARK et al., 2018).

Há relatos na literatura do uso de grafeno e óxido de grafeno como *fillers* em membranas de matriz mista de pervaporação, tanto puros quanto associados a outras substâncias, como

siloxanos e moléculas aromáticas (HAN et al., 2020; KALAHAL et al., 2021; RAHMANI et al., 2019). Existem também estudos empregando o grafeno e seus derivados na produção de membranas baseadas em biopolímeros, como a quitosana (DHARUPANEEDI et al., 2014; HUNG et al., 2017). Em termos de aplicação, há estudos utilizando membranas híbridas e de matriz mista com grafeno e óxido de grafeno tanto na pervaporação hidrofílica quanto na pervaporação organofílica (HAN et al., 2020; HUNG et al., 2017; RAHMANI et al., 2019).

Em pervaporação, o óxido de grafeno é comumente empregado em membranas de pervaporação hidrofílica e em pervaporação organofílica direcionada, uma vez que a possibilidade de realizar interações tanto do tipo polar quanto hidrofóbico tornam este material bastante versátil. No entanto, o grau de oxidação do material irá determinar o maior ou menor caráter polar, interferindo no comportamento do material e, conseqüentemente, sua interação com a matriz polimérica e com os componentes da alimentação (KRYSTYJAN et al., 2021; LECAROS et al., 2019; LIN et al., 2017; PARK et al., 2018).

2.1.7. Parâmetros de desempenho do processo de pervaporação

Diversos parâmetros são empregados para avaliar o processo de pervaporação, bem como sua eficiência. Entre eles podem ser citados: o fluxo permeado e a permeância, a razão de enriquecimento, o percentual de inchamento da membrana, a seletividade e o índice de separação da pervaporação (*pervaporation separation index* – PSI) (CASTRO-MUÑOZ, 2019; ONG et al., 2016; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

O fluxo permeado (J) é definido como a massa de um componente da corrente de alimentação que atravessa uma determinada área da membrana, em um dado tempo. Na equação (2) está apresentado o cálculo do fluxo permeado para uma espécie ‘i’ qualquer.

$$J_i = \frac{m_i}{A \times \Delta t} \quad (2)$$

sendo J_i o fluxo transmembrana da espécie ‘i’ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), m_i a massa permeada da espécie ‘i’ (kg), A a área da membrana exposta para permeação (m^2) e Δt o tempo de permeação (s). A equação (3) expressa a forma fenomenológica para o fluxo permeado do componente ‘i’

$$J_i = -L_i \times \frac{d\mu_i}{dx} \quad (3)$$

que é definido formalmente como o produto entre a permeabilidade (L) do componente ‘i’ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) e o gradiente de potencial químico (μ) do componente ‘i’ ao longo da espessura

da membrana ($J \cdot m^{-4}$). O potencial químico, por sua vez, é função da temperatura, pressão e de concentração da referida espécie (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2010; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

O fluxo depende principalmente de características da membrana, da temperatura e da força motriz empregada. O grau de afinidade entre a membrana e as substâncias também influenciam o fluxo (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; PEREIRA et al., 2006; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

A razão de enriquecimento (β), também denominada ‘fator de enriquecimento’, corresponde à razão entre as concentrações de um componente ‘i’ na corrente permeado e na corrente de alimentação. Na equação (4) está apresentada a fórmula de cálculo da razão de enriquecimento.

$$\beta_i = \frac{C_{p,i}}{C_{A,i}} \quad (4)$$

sendo β_i a razão de enriquecimento da espécie ‘i’ (adim.), $C_{p,i}$ a concentração da espécie ‘i’ na corrente permeado ($kg \cdot m^{-3}$), e $C_{A,i}$ a concentração da espécie ‘i’ na alimentação ($kg \cdot m^{-3}$). Este parâmetro é empregado para estimar a eficiência de separação relativamente a uma substância específica; quanto mais próxima a 1 for esta razão, pior é a eficiência da membrana em separar o referido componente (ONG et al., 2016; SAHIN, 2010)

Uma das formas de se mensurar a seletividade (α) de uma membrana é através do ‘fator de separação’, que é definido como a razão entre os fatores de enriquecimento de duas espécies presentes na alimentação. Em geral, α é determinada em função da substância de interesse que permeia a membrana e outra(s) substância(s) que não apresentam sorção preferencial, mas que são importantes na separação, como um componente em alta concentração, a exemplo da pervaporação organofílica e hidrofílica. A determinação do fator de separação em seus diversos formatos está apresentada na Equação (5).

$$\alpha_{x/y} = \frac{\beta_x}{\beta_y} = \frac{\frac{C_{p,x}}{C_{A,x}}}{\frac{C_{p,y}}{C_{A,y}}} = \frac{C_{p,x} \times C_{A,y}}{C_{A,x} \times C_{p,y}} \quad (5)$$

sendo β a razão de enriquecimento das espécies, conforme definido pela Equação 7. No entanto, Mulder (1996) levantou a possibilidade de que, levando em consideração apenas os fatores de separação e de enriquecimento, pode ocorrer uma interpretação incorreta dos dados, uma vez

que estes fatores são dependentes da concentração das espécies nas correntes. Este autor cita determinar a seletividade (α) como a razão entre as permeabilidades (P ; $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), ou as permeâncias (P' ; $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), posto que estas independem da concentração; esta definição é a mesma que se utiliza em permeação de gases. A seletividade ideal expressa em função das permeabilidades e das permeâncias dos componentes puros pode ser determinada através da Equação (6).

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{P_i'}{P_j'} \quad (6)$$

A seletividade é um parâmetro comumente empregado para avaliar a eficiência de separação em alimentações diluídas, onde o composto de interesse é minoritário. A seletividade também pode indicar uma proporção de separação considerando a composição da alimentação, mesmo esta sendo multicomponente (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

A permeabilidade (P), ou coeficiente de permeabilidade, é definida como o produto entre a solubilidade (S) e a difusividade (D) de uma espécie pela membrana. De acordo com Mulder (1996) e Nunes e Peinemann (2001), a solubilidade é um parâmetro termodinâmico e a difusividade é um parâmetro cinético que, juntos, governam o processo de transferência de massa pela membrana. A fórmula empírica que relaciona a permeabilidade de uma referida espécie, levando em consideração algumas premissas, é apresentada na equação 7 (SAHIN, 2010).

$$P_i = \frac{l \times J_i}{C_{A,i}} \quad (7)$$

sendo P_i a permeabilidade da espécie 'i' ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), l a espessura da membrana (m), J_i o fluxo transmembrana da espécie 'i' ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) e $C_{A,i}$ a concentração da espécie 'i' na corrente alimentação ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

No entanto, o modelo proposto pela equação 7 possui duas ressalvas. Primeiramente, a permeância é derivada da concentração da espécie de interesse na corrente de alimentação, não sendo uma característica inerente à membrana. Em segundo lugar, a força motriz, representada pela diferença entre as pressões efetivas do componente 'i' em ambos os lados da membrana, não é considerada. Baker, Wijmans e Huang (2010), visando mitigar estes problemas, propuseram a seguinte formulação matemática para o processo de sorção-difusão em termos de permeabilidade, expressa na equação 8.

$$P_i = \frac{l \times J_i}{\Delta p_i} \quad (8)$$

sendo P_i a permeabilidade da espécie 'i' ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), l a espessura da membrana (m), J_i o fluxo transmembrana da espécie 'i' ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) e Δp_i a força motriz de transferência de massa, que, na pervaporação com aplicação de vácuo, corresponde à diferença entre as pressões efetivas do componente 'i' em ambos os lados da membrana (Pa).

A razão entre a permeabilidade (P) e a espessura da membrana (l) é a permeância (P') ou coeficiente de transferência de massa transmembrana (k_i ; $P_i' = k_i = P_i/l$; em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), que relaciona o fluxo difusional da espécie química 'i' com a concentração desta mesma espécie entre as duas faces da membrana (FIGOLI et al., 2015; ISCI; SAHIN; SUMNU, 2006).

Desta forma, substâncias que apresentam alta permeância/permeabilidade (seja por apresentarem altos coeficientes de sorção e/ou difusão), tendem a apresentar sorção preferencial frente a outras substâncias. Como o coeficiente de transferência de massa transmembrana (permeância) é dependente da espessura da membrana, o ideal é que esta seja a menor possível, a fim de incrementar a permeação da substância que apresenta sorção preferencial (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

O percentual de inchamento é um parâmetro de desempenho da membrana que está associado aos fenômenos de sorção e difusão. As espécies que apresentam sorção preferencial, ao serem sorvidas, passam para o interior da membrana, onde se difundem para a outra face da mesma. Este processo de difusão provoca mudanças na estrutura interna da membrana. Em situações em que a afinidade membrana-substância é muito elevada, pode ocorrer o acúmulo da substância no interior da membrana, especialmente onde a difusão como mecanismo limitante, provocando inchamento expressivo da mesma. No entanto, é normal que ocorra um pequeno a moderado inchamento da membrana como consequência natural dos processos de sorção e difusão (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

O índice de separação da pervaporação (PSI) é um índice calculado que leva em consideração a seletividade da separação (qualitativo) e o fluxo permeado (quantitativo), amalgamando-os em um único parâmetro de desempenho mais abrangente (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; ONG et al., 2016). A determinação do PSI (que pode ser para um componente específico 'i', ou para todo o sistema) é realizada através da Equação 9.

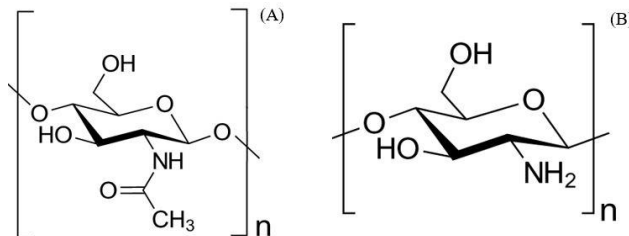
$$PSI_x = J_x \times (\alpha_{x/y} - 1) \quad (9)$$

Este índice permite a comparação de sistemas de pervaporação com características diferentes, que, caso realizada por meios mais diretos, poderia causar interpretações errôneas. Pode-se observar que, quando o fluxo permeado é zero, ou a seletividade é unitária, o PSI iguala-se a zero, indicando que não ocorre separação.

2.2. QUITOSANA

A quitosana, proveniente do grego *khitos*, casca ou cobertura, é um polissacarídeo de característica catiônica, obtido por meio da desacetilação em meio alcalino da quitina (FERNANDEZ-SAIZ, 2011; MUJTABA et al., 2019; NAVEED et al., 2019). A quitina é um biopolímero, constituinte principal do exoesqueleto de artrópodes, apresentando nestes animais funções de proteção análogas às que a celulose e a amilopectina apresentam nas plantas (JYOTHI et al., 2019; MUJTABA et al., 2019; STRUSZCZYK, 2002a). A quitosana é obtida industrialmente por meio do tratamento alcalino dos exoesqueletos de camarão e lagosta utilizando hidróxido de sódio (FERNANDEZ-SAIZ, 2011; STRUSZCZYK, 2002b, 2002a). Na Figura 8 está apresentada a estrutura da quitosana e da quitina.

Figura 8 – Estrutura química da quitina (A) e da quitosana (B).



Fonte: adaptado de STRUSZCZYK (2002a).

O processo de desacetilação da quitina, ao gerar a quitosana, libera um grupo acetil do nitrogênio ligado ao anel do polímero, gerando um grupo funcional amina (-NH₂), que apresenta caráter positivo, podendo interagir com prótons (H⁺) para gerar íons positivos de amônio quaternário (R-NH₃⁺) em soluções ácidas (NAVEED et al., 2019; SONG; ZHONG; LIN, 2016; STRUSZCZYK, 2002a). Esta característica torna a quitosana extremamente hidrofílica, podendo interagir com a água e outros compostos polares por meio de ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo. Inclusive, este processo é que promove a dissolução da quitosana em soluções aquosas acidificadas, sendo a quitosana insolúvel em soluções aquosas

neutras e alcalinas, bem como em solventes orgânicos apolares (MUJTABA et al., 2019; NAVEED et al., 2019; SONG; ZHONG; LIN, 2016).

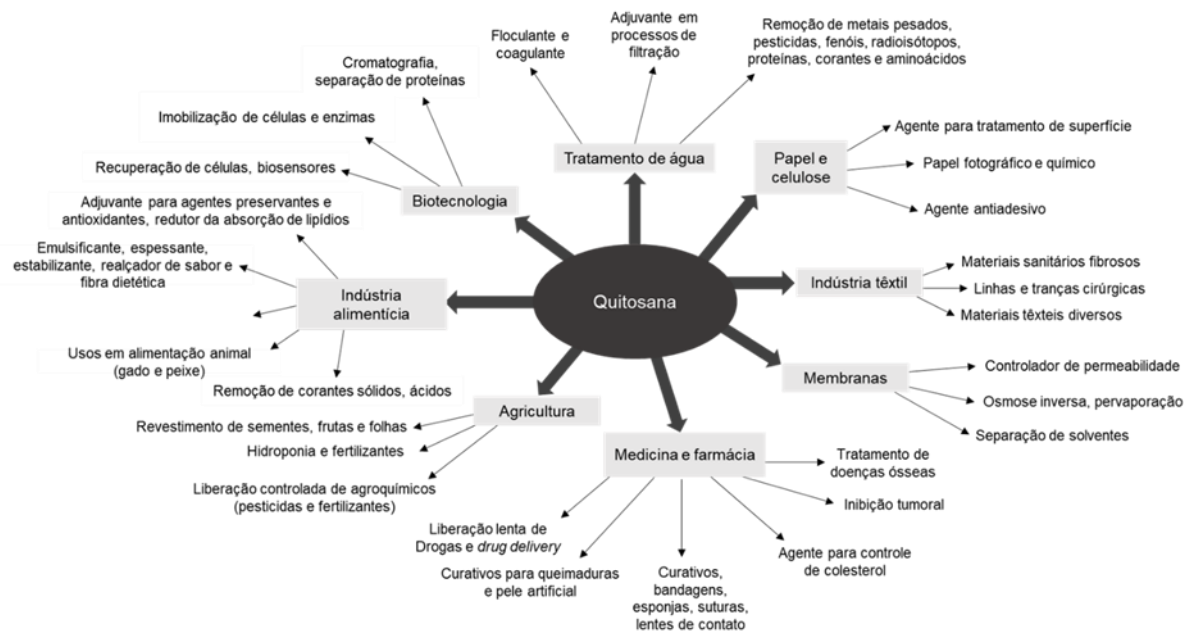
A presença dos grupamentos hidroxila e amino conferem um caráter polar à quitosana, enquanto a presença do anel sacarídeo dá estabilidade térmica e também induz a um efeito antimicrobiano que é citado e explorado na literatura. Quanto maior o grau de desacetilação da quitosana, maior a quantidade de grupos amino livres, o que incrementa a característica polar e nucleofílica do polímero frente a quitosanas com menores graus de desacetilação (SANJARI; ASGHARI, 2016; STRUSZCZYK, 2002a, 2002b).

A quitosana é vista como uma alternativa biológica e ‘verde’ aos plásticos derivados do petróleo, principalmente do ponto de vista da biodegradabilidade, propriedade esta que os polímeros derivados do petróleo não apresentam, apesar do processo de produção da quitosana gerar grandes quantidades de efluente (NAVEED et al., 2019; STRUSZCZYK, 2002b, 2002a). A biocompatibilidade da quitosana também a torna elegível para aplicações na área médica; existem trabalhos na literatura que apresentam o uso da quitosana como componente de curativos e bandagens biocompatíveis, especialmente no tratamento de queimaduras, com resultados promissores (MUJTABA et al., 2019; NAVEED et al., 2019; STRUSZCZYK, 2002b).

A literatura apresenta diversos trabalhos onde a quitosana é empregada como matéria-prima, seja pura, como componente principal, ou em mistura com outros biopolímeros, como a celulose e o amido, na produção de filmes, principalmente como embalagem ativa para uso em alimentos (FERNANDEZ-SAIZ, 2011; MUJTABA et al., 2019; NOSHIRVANI et al., 2017). A aplicação de blendas de quitosana e óleo essencial em embalagens ativas também é reportada e apresenta resultados positivos sobre a conservação e as propriedades do alimento embalado. Também são reportados estudos de microencapsulação de óleo essencial utilizando quitosana (CASANOVA; ESTEVINHO; SANTOS, 2016; NOSHIRVANI et al., 2017), além da produção de membranas para diversos tipos de separação (CHENG et al., 2017; STRUSZCZYK, 2002b).

Na Figura 9 estão apresentados alguns usos da quitosana por área de aplicação.

Figura 9 – Leque de aplicações e usos potenciais da quitosana por área de estudo.



Fonte: traduzido de SILVESTRE; BALDASSO; TESSARO (2020).

2.2.1. Membranas de quitosana para pervaporação

Dentre os biopolímeros mais empregados, como o amido, celulose, gelatina, quitosana, entre outros, a quitosana é um dos materiais mais estudados para utilização na produção de filmes e membranas em diferentes processos, incluindo a pervaporação (MUJTABA et al., 2019; SANJARI; ASGHARI, 2016; STRUSZCZYK, 2002b).

Estudos com membranas de quitosana para osmose inversa foram também propostos, principalmente utilizando membranas compostas, como quitosana e triacetato de celulose (LIAO et al., 2018), e quitosana/poliamida modificadas com micropartículas de dióxido de titânio (GAYED et al., 2019).

Na literatura estão reportados trabalhos utilizando membranas baseadas em quitosana e usando quitosana como aditivo em pervaporação hidrofílica e organofílica. Em pervaporação hidrofílica, estas são principalmente usadas na desidratação de álcoois, como o etanol (FINI; SOROUGH; MONTAZER-RAHMATI, 2018; VINU et al., 2018) e o isopropanol (CHENG et al., 2018; CHRZANOWSKA et al., 2018) e como processo em sistemas híbridos que produzem água como subproduto (LIN et al., 2017).

Concernente à produção de membranas de quitosana, na literatura estão apresentados como agentes solubilizantes mais empregados os ácidos láctico e acético, em concentrações na faixa de 1 % em massa ou volume (CASANOVA; ESTEVINHO; SANTOS, 2016; PAVONI, 2018; UNLU; HILMIOGLU, 2018). Diversos agentes reticulantes são citados na literatura, com

desempenhos variáveis. Como exemplos de agentes reticulantes, pode-se citar: glutaraldeído, tetraetilortossilicato (TEOS), glioxal, tripolifosfato de sódio e epiclоридrina (CLASEN; WILHELMS; KULICKE, 2006; GONÇALVES et al., 2006; LUSIANA et al., 2017; PAVONI, 2018).

A quitosana é amplamente aplicada e estudada como material para produção de membranas para pervaporação hidrofílica, comumente empregada na desidratação de orgânicos, como na obtenção de etanol anidro a partir de etanol 96 % v/v (CHENG et al., 2017; ONG et al., 2016; SANJARI; ASGHARI, 2016; SMITHA et al., 2004). Em relação à pervaporação hidrofílica, a literatura reporta o emprego de membranas de quitosana suportadas e não suportadas, bem como modificadas e não modificadas para separação de misturas de etanol/água e isopropanol/água, em diversas proporções. Todos os estudos citados reportaram uma excelente seletividade (α) entre o etanol/isopropanol e a água, onde a água permeia a membrana, acumulando-se na corrente permeado. Entretanto, os fluxos de permeado apresentaram grande disparidade de valores (ONG et al., 2016; SMITHA et al., 2004).

Na pervaporação organofílica, estudos empregando membranas de quitosana para a separação de compostos com polaridades diferentes, como misturas de metanol/tolueno (MOULIK et al., 2018; PATIL; AMINABHAVI, 2008) e metanol/MTBE (NAM, 1999), também são reportados, ainda que muito menos frequentes do que estudos de pervaporação hidrofílica.

Também é importante considerar que as membranas de quitosana são em quase sua totalidade reticuladas; o processo de reticulação visa incrementar a resistência mecânica e química, especialmente em relação à dissolução da membrana pela água e/ou soluções acidificadas. Os agentes reticulantes, especialmente os aldeídos, como o glutaraldeído e o glioxal, utilizam o grupamento amino do anel sacarídeo da quitosana como ponto de reação a fim de reticular as cadeias por meio de formação de iminas e outras ligações do tipo C-N. Desta forma, o processo de reticulação acaba por 'inativar' os grupos amino, reduzindo o grau de polaridade da quitosana e impedindo uma movimentação ampla das cadeias, o que pode ter impactos importantes no desempenho de processos que empreguem membranas de quitosana, especialmente a pervaporação, especialmente em relação a alimentações cujas substâncias apresentem diferentes graus de polaridade (CLASEN; WILHELMS; KULICKE, 2006; HUANG; MOON; PAL, 2000; PAVONI et al., 2020).

2.2.2. Aplicações de membranas de quitosana em pervaporação

Na Tabela 1 estão compilados alguns estudos empregando membranas de quitosana de diferentes configurações em pervaporação hidrofílica.

Tabela 1 - Estudos de pervaporação hidrofílica utilizando membranas de quitosana.

Alimentação	Membrana	α^1	Fluxo normalizado (kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹)	Referência
Etanol (90 % m/m)/água (10 % m/m); isopropanol (90 % m/m)/água (10 % m/m)	Matriz mista, quitosana com 2,5 % m/m FGS	1.093; 7.711	-	DHARUPANEEDI et al. (2014)
Etanol/água	Matriz mista, quitosana com 10 % nanopartículas de óxido de ferro	11,61	-	DUDEK et al. (2014)
Azeótropo etanol/água	Multicamada, híbrida, quitosana e λ -carragenina	156.510	0,074	KONONOVA et al. (2018b)
Azeótropo etanol/água	Multicamada, quitosana e hialuronato de sódio	1.950	0,046	KONONOVA et al. (2019)
Etanol (95 % m/m)/água (5 % m/m)	Quitosana como ácido sulfosuccínico como catalisador	45,60	0,24	UNLU; HILMIOGLU (2018)
Etanol (90 % m/m)/água (10 % m/m)	Multicamada, quitosana e PSS (0,75 % m/m) sobre substrato cerâmico	904	4,95	ZHANG et al. (2018)
Azeótropo etanol/água	Multicamada, sulfoetil celulose e quitosana	228	0,048	KONONOVA et al. (2018a)
Butanol (90 % m/m)/água (10 % m/m)	Matriz mista, quitosana como xerogel mesoporoso de SiO ₂ (0,25 % m/m)	1.498	14,72	LIN et al. (2018)
Isopropanol (70 % m/m)/água (30 % m/m)	Matriz mista, matriz de blenda de quitosana/PVA com AMWCNT (10 % m/m)	99,5	0,795	LANGARI; SALJOUGH; MOUSAVI (2018)
Azeótropo etanol/água	Compósita, quitosana e hidroxietilcelulose	203	2,85	MALI; GOKAVI (2018)
Azeótropo etanol/água	Matriz mista, quitosana e hidroxietilcelulose com 2 % m/m PWA	39.976	4,90	MALI; GOKAVI (2018)
Isopropanol (85 % m/m)/água (15 % m/m)	Quitosana suportada em poliamida-6	980	0,006	CHRZANOWSKA et al. (2018)
Isopropanol (85 % m/m)/água (15 % m/m)	Matriz mista, quitosana como cloisita 30B dispersa, suportada em poliamida-6	4.500	0,50	CHRZANOWSKA et al. (2018)
Isopropanol (90 % m/m)/água (10 % m/m)	Em rede, PVA/quitosana-Ag ⁺	89.991	1,97	CHENG et al. (2018)
Azeótropo etanol/água	Alginato com partículas de quitosana fosforilada (10 % m/m)	136,2	28,50	DUDEK; TURCZYN (2018)
Etanol/água	Matriz mista, quitosana com Al-MOF dispersa (5 % m/m)	2.741	0,458	VINU et al. (2018)
Metanol (90 % m/m)/água (10 % m/m)	Blenda de quitosana e rGO (1:1), suportada em polisulfona	216	0,690	HUNG et al. (2017)
Azeótropo THF/água (5,7 % m/m água)	Matriz mista, copolímero quitosana/PAN e quitosana/PS suportada na membrana industrial UPM-20	190; 1.821	0,314; 0,270	OTVAGINA et al. (2019)
Etanol (90 % m/m)/água (10 % m/m)	Quitosana suportada em α -alumina	200,3	5,42	FINI et al. (2018)
Etanol (90 % m/m)/água (10 % m/m)	Matriz mista de quitosana e siloxano (0,05 % m/m)	2.182	14,04	LIN et al. (2019)
Meio de reação de biodiesel (metanol e ácido palmítico 20:1), remoção da água produzida	Blenda de quitosana e óxido de grafeno (4 % m/m)	-	0,70 - 0,85	LIN et al. (2017)

FGS – folhas de grafeno funcionalizadas; PSS – ácido poli(4-estirenosulfônico); PWA – ácido fosfotúngstico; PVA – álcool polivinílico; AMWCNT – nanotubos de carbono multicamada funcionalizados com grupos amino; MOF – *metal organic framework*; THF – tetraidrofurano; rGO – óxido de grafeno reduzido; PAN – poliacrilonitrila; PS – poliestireno. ¹ – fator de separação.

A pervaporação é vista como uma alternativa inovadora e econômica a diversos processos de separação clássicos, como a extração líquido-líquido, destilação, seja ela azeotrópica, extrativa, fracionada, e na purificação de misturas cuja separação é difícil ou energeticamente dispendiosa quando se utilizam métodos clássicos (VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014). As indústrias alimentícia e farmacêutica em especial veem na pervaporação uma nova alternativa para obtenção de produtos e matérias-primas de maneira mais econômica e menos desafiadora tecnologicamente, onde os atuais processos de separação são em geral bastante custosos material e energeticamente (SAHIN, 2010; SILVESTRE et al., 2019).

Na literatura também estão apresentados trabalhos empregando membranas de pervaporação para separação entre compostos orgânicos em misturas binárias onde geralmente um dos componentes era fortemente polar e o outro apolar ou fracamente polar. Na Tabela 2 está apresentada uma compilação de alguns estudos de pervaporação organofílica utilizando membranas de quitosana.

Tabela 2 - Estudos de pervaporação organofílica direcionada utilizando membranas de quitosana.

Alimentação	Membrana	Seletividade real	Fluxo normalizado (kg.µm·m ⁻² .h ⁻¹)	Referência
Metanol (10 %) em tolueno	CS suportada em PEI	607	4,84	HUANG; MOON; PAL (2000)
Metanol em tolueno (10 a 40 %)	CS/silicato a 10 %	264-19	1,71-1,05	PATIL; AMINABHAVI (2008)
Metanol (10 %) em DMC	CS/ZSM-5 a 5 %	29,4	1,96	LIU et al. (2007)
Metanol (20 %) em MTBE	CS modificada com ácido sulfúrico	9,3	1,50	YONG NAM (1999)
Metanol (20 %) em MTBE	CS modificada com surfactantes	231,3	7,10	YONG NAM (1999)
Metanol e tolueno (várias proporções)	CS reticulada com TEOS em PTFE	402-58	2,0-16,8	MOULIK et al. (2018)
Benzeno e ciclohexano (1:1)	Blenda de CS e PVA	49,9	2,57	LU et al. (2006)
Benzeno e ciclohexano (1:1)	CS/PVA/CNT 1 %	53,4	5,27	PENG et al. (2007)
Benzeno e ciclohexano (1:1)	CS/Ag ⁺ -MWCNT	7,89	0,82	SHEN et al. (2014)
Benzeno e ciclohexano (1:1)	benzoil-quitosana	8-6	-	INUI et al. (1998)

CS – quitosana; PEI – polieterimida; DMC – dimetil carbonato; MTBE – éter metil terc-butílico; TEOS – tetraetilortossilicato; PTFE – politetrafluoroetileno; PVA – álcool polivinílico; CNT – nanotubos de carbono; MWCNT – nanotubos de carbono multicamada.

Embora existam estudos utilizando membranas de quitosana na pervaporação organofílica direcionada, na literatura não está apresentado nenhum estudo empregando este tipo de membrana na pervaporação de produtos naturais, tampouco de quaisquer misturas, sejam aquosas, hidroalcoólicas, etanólicas, entre outros. A utilização deste tipo de substâncias,

como, por exemplo, os óleos essenciais, em filmes de quitosana pode significar que a utilização de uma membrana de pervaporação deste material seja capaz de oferecer resistência química adequada à separação, uma vez que este tipo de substância geralmente ataca quimicamente os polímeros convencionais, provocando a dissolução dos mesmos e destruindo a membrana. Este tipo de separação ocorre devido à presença dos grupos hidroxila (OH^-) e amino ($-\text{NH}_2$) da quitosana, que interagem fortemente por meio de ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo, sorvendo mais facilmente os compostos polares e permitindo sua permeação mais facilmente pela membrana em relação aos compostos apolares (MOULIK et al., 2018; ONG et al., 2016; SMITHA et al., 2004; STRUSZCZYK, 2002a).

Além do uso já consolidado de membranas de quitosana na pervaporação hidrofílica, existem relatos de estudos envolvendo o uso da pervaporação na recuperação de compostos flavorizantes e aromatizantes da indústria alimentícia, bem como de soluções diluídas, que podem ser aquosas (hidrolatos), hidroalcoólicas e etanólicas, de óleo essencial e produtos naturais. Auerbach (1997) empregou um sistema de pervaporação associado com diálise para a concentração da fração oxigenada de óleo essencial cítrico dissolvido em uma fase aquosa. Dawiec-Liśniewska et al. (2018) aplicaram a pervaporação para a recuperação de compostos flavorizantes de sucos de maçã, groselha preta e cereja; Aroujalian e Raisi (2007) também utilizaram a pervaporação na recuperação de compostos flavorizantes de suco de laranja. Isci, Sahin e Sumnu (2006) empregaram o mesmo processo para a recuperação de compostos aromatizantes de correntes de processo provenientes do processamento de suco de morango. Overington et al. (2008), por sua vez, empregou a pervaporação para a recuperação de compostos aromatizantes e flavorizantes de correntes de descarte do processamento de laticínios. Pereira et al. (2006) também citam o uso da pervaporação para o tratamento de efluentes provenientes do processamento de sucos e produtos provenientes de frutas com o principal intuito de recuperar compostos flavorizantes e aromatizantes.

No entanto, não existem dados envolvendo o emprego da pervaporação na separação de produtos naturais (óleos essenciais e metabolitos bioativos) isolados; em geral, na maioria destes estudos foram empregadas membranas poliméricas sintéticas comumente empregadas em outros estudos de pervaporação (PDMS, POMS, PEBA, entre outros), usualmente empregadas na pervaporação organofílica (CASTRO-MUÑOZ, 2019; ISCI; SAHIN; SUMNU, 2006; OVERINGTON et al., 2008; SILVESTRE et al., 2019).

2.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A pervaporação, um processo de separação ainda considerado emergente, apresenta um potencial ainda bastante inexplorado para uso industrial, podendo ser empregado como um processo unitário ou acoplado a processos já existentes, visando o aumento da eficiência e da economia, ou mesmo possibilitando a obtenção de produtos com níveis de pureza e qualidade técnica antes não possíveis com os processos clássicos de separação.

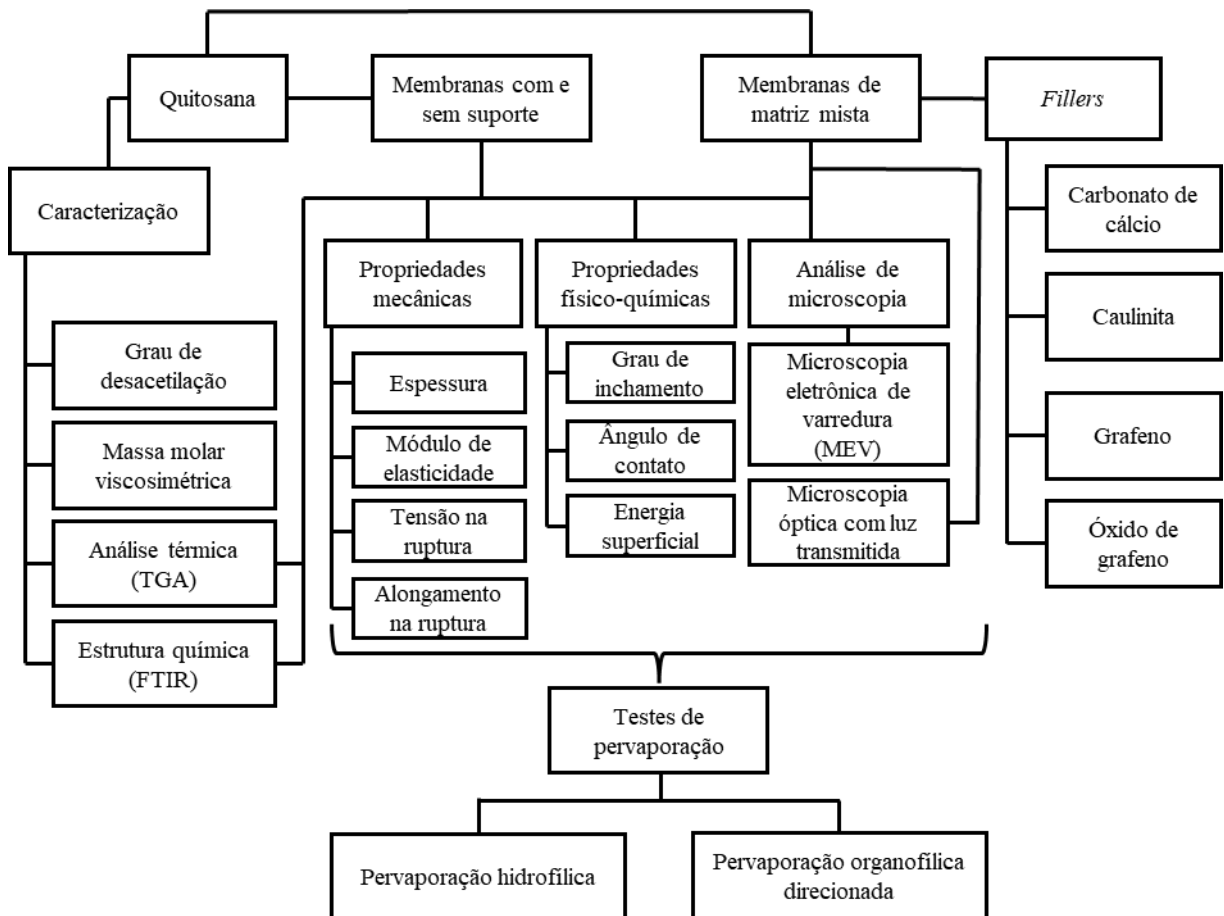
A quitosana, um biopolímero cuja gama de aplicações já é amplamente reconhecida e se estende da aplicação industrial a usos médicos, apresenta-se como uma nova possibilidade para emprego na pervaporação hidrofílica e pervaporação organofílica direcionada, principalmente devido à dificuldade em empregar polímeros sintéticos para a separação de compostos orgânicos, uma vez que a resistência química destes polímeros é muito limitada neste tipo de alimentação. Desta forma, a quitosana, já estabelecida como um polímero base na produção de membranas de pervaporação hidrofílica, também pode vir a demonstrar seu potencial para emprego na pervaporação organofílica direcionada.

O emprego de *fillers* para modular o desempenho de membranas de matriz mista já é reconhecido na literatura, sendo necessário um aprofundamento do entendimento de seus mecanismos de separação para o desenvolvimento de membranas com desempenho superior, especialmente na pervaporação organofílica. Considerando as dificuldades inerentes ao processo de pervaporação organofílica direcionada, o uso de membranas de matriz mista contendo *fillers* específicos pode auxiliar no desenvolvimento e concepção de novas membranas e técnicas de separação. Estas poderão possibilitar o emprego futuro da pervaporação como processo de separação/purificação de substâncias da área da química de produtos naturais, tanto a nível de bancada quanto industrial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados e descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados para a caracterização das matérias-primas, produção e caracterização das membranas e a caracterização dos produtos obtidos. Também está descrita a metodologia utilizada para a realização dos experimentos de pervaporação. Um fluxograma da metodologia seguida no presente trabalho está apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma da metodologia contendo as etapas desenvolvidas neste trabalho.



3.1. GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

O grau de desacetilação (GD) da quitosana foi determinado por meio do método de titulação condutimétrica, descrito por Denari (2014) e Pavoni (2018). Neste método, cerca de 0,2 g de quitosana em escamas, proveniente de cascas de caranguejo (Sigma-Aldrich, EUA; número CAS 9012-76-4, contendo 9,60 % m/m de umidade em base úmida) foram solubilizadas em 100 mL de solução 0,05 M de ácido clorídrico (Labsynth, Brasil), que posteriormente foi titulado com solução 0,1 M de hidróxido de sódio (Dinâmica, Brasil). Utilizou-se 50 mL da

solução de quitosana 0,2 % m/v em ácido clorídrico 0,05 M em cada avaliação. Registrou-se os valores de condutividade elétrica da solução em relação ao volume de titulante adicionado. A análise foi realizada em triplicata.

A condutividade elétrica foi mensurada com o auxílio de um condutivímetro digital, (Digimed, modelo DM-32) utilizando uma célula de platina com constante (k) de 1,0 cm⁻¹. Os dados foram plotados a fim de verificar a variação linear da condutividade antes e após o ponto de equivalência (ponto de menor condutividade elétrica). A determinação do grau de desacetilação da quitosana foi realizada utilizando a Equação 10 (PAVONI, 2018).

$$GD (\%) = \frac{161 \times N \times (V_2 - V_1)}{m} \times 100 \quad (10)$$

sendo ‘GD’ o grau de desacetilação médio (%), ‘N’ a concentração de hidróxido de sódio (M), V₂ o volume (L) de solução de hidróxido de sódio utilizado na neutralização dos grupos amino (-NH₃⁺) da quitosana, V₁ o volume (L) de solução de hidróxido de sódio empregado na neutralização do ácido clorídrico em excesso, ‘m’ a massa (mg) de quitosana utilizada na determinação e o coeficiente 161 mg·mmol⁻¹ corresponde à massa molar equivalente a um monômero do polímero da quitosana.

3.2. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA

A massa molar da quitosana foi determinada por meio de viscosimetria, utilizando a equação proposta por Mark, Houwink e Sakurada (equação 11), apresentada a seguir.

$$[\eta]_I = K \times M_v^\alpha \quad (11)$$

Sendo $[\eta]_I$ a viscosidade intrínseca da solução (L·g⁻¹), M_v a massa molar viscosimétrica da quitosana (Da); K e α são constantes determinadas experimentalmente e que dependem do tipo de solução e das interações entre o polímero e o solvente (CZECHOWSKA-BISKUP et al., 2018; DUARTE; SANTOS; ZENI, 2016; RAO, 1993).

A determinação de $[\eta]_I$ foi realizada por meio da equação de Huggins (equação 12).

$$\frac{1}{c} \times \frac{t - t_0}{t_0} = [\eta]_{esp.red.} = [\eta]_I + k_H \times [\eta]_I^2 \times c \quad (12)$$

sendo t o tempo de escoamento da solução polimérica, t_0 o tempo de escoamento da solução sem o polímero, $[\eta]_{esp.red.}$ a viscosidade específica reduzida da solução (L·g⁻¹), k_H a constante de Huggins do sistema (adimensional) e c (g·L⁻¹) a concentração de quitosana na solução.

Determinou-se também a viscosidade inerente da solução, cujos dados foram aplicados à equação de Kraemer (equação 13), a fim de verificar a concordância dos resultados.

$$\frac{1}{c} \times \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) = [\eta]_{iner.} = [\eta]_I + k_K \times [\eta]_I^2 \times c \quad (13)$$

sendo $[\eta]_{iner.}$ a viscosidade inerente da solução ($L \cdot g^{-1}$), k_K a constante de Kraemer do sistema (adimensional) e c ($g \cdot L^{-1}$) a concentração de quitosana na solução (COSTA et al., 2015).

Uma vez que a viscosidade intrínseca corresponde ao intercepto vertical da curva de viscosidade reduzida específica e/ou inerente em função da concentração do polímero na solução, esta pode ser determinada através da regressão de dados de viscosidade reduzida específica ou inerente de soluções com diferentes concentrações de quitosana (COSTA et al., 2015; CZECHOWSKA-BISKUP et al., 2018).

A determinação das viscosidades reduzida específica e inerente foi realizada de acordo com os procedimentos descritos por Czechowska-Biskup et al. (2018), à temperatura de $25 \pm 0,05$ °C. Utilizou-se um viscosímetro tipo Ubbelohde número 1, fabricado em vidro borossilicato e com diâmetro do tubo capilar de 0,53 mm, em um banho termostatizado (Q303SR26, Quimis, Brasil). Uma solução tampão de ácido acético 0,20 M e acetato de sódio 0,15 M foi utilizada como solvente para a dissolução da quitosana. Para este sistema, estão reportados na literatura valores de K e α de $4,28 \cdot 10^{-5} g \cdot L^{-1}$ e 0,773; respectivamente (CZECHOWSKA-BISKUP et al., 2018). Também se determinou as viscosidades intrínseca específica e inerente da solução filmogênica, composta por ácido acético 1,00 % v/v e quitosana, a fim de verificar o efeito do solvente sobre a massa molar viscosimétrica da solução filmogênica de quitosana.

3.3. PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

Para a preparação das membranas, utilizou-se o procedimento descrito por Frick et al. (2018), com modificações. Preparou-se uma solução aquosa de ácido acético a 1 % v/v, utilizando ácido acético glacial P.A. (Labsynth, Brasil) e água destilada. Posteriormente, adicionou-se quitosana em escamas, proveniente de cascas de caranguejo (Sigma-Aldrich, EUA; número CAS 9012-76-4). A solução foi agitada em agitador magnético por 24 h a 50 rpm, a temperatura ambiente (20 ± 3 °C), a fim de garantir a total dissolução da quitosana.

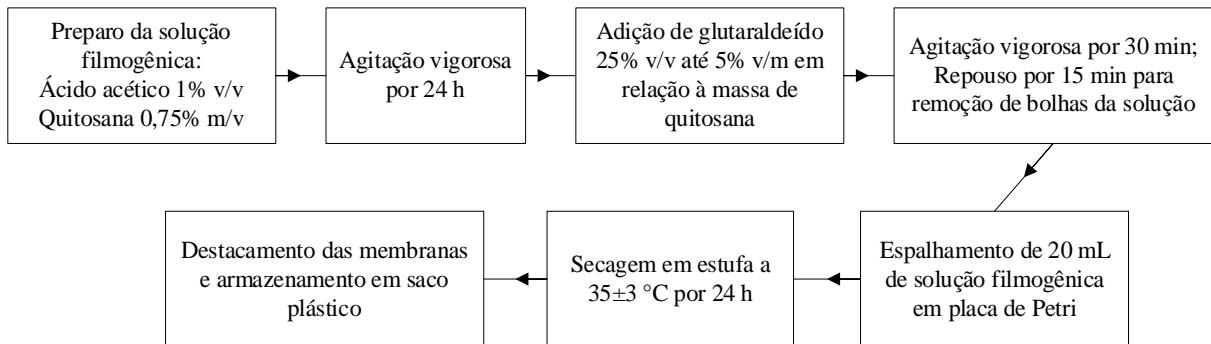
Após o processo de dissolução, adicionou-se glutaraldeído P.A. a 25 % v/v (Merck, Alemanha) como agente reticulante. A quantidade de glutaraldeído adicionada correspondeu a 5 % em massa da quantidade de quitosana presente na solução. Posteriormente, a solução foi

agitada vigorosamente a 120 rpm por 15 min, a fim de promover a mistura entre o glutaraldeído e a quitosana. Após a mistura do agente reticulante, deixou-se a solução em repouso por 30 min, a fim de remover as bolhas de gás. A solução filmogênica apresentou uma viscosidade igual a $285 \pm 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$.

Com o auxílio de uma seringa de vidro, 20 mL da solução filmogênica foram espalhados em placas de Petri de vidro revestidas com teflon, com diâmetro de 11 cm, correspondendo a uma gramatura aproximada de $15,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ($1,58 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). A solução espalhada foi seca em estufa com circulação forçada de ar por 24 h a $35 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após secagem, as membranas foram retiradas das placas de Petri e armazenadas a temperatura e umidade ambientes, em saco plástico fechado e protegido da luz solar. Na Figura 11 está apresentado um fluxograma simplificado do processo de produção das membranas.

Figura 11 - Fluxograma simplificado do processo de produção das membranas.



Para a produção das membranas com a camada de suporte, seguiu-se exatamente o mesmo procedimento, onde a camada de suporte foi colocada sobre a solução filmogênica imediatamente antes da solução ser colocada para secar em estufa, tendo-se o cuidado para remover quaisquer bolhas de ar que se formassem na interface da solução com a camada polimérica de suporte.

A camada de suporte consistiu em uma folha de poli(etileno tereftalato) (PET), com espessura média de $90 \mu\text{m}$, proveniente de membranas usadas de osmose inversa (membrana composta de PET/polissulfona/poliamida). Utilizou-se PET devido à grande estabilidade química, mesmo em contato com terpenos e óleos essenciais (FABRIS et al., 2010; QORPAK, [s.d.]). Estas foram removidas do módulo, a camada ativa foi removida, e a camada de suporte foi limpa com água destilada deionizada por duas vezes; a camada de suporte foi limpa e seca ao ar antes da utilização na produção das membranas suportadas.

As membranas de matriz mista foram produzidas da mesma forma que as membranas não suportadas, com a diferença de que o *filler*, na proporção de 1 % m/m em relação à massa

de quitosana, foi adicionado imediatamente após a dissolução da quitosana, sendo a solução mantida sob agitação (50 rpm) até a adição do reticulante. Os seguintes *fillers* foram adicionados: CaCO₃ nanométrico (Lagos Indústria Química Ltda., Brasil), caulinita nanométrica (Sigma-Aldrich, EUA, CAS 1332-58-7), grafeno e óxido de grafeno (UCS Graphene, Brasil).

Os *fillers* grafeno e óxido de grafeno foram utilizados por serem substâncias semelhantes, havendo diferenças de polaridade entre eles, com o grafeno apresentando um caráter apolar e o óxido de grafeno apresentando um caráter polar. O carbonato de cálcio foi empregado devido à característica iônica (sal), enquanto a caulinita foi estudada por ser uma argila e pela presença dos grupamentos aniônicos, capazes de interagir com as cadeias de quitosana, carregadas positivamente.

As membranas produzidas foram armazenadas em sacos plásticos fechados e mantidas a temperatura e umidade ambientes, em local seco e sem exposição à luz solar.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E MEMBRANAS

As caracterizações da quitosana, da camada de PET e das membranas foram realizadas por meio de análise termogravimétrica e termogravimetria diferencial (TGA/DTG), além de espectroscopia em infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); realizou-se também a análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) no suporte, a fim de confirmar a sua composição. As propriedades mecânicas, físico-químicas e espessura das membranas também foram avaliadas.

3.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica/termografia diferencial (TGA/DTG) foi realizada utilizando uma termobalança (Shimadzu, modelo TGA-50) e cadinho de platina, a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio a 50 mL·min⁻¹. A faixa de temperatura analisada foi de 25 a 800 °C. Com os dados de TGA, o software do equipamento gerou a curva DTG. Os ensaios de TGA/DTG foram realizados para observar o comportamento térmico das membranas em função da composição (reticulação, presença do suporte e dos *fillers*).

3.4.2. Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Realizou-se a análise de DSC para o suporte, de acordo com o procedimento descrito por Ahani, Khatibzadeh e Mohseni (2016). Utilizou-se um calorímetro de varredura diferencial

Mettler Toledo, com atmosfera inerte (nitrogênio). A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente ($20\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta análise teve o objetivo de confirmar qual era o polímero constituinte da camada de suporte, ou se esta se tratava de uma blenda.

3.4.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR foi realizado utilizando um espectroscópio de absorção na região do infravermelho (Nicolet, modelo iS10) com resolução de $0,25\text{ cm}^{-1}$ e faixa de medição de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando quatro varreduras por amostra.

3.4.4. Determinação da viscosidade da solução filmogênica

A viscosidade dinâmica da solução filmogênica foi determinada de acordo com a norma ASTM D2196-18e1, utilizando um viscosímetro rotacional (Brookfield®, LVDV-II+P) com spindle S64 e taxa de rotação de 50 rpm. A medição foi realizada em triplicata.

3.4.5. Determinação da espessura das membranas

A espessura das membranas foi determinada com o auxílio de um micrômetro digital, fabricante Mitutoyo, modelo SKU 60992, com capacidade de medição de $1\text{ }\mu\text{m}$ a 25 mm e resolução de $1\text{ }\mu\text{m}$. Mediu-se dez pontos aleatórios em cada membrana, determinando a espessura média por meio da média aritmética simples das medições.

3.4.6. Determinação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas de acordo com a norma ASTM D882-18 (ASTM, 2018), utilizando uma máquina de tração Emic, modelo DL2000, com célula de carga de 30 N. O espaçamento inicial entre garras foi de 50 mm e a velocidade do ensaio foi de $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.7. Teste de ângulo de contato e determinação da energia superficial

O teste de ângulo de contato foi realizado baseado na norma ASTM D7490-13 (ASTM, 2013), utilizando água destilada deionizada, etanol 96 % v/v P.A. (Labsynth, Brasil), linalol P.A. (monoterpeno oxigenado presente em diversos óleos essenciais – Sigma Aldrich, EUA) e mirceno P.A. (monoterpeno hidrocarboneto que apresenta semelhança química com os compostos majoritários presentes no óleo essencial cítrico – Sigma Aldrich, EUA) como solventes. Determinou-se o ângulo de contato por meio do software SurfTens (OEG, Alemanha);

as fotografias foram obtidas utilizando uma câmera digital, fabricante Sony, modelo DSC-W180, com resolução de 10.1 megapixels.

A determinação da energia superficial das membranas e da camada de suporte foi realizada por meio do método de Fowkes (1964), utilizando a equação 14.

$$\sqrt{\sigma_l^D \times \sigma_s^D} + \sqrt{\sigma_l^P \times \sigma_s^P} = \frac{\sigma_l \times (1 + \cos\theta)}{2} \quad (14)$$

Sendo σ_l^D e σ_l^P os componentes dispersivo e polar da tensão superficial do líquido de teste, respectivamente; σ_s^D e σ_s^P os componentes dispersivo e polar da energia superficial do sólido, σ_l a tensão superficial do líquido e θ corresponde ao ângulo de contato entre o sólido e o líquido de teste, medido pelo método da gota séssil (ASTM, 2013; KOZBIAL et al., 2014). Utilizou-se água destilada e diiodometano P.A. como líquidos de teste.

3.4.8. Teste de inchamento

O teste de inchamento foi determinado através da imersão de pedaços das membranas suportadas, não-suportadas e de matriz mista em água destilada, etanol 96 % v/v P.A. (Labsynth, Brasil), linalol P.A. (monoterpeno oxigenado – Sigma Aldrich, EUA) e mirceno P.A. (monoterpeno hidrocarboneto – Sigma Aldrich, EUA). As membranas foram mantidas em contato com os reagentes por 24 h, sendo então retiradas, secas com auxílio de papel absorvente e imediatamente pesadas e sua espessura medida conforme o item 3.4.5. Manteve-se a temperatura controlada em 20 ± 2 °C durante todo o teste. Determinou-se o grau de inchamento percentual em função da massa e da espessura das membranas antes e depois da imersão, de acordo com a fórmula proposta por Frick et al. (2018).

3.4.9. Microscopia óptica com luz transmitida

Os ensaios de microscopia óptica com luz transmitida foram realizados utilizando um microscópio óptico Axio Scope 1 (Zeiss, Alemanha), com aproximação de 100 vezes. As membranas não passaram por nenhum pré-tratamento antes da análise.

3.4.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microestruturas da superfície e da seção transversal das membranas e da camada de suporte foram determinadas com base nos procedimentos descritos por Pavoni (2018). Para a determinação da microestrutura da seção transversal, as amostras foram fraturadas criogenicamente utilizando nitrogênio líquido, com exceção da camada de PET, que precisou

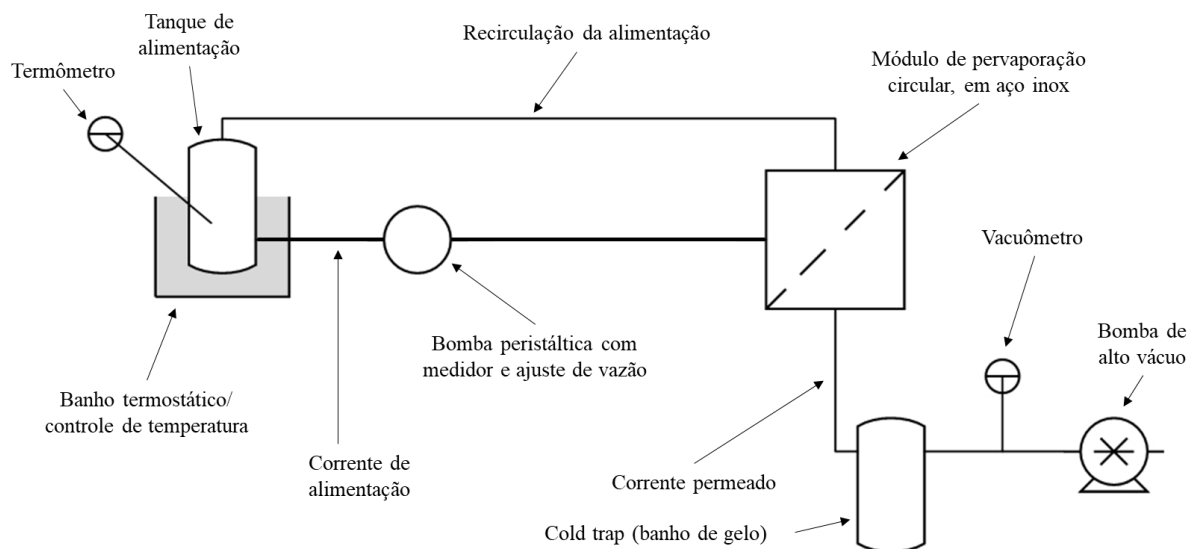
ser cortada utilizando um estilete. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro para aumentar a condutividade elétrica delas. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, em diferentes escalas de aproximação (125 a 10.000x). A camada de suporte foi também analisada por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) a fim de verificar a presença de polisulfona residual no suporte.

3.5. TESTES DE PERVAPORAÇÃO

Os testes de pervaporação foram realizados utilizando um módulo circular, fabricado em aço inoxidável, cuja área útil de operação da membrana era de $10,68 \text{ cm}^2$ (diâmetro de 3,69 cm). A temperatura de operação do sistema foi mantida em $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão a jusante da membrana, correspondendo à corrente permeado, foi ajustada em 40 Torr (5,33 kPa), conforme a capacidade da bomba de vácuo. Estas condições operacionais foram determinadas com base em estudos de pervaporação organofílica e hidrofílica apresentados na literatura, tendo em mente as limitações operacionais do sistema de pervaporação.

Foi empregada uma bomba de alto vácuo de palhetas rotativas em dois estágios (Edwards, modelo E2M5) e um *cold trap* com banho de gelo, etanol e cloreto de sódio ($-15 \text{ }^\circ\text{C}$) para condensar completamente a corrente permeado. Um esquema simplificado do sistema de pervaporação está apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema simplificado do sistema de pervaporação empregado nos testes.



Os testes de pervaporação organofílica direcionada foram realizados utilizando uma solução de limoneno (70 % m/m) e linalol (30 % m/m) como corrente de alimentação. Para os testes de pervaporação hidrofílica, a corrente de alimentação foi composta por uma mistura de

etanol (70 % m/m) e água (30 % m/m). Realizou-se cinco testes de pervaporação (organofílica direcionada e hidrofílica) para cada tipo de membrana produzida.

O cálculo dos parâmetros de pervaporação seguiram as premissas e procedimentos descritos por Baker, Wijmans e Huang (2010). Os coeficientes de atividade (γ) para determinação das pressões de vapor efetivas dos componentes das correntes de alimentação (fase líquida) foram calculados utilizando o software PRO/II Simulation (Aveva, Reino Unido) na temperatura de 313 K (40 °C). Para ambos os sistemas (água/etanol e limoneno/linalol) foi utilizando o modelo termodinâmico UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*), conforme recomendação de Teixeira et al. (2011) e do Dortmund Data Bank (2003). Os parâmetros das substâncias água, etanol, linalol e mirreno e os resultados dos cálculos de coeficiente de atividade para as misturas binárias usando simulação computacional estão apresentados no Apêndice A.

3.6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

As correntes de alimentação e permeado provenientes da pervaporação hidrofílica foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), seguindo os procedimentos descritos por Souza et al. (2021), utilizando um cromatógrafo líquido LC-20AD (Shimadzu Corporation, Japão). O sistema foi composto por um controlador CMB-20A, uma bomba isocrática LC-20AD, um forno CTO-20A e um detector de índice de refração RID-20A. Usou-se uma coluna Aminex[®] HPX-87H (Bio-Rad Labs, USA) (300 mm x 7,8 mm e tamanho de partícula de 9,0 μm). A fase móvel foi composta por ácido sulfúrico 5 mM, com vazão de 0,5 mL $\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura do forno foi mantida em 60 °C. Cada marcha analítica foi realizada em 35 min. O teor de etanol nas amostras foi determinado utilizando uma curva de calibração na faixa de 0-15 % m/m (0-150 g $\cdot\text{kg}^{-1}$). O teor de água foi determinado por diferença.

3.7. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

O delineamento experimental foi do tipo completamente casualizado, com cinco replicatas para cada tratamento. O delineamento foi dividido em duas partes. Inicialmente, os tratamentos corresponderam à membrana não suportada (apenas a camada ativa de quitosana) e à membrana suportada (a camada ativa de quitosana suportada sobre PET). Em um segundo momento, preparou-se as membranas de matriz mista. Os tratamentos corresponderam ao tipo de *filler* adicionado à membrana (CaCO₃ nanométrico, caulinita nanométrica, grafeno e óxido de grafeno, além da membrana pura – sem *filler*).

Os parâmetros físico-químicos, propriedades mecânicas e desempenho na pervaporação foram analisados estatisticamente. Os dados foram verificados quanto à homogeneidade das variâncias (teste de Levene) e normalidade dos resíduos (teste de Shapiro-Wilk), sendo submetidos à análise de variância (ANOVA). Ocorrendo diferença estatística, as médias foram comparadas pelo Teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos durante o processo de pesquisa e incluem a caracterização dos materiais, a produção e a caracterização físico-química e mecânica das membranas.

Para a caracterização dos materiais e das membranas, realizou-se ensaios de TGA/DTG e FTIR; para a quitosana base também foi determinado experimentalmente o grau de desacetilação e a massa molar viscosimétrica. Determinou-se as propriedades mecânicas, físico-químicas e estruturais das membranas preparadas neste trabalho. Além disso, estão também apresentados os resultados obtidos para os testes de pervaporação hidrofílica e organofílica direcionada para as membranas com e sem suporte e as membranas de matriz mista.

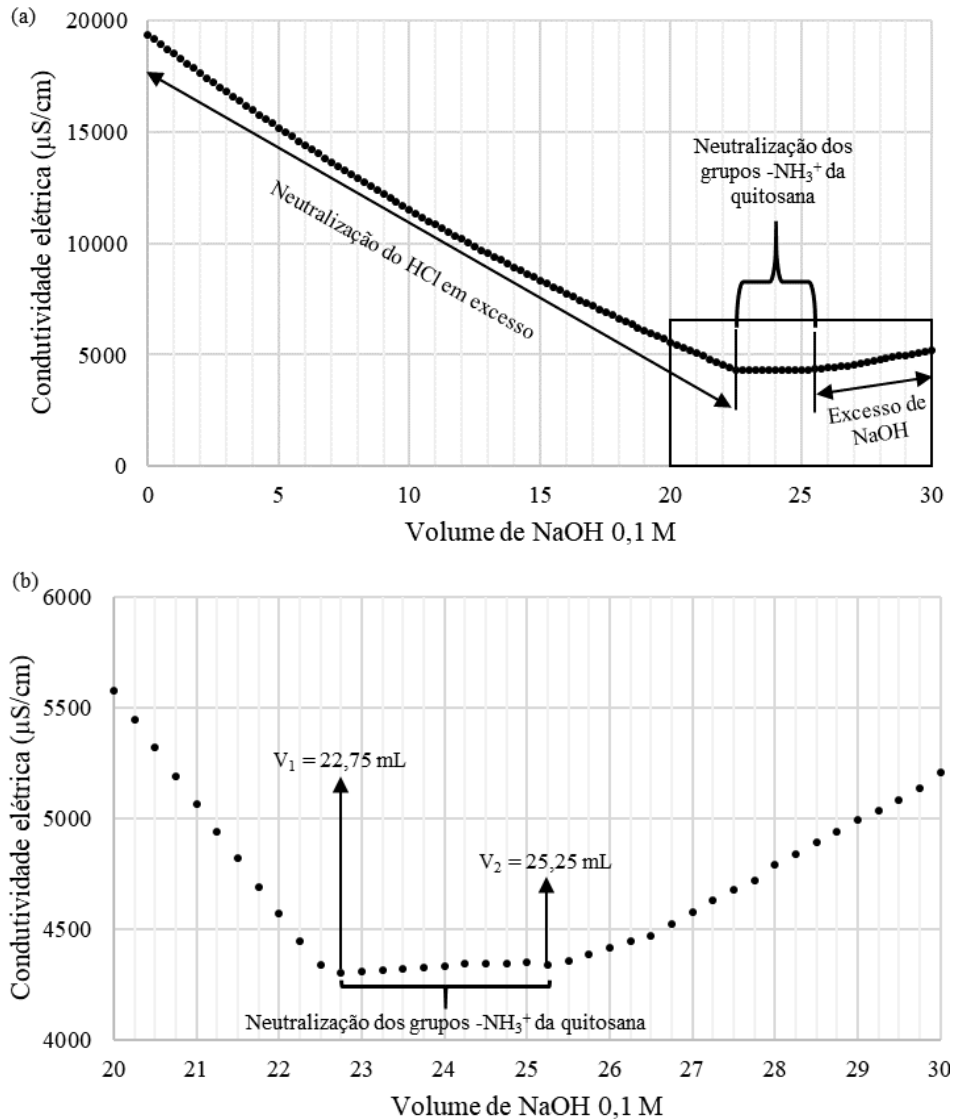
4.1. GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

O grau de desacetilação da quitosana é um parâmetro que avalia o grau de solubilização deste biopolímero pela liberação dos grupos acetil ligados os grupos amino. Desta forma, quitosanas com maior grau de desacetilação tendem a apresentar maior quantidade de grupos amino livres, aumentando a polaridade e a solubilidade do agregado em soluções ácidas. Este parâmetro também apresenta influência sobre o grau de hidrofiliicidade/hidrofobicidade do polímero, bem como sobre as propriedades mecânicas do filme/membrana gerado a partir do polímero base, bem como no desempenho da membrana no processo de pervaporação (FRICK et al., 2018; NAVEED et al., 2019).

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado via titulação condutimétrica, onde uma solução titulante de hidróxido de sódio foi utilizada para neutralizar inicialmente os íons hidrônio (H_3O^+) em excesso, provenientes do ácido clorídrico, provocando uma redução da condutividade elétrica da solução, correspondendo ao volume ' V_1 '. Após a total neutralização do ácido em excesso, a adição de mais titulante neutralizou os grupos amino protonados ($-NH_3^+$) dos monômeros de quitosana que foram desacetilados. Nesta etapa a condutividade elétrica da solução manteve-se aproximadamente constante e o volume de titulante adicionado corresponde ao volume ' V_2 '. Por fim, após a total neutralização dos grupos amino, a adição de mais titulante induziu ao aumento da condutividade elétrica devido ao excesso de íons hidroxila (OH^-), provenientes da solução titulante de NaOH 0,1 M (DENARI, 2014; PAVONI, 2018).

Na Figura 13 está apresentada a curva de titulação condutimétrica da quitosana regente, conforme procedimento descrito por Denari (2014) e Pavoni (2018).

Figura 13 - Curva de titulação para determinação do grau de desacetilação da quitosana reagente (a); detalhe da curva onde ocorre a neutralização dos grupos amino da quitosana (b).



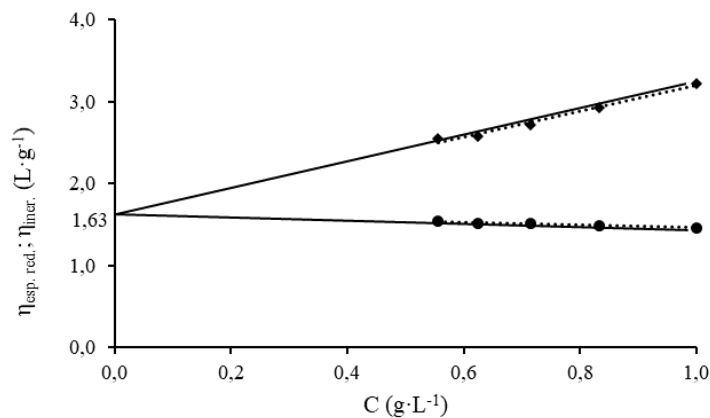
Através da determinação dos volumes de neutralização, determinou-se que o grau de desacetilação da quitosana reagente empregada no presente trabalho foi de $83,2 \pm 4,0 \%$. Este valor encontra-se na faixa comumente citada para a quitosana comercial, que é de 60 a 90 % (KONONOVA et al., 2018b; PAVONI, 2018). Maiores graus de desacetilação correspondem a uma quitosana com mais grupos amino ionizáveis, aumentando a hidrofiliicidade desta, o que é interessante para emprego em pervaporação hidrofílica (FRICK et al., 2018; NAVEED et al., 2019).

4.2. MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA DA QUITOSANA

Estudou-se o comportamento viscosimétrico da quitosana em uma solução-tampão composta por ácido acético 0,20 M e acetato de sódio 0,15 M, uma vez que este sistema já foi previamente estudado em trabalhos anteriores, que permitem a determinação dos parâmetros K e α da equação de Mark-Houwink-Sakurada (COSTA et al., 2015; CZECHOWSKA-BISKUP et al., 2018).

O comportamento da quitosana em solução de ácido acético 1 % v/v também foi estudado, uma vez que este sistema foi a base da solução filmogênica utilizada na preparação das membranas. As regressões dos dados de viscosidade para o sistema tamponado (quitosana, ácido acético e acetato de sódio) estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Regressão dos dados de viscosidade específica reduzida (♦; $R^2 = 0,9816$) e inerente (●; $R^2 = 0,9745$) para o sistema quitosana/ácido acético 0,20 M/acetato de sódio 0,15 M a $25 \pm 0,05$ °C.



Para o sistema quitosana/ácido acético/acetato de sódio, a regressão calculada para viscosidade específica reduzida (●) foi $\eta_{\text{esp. red.}} = 1,5665 \cdot c + 1,6289$, enquanto para a viscosidade inerente (♦) a regressão calculada foi $\eta_{\text{iner.}} = -0,1714 \cdot c + 1,6292$.

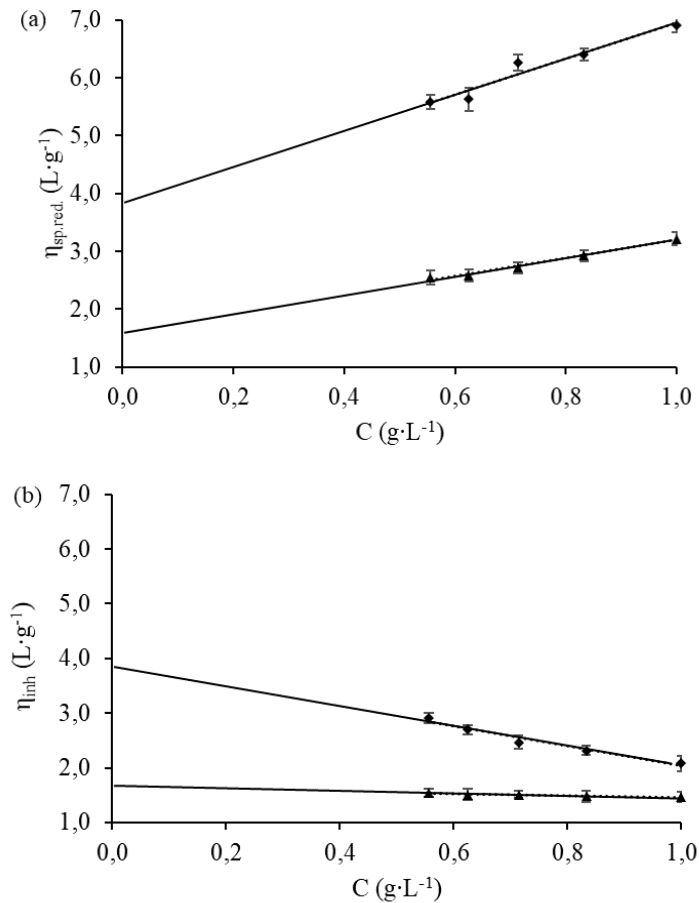
De acordo com os dados de viscosidade específica reduzida ($\eta_{\text{red. esp.}}$) e inerente ($\eta_{\text{iner.}}$), a viscosidade intrínseca (η_I) para o sistema quitosana/ácido acético/acetato de sódio foi $1,63 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$. Considerando as constantes $K = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ e $\alpha = 0,773$; segundo a equação de Mark-Houwink-Sakurada, a massa molar viscosimétrica da quitosana estudada estimada foi de 842,5 kDa.

Em relação às constantes de Huggins (k_H) e Kraemer (k_K), as regressões dos dados de viscosidade específica reduzida e inerente indicaram valores de $k_H = 0,590$ e $k_K = -0,065$; com $k_H + k_K = 0,525$. Czechowska-Biskup et al. (2018) reportaram, para amostras de quitosana com massa molar viscosimétrica de 477 kDa, valores de $k_H = 0,538$ e $k_K = -0,071$. De acordo com

Costa et al. (2015), Czechowska-Biskup et al. (2018) e Duarte, Santos e Zeni (2016), valores de k_H na faixa de 0,4 e a soma de k_H e k_K na faixa de 0,5 são indicativos de que a solução é estável termodinamicamente. Valores de k_K negativos indicam que ocorreu solubilização das cadeias poliméricas da quitosana.

Determinou-se as viscosidades reduzida específica e inerente para o sistema quitosana e ácido acético 1,0 % v/v. Os gráficos que compilam as viscosidades para ambos os sistemas avaliados estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Dados de viscosidade específica reduzida (a) e viscosidade inerente (b) para o sistema quitosana /ácido acético 0,20 M/acetato de sódio 0,15 M (\blacktriangle ; $R^2 = 0,9845$ – viscosidade específica reduzida e $R^2 = 0,9816$ – viscosidade inerente) e para o sistema quitosana/ácido acético 1 % v/v (\blacklozenge ; $R^2 = 0,9488$ – viscosidade específica reduzida e $R^2 = 0,9642$ – viscosidade inerente).



Com relação à viscosidade específica reduzida, as regressões calculadas para o sistema o sistema quitosana/ácido acético 0,20 M/acetato de sódio 0,15 M (\blacktriangle) e para o sistema quitosana/ácido acético 1 % v/v (\blacklozenge) foram $\eta_{esp.red.} = 1,5665 \cdot c + 1,6289$ e $\eta_{esp.red.} = 3,0919 \cdot c + 3,8524$, respectivamente.

Para a viscosidade inerente, as regressões calculadas para o sistema quitosana/ácido acético 0,20 M/acetato de sódio 0,15 M (▲) foi $\eta_{iner.} = -0,1714 \cdot c + 1,6292$, enquanto para o sistema quitosana/ácido acético 1 % v/v (◆), a regressão foi $\eta_{iner.} = -1,8089 \cdot c + 3,8432$.

Observando o comportamento das regressões para o sistema quitosana/ácido acético 0,20 M/acetato de sódio 0,15 M (▲) e para o sistema quitosana/ácido acético 1 % v/v (◆), pode-se notar que o comportamento foi bastante diferente entre as duas soluções. Os valores calculados de k_H e k_K para o sistema quitosana/ácido acético 1 % v/v foram 0,209 e -0,122; respectivamente. Embora o valor negativo de k_K indique uma boa solubilização das cadeias da quitosana, os baixos valores de k_H (0,209) e de $k_H + k_K$ (0,087) indicam que este sistema é termodinamicamente instável (COSTA et al., 2015). Desta forma, a solução filmogênica não deve ser armazenada, devendo ser preparada uma nova solução em cada batelada, a fim de garantir as propriedades da solução filmogênica no processo de preparação das membranas.

4.3. PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS SUPORTADA E NÃO-SUPORTADA

Nesta seção são abordados os resultados e a discussão referentes às membranas de quitosana produzidas com e sem o suporte de PET, a fim de verificar o efeito do suporte sobre as propriedades gerais da membrana.

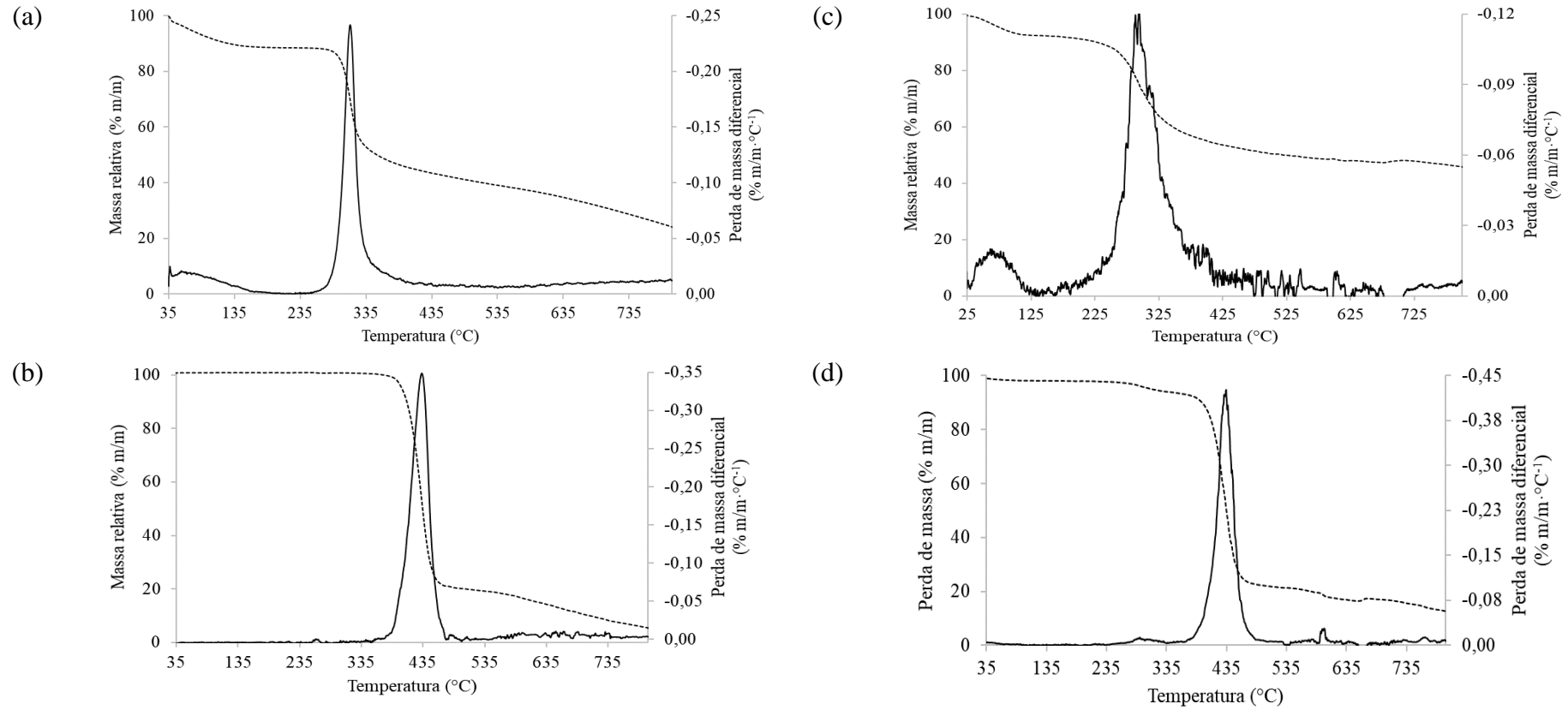
4.3.1. Propriedades térmicas e espectrais

Analisou-se a estabilidade térmica (TGA/DTG) e as propriedades de absorção na região do infravermelho (FTIR) da quitosana, do material de suporte e das membranas produzidas, tanto com e sem suporte quanto das membranas de matriz mista. Também foi determinada a curva de TGA/DTG para o suporte. Os resultados estão apresentados nas seções a seguir.

4.3.1.1. Propriedades térmicas (TGA/DTG)

As curvas de TGA e DTG referentes à quitosana, ao suporte, e às membranas suportada e não-suportada estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Gráfico de TGA (linha tracejada) e DTG (linha sólida) para a quitosana reagente (a), o suporte (b), a membrana de quitosana (c) e a membrana de quitosana suportada (d).



Pode-se observar, pela análise da Figura 16a, que para a quitosana (Q) ocorreu uma região de perda de massa leve, cerca de 10 %, iniciando em aproximadamente 50 °C, que permanece até próximo de 150 °C, muito provavelmente resultado da volatilização de biomoléculas remanescentes do processo de produção da quitosana, início de degradação de cadeias menores ou mesmo a remoção da umidade residual presente no material, cujo teor era de 9,60 % m/m (FRICK et al., 2018; MARTÍNEZ-MEJÍA et al., 2019; MATET et al., 2013). A maior perda de massa, cerca de 40 %, ocorreu na faixa de 290 a 340 °C. Nesta faixa observou-se a maior taxa de despolimerização da quitosana, onde a taxa máxima ocorreu em 310 °C. Esta temperatura é similar às de 305 °C, 310 °C e 320 °C, reportadas por Frick et al. (2018), Matet et al. (2013) e Fiori et al. (2014), respectivamente. Além da despolimerização, ocorreu a quebra e desidratação do anel sacarídeo e decomposição dos grupos acetilados do polímero (FIORI et al., 2014; FRICK et al., 2018). A perda de massa passou a ser progressiva e linear na faixa de 340 a 800 °C, devido às reações de craqueamento, pirólise, e volatilização das cadeias poliméricas (FIORI et al., 2014; MATET et al., 2013). A massa remanescente na temperatura de 800 °C foi de 24,7 %; Fiori et al. (2014) reportaram uma massa residual de aproximadamente 30 % para a temperatura de 600 °C; Matet et al. (2013) observaram cerca de 35 % de material residual a 700 °C e Frick et al. (2018) informaram, para a temperatura de 700 °C, cerca de 40 % de material residual.

Concernente à membrana de quitosana (Figura 16c), pode-se observar que a forma de ambas as curvas de TGA e DTG foi similar à da curva da quitosana pura (Figura 16a). A maior perda de massa foi na faixa de 40 a 105 °C muito provavelmente tenha sido resultado de, além da desidratação da membrana, da volatilização do ácido acético remanescente do processo de solubilização da quitosana, que foi capturado pela estrutura do polímero quando da cura da membrana. Pode-se também observar que a faixa de temperatura onde ocorreu a maior perda de massa da membrana foi de 245 a 350 °C, sendo mais ampla do que a do polímero puro (290 a 340 °C). Frick et al. (2018), Matet et al. (2013) e Fiori et al. (2014) também reportaram fenômeno semelhante, citando o efeito disruptivo do ácido acético sobre a estrutura da quitosana polimerizada, mesmo com o uso de agentes reticulantes. De forma semelhante ao polímero puro, a membrana também apresentou uma perda de massa progressiva e linear entre 350 e 800 °C. A massa residual da membrana em 800 °C foi de 45,9 %, e foi mais alta do que a massa residual da quitosana pura (24,7 %), provavelmente devido à ação do reticulante sobre as cadeias poliméricas. A reticulação pode dificultar a despolimerização da estrutura da

quitosana reticulada e dificultar a geração dos vapores pirolíticos resultantes do craqueamento (FRICK et al., 2018).

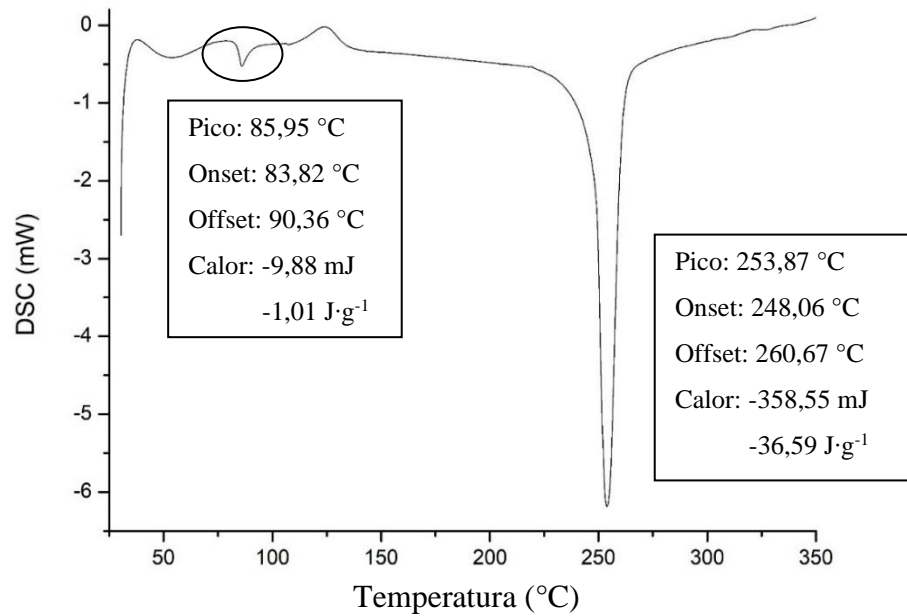
O suporte (Figura 16b) apresentou curvas de TGA e DTG bastante diferentes das da quitosana pura (Figura 16a). Observa-se que este começou a degradar a aproximadamente 380 °C, ocorrendo uma perda rápida de massa (cerca de 75 % da massa inicial) no intervalo de 380 a 480 °C, resultado da decomposição e volatilização parciais do PET, considerando que este polímero inicia sua termólise na faixa de 350 a 400 °C (AHANI; KHATIBZADEH; MOHSENI, 2016; BACH; DAUCHY; ETIENNE, 2009). A 800 °C, observa-se que apenas 5,6 % da massa inicial do suporte restou, indicando que este material apresenta menor quantidade de cinzas e de outros residuais do que a quitosana (45,9 %).

As curvas de TGA e DTG da membrana suportada (Figura 16d) apresentaram-se muito similares às do suporte (Figura 16b), com algumas alterações características da presença da quitosana. Pode-se observar que ocorreu uma perda de massa de cerca de 3 % na faixa de 250 a 305 °C, devido à decomposição e volatilização parcial da camada ativa de quitosana reticulada, ocorrendo na mesma faixa da membrana não-suportada. A maior perda de massa, cerca de 70 %, ocorreu na faixa de 380 a 470 °C, de maneira similar ao suporte. Para a membrana suportada e o polímero a máxima de perda de massa foi na temperatura de 434 °C. A 800 °C, a massa residual da membrana suportada (MS) foi de 12,9 %, enquanto a do suporte (PS) foi de 5,6 %, devido à presença da quitosana na membrana suportada, que apresentou 45,9 % de massa residual a 800 °C.

Pode-se observar que, devido ao comportamento apresentado, muito provavelmente não ocorra nenhum tipo de reação química entre a camada de suporte e a camada ativa de quitosana, de forma que a aderência entre elas seja resultado do processo de secagem da solução filmogênica e a formação de pontos de contato na rugosidade do suporte.

Realizou-se a análise de DSC do suporte, a fim de verificar sua composição. Na Figura 17 está apresentado o gráfico do ensaio de DSC para o suporte.

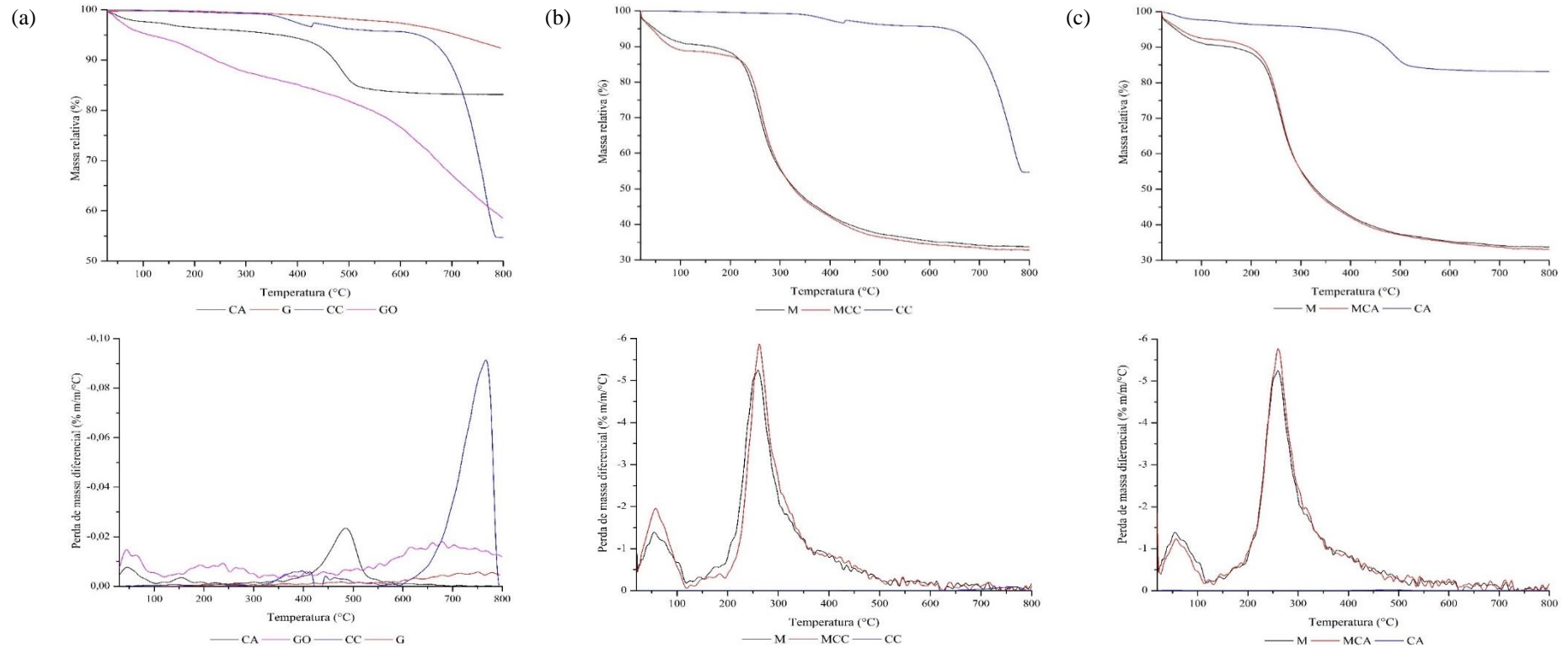
Figura 17 - Gráfico de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do suporte de PET.



De acordo com a curva de DSC, pode-se observar, para o suporte, uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 86,0 °C e temperatura de fusão de 253,9 °C. De acordo com Mark (1999) e Wypych (2016), a T_g para o PET se situa na faixa de 69 - 115 °C, dependendo do grau de cristalinidade e ordenação das cadeias poliméricas; a temperatura de fusão, por sua vez, pode variar de 245 a 265 °C. Pela avaliação de curva de DSC, pode-se confirmar que o suporte é composto por PET, ou é composto majoritariamente por este polímero.

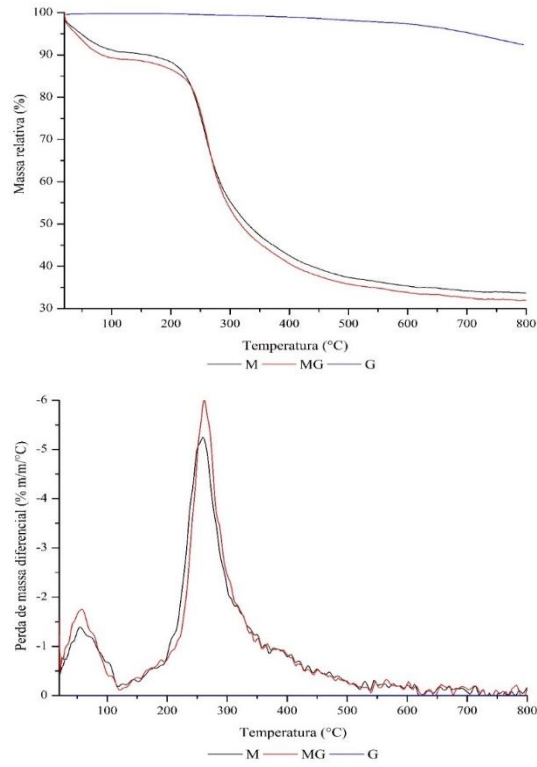
As curvas de TGA/DTG dos *fillers*, das membranas de matriz mista e da membrana sem *filler* estão apresentadas na Figura 18.

Figura 18 - Curvas de TGA e DTG dos *fillers* isolados (a) e das membranas de matriz mista (b-e).

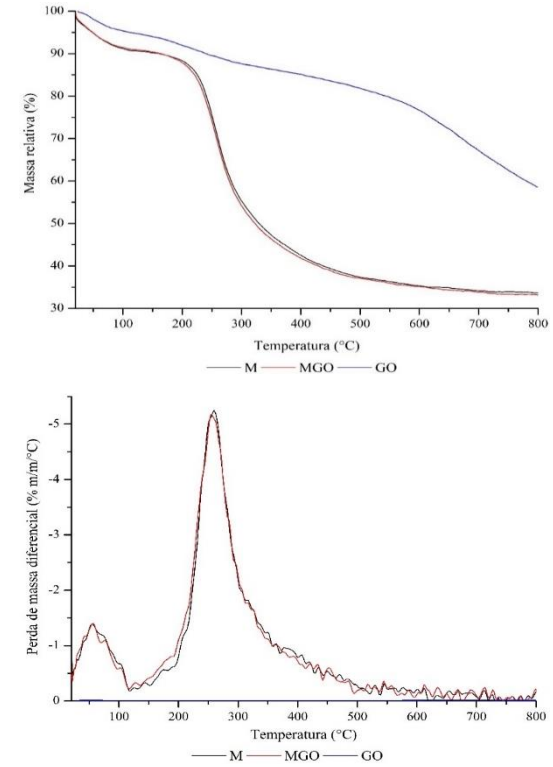


CC: carbonato de cálcio; CA: caulinita; G: grafeno; GO: óxido de grafeno; M: membrana sem *filler*; MCC: membrana com 1 % m/m de carbonato de cálcio; MCA: membrana com 1 % m/m de caulinita

(d)



(e)



M: membrana sem *filler*; MG: membrana com 1 % m/m de grafeno; G: grafeno; MGO: membrana com 1 % m/m de óxido de grafeno; GO: óxido de grafeno

Com relação aos *fillers* isolados (Figura 18a), as curvas de TGA e DTG apresentaram comportamentos característicos de cada substância. Com relação ao carbonato de cálcio nanométrico, pode-se observar que este apresentou uma pequena redução da massa relativa (2 - 3 %) na faixa de 350 - 450 °C, que pode ter sido resultado da decomposição e volatilização de inertes empregados como aditivos para manter as partículas separadas. A literatura reporta o ácido esteárico como um antiaglomerante comumente empregado como aditivo em carbonato de cálcio nanométrico (ABDOLMOHAMMADI et al., 2012; GAO; LIU; ZHANG, 2009). Pode-se também notar uma grande perda de massa (40 - 45 %) após 650 °C, característico do processo de decomposição do carbonato de cálcio a óxido de cálcio (CaO) com liberação de dióxido de carbono (CO₂); isso também corresponde à massa final observada no termograma (cerca de 55 %). Considerando que a massa molar do CaCO₃ é 100 g·mol⁻¹ e a do dióxido de carbono é 44 g·mol⁻¹, a massa remanescente corresponde, em proporções molares, a cerca de 55 % da massa inicial de amostra, que equivale à massa molar do CaO (56 g·mol⁻¹) (ABDOLMOHAMMADI et al., 2012; MURAKAMI et al., 2007).

Relativo à caulinita, as curvas de TGA e DTG mostraram uma pequena perda de massa constante da temperatura ambiente até 400 °C, totalizando 5 % de redução em relação à massa inicial. De acordo com Saukani et al. (2019), isto se deveu à difusão térmica e evaporação de água ligada na estrutura interna da caulinita. Uma segunda perda de massa, mais proeminente (aprox. 10 %) ocorreu na faixa de 450 - 550 °C e foi resultado do processo de desidroxilação térmica da caulinita (ÇALI; ŞAHIN; AR, 2020; GUATAME-GARCÍA et al., 2018; SAUKANI et al., 2019). Não houve perda de massa perceptível após 550 °C, sendo que a massa relativa de caulinita a 800 °C foi de 85 %.

O grafeno se caracterizou pela alta estabilidade térmica, não ocorrendo perda de massa perceptível até 600 °C; o mesmo comportamento foi relatado por Gao et al. (2013) e Hack et al. (2018), comentando que a ausência de grupos oxigenados na estrutura incrementa a estabilidade térmica do material. Após 600 °C, observou-se uma perda pequena, mas constante de material, de forma que a massa relativa a 800 °C era de 93 %. Cui et al. (2011), observando comportamento semelhante (apenas 11 % de redução de massa para grafeno obtido pela redução de óxido de grafeno), atribuíram a pequena perda de massa à elevada estabilidade térmica do grafeno devido à falta de grupos funcionais oxigenados.

Concernente ao óxido de grafeno, este apresentou uma perda de massa entre a temperatura ambiente (20 °C) até 800 °C, com uma perda mais rápida a partir de 500 - 550 °C. A redução de massa inicial (20 - 300 °C) foi devido principalmente à evaporação da umidade

presente no material e à decomposição de grupos funcionais oxigenados mais instáveis, como grupos carbonila e formila (CUI et al., 2011; DEHGHANZAD et al., 2016). A temperaturas mais elevadas (acima de 300 °C), ocorreu a decomposição e volatilização de grupamentos mais refratários, como hidroxilas, carboxilas, aminas e amidas. Nesse processo de decomposição, átomos de carbono também são removidos, o que contribuiu para a redução da massa relativa da amostra (DEHGHANZAD et al., 2016; GAO et al., 2013; HACK et al., 2018). A 800 °C, cerca de 60 % da massa inicial de óxido de grafeno permaneceu no cadinho.

Ao avaliar conjuntamente as curvas de TGA e DTG dos *fillers* e das membranas (Figura 18b-e), primeiramente, é importante observar a diferença de magnitude das curvas de DTG entre os *fillers* e as membranas. Como é possível observar comparando os itens 'a' e 'b-e' da Figura 18, os picos de perda de massa para os *fillers* são cerca de duas ordens de magnitude menores (até -0,10) quando comparados aos picos das membranas (até -6,00), de forma que, ao plotar as curvas de DTG dos *fillers* junto com as curvas das membranas, estas parecem paralelas ao eixo das abcissas.

Relativo aos efeitos do emprego dos *fillers* sobre o comportamento térmico das membranas de matriz mista, no geral, houve pouca alteração com a adição dos *fillers*. Embora a literatura comente que a adição de *fillers* incremente a resistência térmica das membranas de matriz mista (ABDOLMOHAMMADI et al., 2012; HAN et al., 2011, 2020), esse efeito é altamente dependente da quantidade de *filler* adicionado e da proporção deste em relação ao polímero base (ÇALI; ŞAHIN; AR, 2020; SILVESTRO et al., 2021).

Individualmente, pode-se observar que o emprego de carbonato de cálcio como *filler* provocou uma perda de massa da membrana de matriz mista mais pronunciada na faixa de 20 - 200 °C. Isto se deveu muito provavelmente à reação deste com o ácido acético empregado na solubilização da quitosana e à formação de bolhas de dióxido de carbono no interior da estrutura durante a cura da membrana (DINARARUM; PERMANA; ATMAJA, 2016). A liberação do dióxido de carbono provocou a redução da massa relativa nesta faixa de temperatura.

Para a caulinita, pode-se observar um incremento da resistência térmica até cerca de 250 °C, após esta temperatura, o comportamento de ambas as membranas foi muito semelhante. Rezik et al. (2017) observou que a adição de caulinita teve grande influência sobre a estabilidade térmica de membranas de matriz mista de quitosana e caulinita, no entanto, a quantidade de caulinita empregada foi de 20 % m/m, muito superior à utilizada no presente trabalho. Por outro lado, Huang et al. (2020), avaliando o desempenho de membranas híbridas de quitosana contendo 2 % m/m de caulinita, observaram pouca influência do *filler* sobre as propriedades térmicas da membrana híbrida em relação à sem *filler*.

A adição de grafeno teve um efeito redutor, ainda que de pequena magnitude, sobre a estabilidade térmica da membrana de matriz mista. Este comportamento difere do observado por Dharupaneedi et al. (2014), onde a adição de folhas de grafeno funcionalizadas incrementou levemente a estabilidade térmica da membrana. No entanto, Wrońska et al. (2020) observaram que a adição de 3 % m/m de grafeno, obtido pela redução de óxido de grafeno, em membranas híbridas de quitosana não teve efeito importante sobre a estabilidade térmica das membranas. A redução da estabilidade da membrana com a adição de grafeno pode ter sido resultado de um possível efeito catalítico do grafeno sobre a termólise da matriz (ALAVI et al., 2020). Ainda assim, a massa remanescente após 800 °C foi na faixa de 30 – 35 % para as membranas com e sem grafeno.

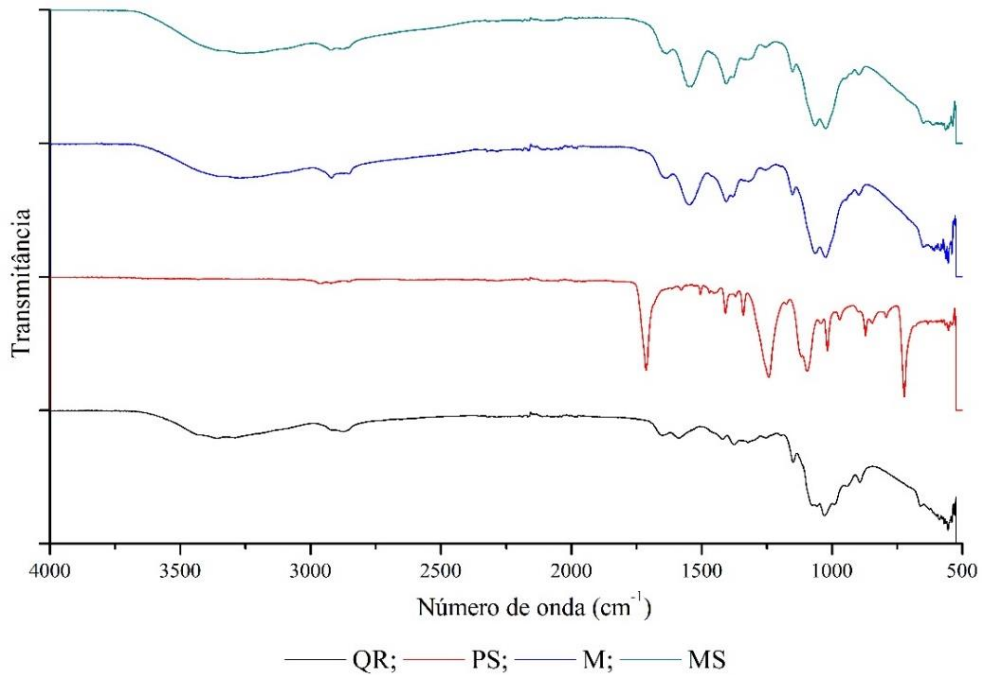
Dentre os *fillers*, o óxido de grafeno foi o que apresentou a curva de TGA e DTG mais próxima com a membrana sem *filler*, indicando que a aplicação deste material apresentou pouca influência sobre a estabilidade térmica da membrana de matriz mista. Han et al. (2011) reportaram que a adição crescente (1 - 3 % m/m) de óxido de grafeno melhorou as propriedades térmicas de membranas de quitosana, ao passo que Lin et al. (2017) notaram que doses crescentes de óxido de grafeno melhoraram o desempenho até um limite (2 % m/m), piorando a estabilidade térmica da membrana com a adição de mais *filler*. Por outro lado, Silvestro et al. (2021) observaram um comportamento semelhante ao notado no presente trabalho, no qual a adição de óxido de grafeno a 1 % m/m não teve efeito importante sobre a estabilidade térmica de membranas de matriz mista de quitosana. Os mesmos autores citaram que o comportamento foi independente da reticulação com glutaraldeído.

A avaliação do comportamento térmico das membranas com e sem a presença dos *fillers* é importante para avaliar possíveis reações entre o polímero e estes, bem como alterações na estabilidade térmica das membranas de matriz mista provocadas pela interação entre as partículas dos *fillers* e as cadeias de quitosana.

4.3.1.2. Estrutura química

Os ensaios de FTIR foram realizados para a quitosana reagente, o suporte, e para as membranas produzidas, com e sem suporte e as membranas de matriz mista. Os resultados do ensaio de FTIR para a quitosana (Q), o suporte (PS), a membrana de quitosana pura (M) e a membrana suportada (MS) estão apresentados na Figura 19.

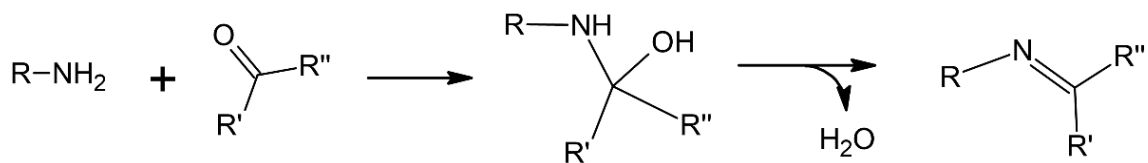
Figura 19 - Espectros de absorção no infravermelho da quitosana (QR), do suporte (PS), da membrana não-suportada (M) e da membrana suportada (MS).



Pode-se observar, pela análise da Figura 19, que os espectros de absorção da quitosana (QR) e das membranas suportada e não-suportada (MS e M, respectivamente) são bastante semelhantes, com exceção de uma zona entre 1300 e 1700 cm^{-1} , onde ocorre aumento da banda de absorção das membranas, cuja absorção é mais tênue na quitosana. Esta zona de números de onda corresponde às faixas de absorção do grupo carbonila (C=O), amins e amins secundárias, e provavelmente apresentaram-se mais intensas devido à reação com o glutaraldeído durante a reticulação da membrana (DONELLI et al., 2010; MARTÍNEZ-MEJÍA et al., 2019; MERCK, [s.d.]; PAVONI, 2018).

Frick et al. (2018), em estudo semelhante, apontam que o processo de reticulação da membrana ocorre por meio da reação entre os grupos formila (-CHO) e amino (-NH₂) presentes no glutaraldeído e quitosana, respectivamente. Na Figura 20 está apresentada, de modo simplificado, a reação de reticulação entre a quitosana e o glutaraldeído.

Figura 20 - Reação de reticulação entre o glutaraldeído e a quitosana, com a formação de uma imina após a cura da membrana.



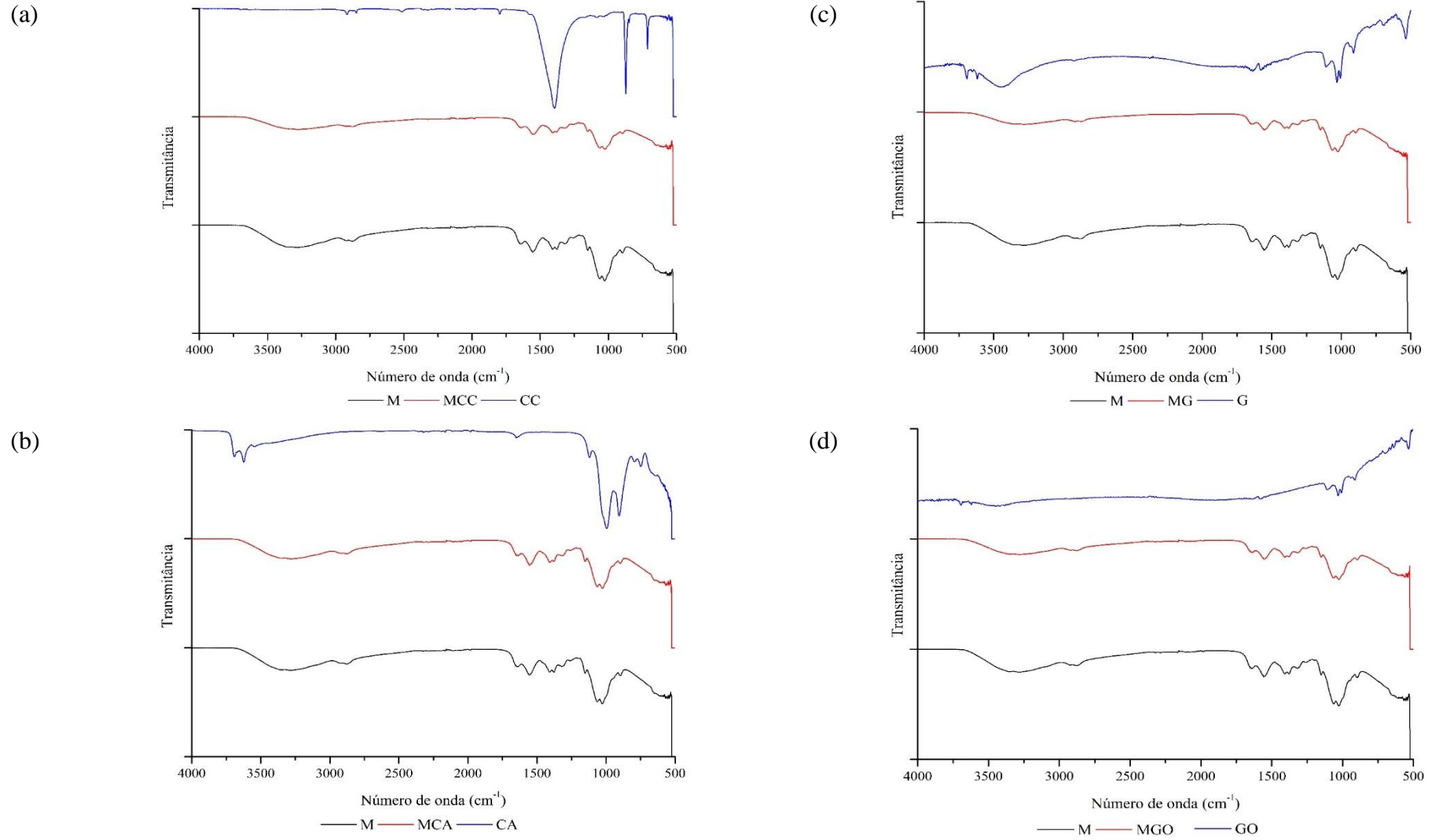
Na Figura 20, *R* representa o anel sacarídeo da quitosana, *R'* o átomo de hidrogênio do grupo formila e *R''* o restante da molécula de glutaraldeído. A reticulação gera uma

carbinolamina, que é desidratada a uma imina na secagem/cura da membrana. A ligação C=N (imina) apresenta uma banda de absorção em aproximadamente 1650 cm^{-1} , indicando que a reação de reticulação da membrana ocorre pela formação de um grupo imina entre o reticulante e o polímero (DONELLI et al., 2010; FRICK et al., 2018; MARTÍNEZ-MEJÍA et al., 2019).

Em relação ao suporte (PS), pode-se notar que há grande disparidade com o espectro de FTIR da membrana suportada (MS), cujo espectro é muito mais semelhante ao espectro da quitosana (QR). Isto provavelmente indica que não ocorre nenhum tipo de reação química entre a camada ativa de quitosana e o suporte, sendo a interação na interface das camadas de origem majoritariamente física, portanto acredita-se que não ocorrem outras reações da camada ativa de quitosana que não com o reticulante, reações estas que poderiam alterar a permeabilidade ou a afinidade da camada ativa de quitosana com os componentes da solução de alimentação no processo de pervaporação.

Os espectros de FTIR das membranas de matriz mista e da membrana sem *filler* estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Espectros de infravermelho (FTIR) dos *fillers* e das membranas de matriz mista. (a): carbonato de cálcio, (b): caulinita, (c): grafeno, (d): óxido de grafeno.



M: membrana sem *filler*; CC: carbonato de cálcio; CA: caulinita; G: grafeno; GO: óxido de grafeno; MCC: membrana com 1 % m/m de carbonato de cálcio; MCA: membrana com 1 % m/m de caulinita; MG: membrana com 1 % m/m de grafeno; MGO: membrana com 1 % m/m de óxido de grafeno

Na Figura 21 pode-se observar os espectros de FTIR dos *fillers* (curvas azuis). Com relação ao espectro do carbonato de cálcio (Figura 21a), pode-se observar três bandas de absorção a aproximadamente 1450, 850 e 700 cm^{-1} . Estas bandas são características do carbonato de cálcio e correspondem aos movimentos vibracionais de torção para dentro e fora do plano e estiramento assimétrico do grupamento O-C-O, respectivamente (Abdolmohammadi et al., 2012; Gaio, Liu, Zhang, 2009).

No espectro da caulinita, pode-se verificar duas regiões com maior absorção, na faixa de 3600-3700 cm^{-1} e 850-1200 cm^{-1} , com duas bandas de absorção proeminentes em aproximadamente 900 e 1000 cm^{-1} . Essas bandas correspondem à vibração de grupamentos hidroxilas e das ligações Al-O e Si-O presentes na estrutura da caulinita, respectivamente (GUATAME-GARCÍA et al., 2018; SIROUSAZAR et al., 2012).

Tanto o grafeno quanto o óxido de grafeno apresentaram espectros de FTIR semelhantes, ocorrendo diferenças devido à atenuação natural dos materiais, onde o óxido de grafeno apresentou maior absorção geral do que o grafeno muito provavelmente devido à maior abundância de funções oxigenadas. Pode-se observar a existências de grupamentos hidroxilas (aprox. 3500 cm^{-1}), ligações C=C (1500 - 1700 cm^{-1}), e carboxilas (900 - 1100 cm^{-1}), indicando que ambos os materiais apresentavam estas funções químicas em sua estrutura (COJOCARU et al., 2021; DEHGHANZAD et al., 2016).

É importante observar que, quando comparados os espectros das membranas de matriz mista com o espectro da membrana sem *filler*, muito poucas diferenças podem ser observadas, indicando que a adição dos *fillers* não provocou alterações do espectro FTIR das membranas devido à sua baixa concentração final.

Soltani, Ebrahimian-Hosseiniabadi e Kharazi (2016), estudando a adição de grafeno a filmes de quitosana na proporção de 1 % m/m, reportaram que não houve alteração do espectro com a adição do *filler*. Rekik et al. (2017) e Sun et al. (2008) observaram pequenas alterações no espectro FTIR de membranas de quitosana contendo 5 % m/m de caulinita e 8 % m/m de zeólita H-ZSM, respectivamente. Silvestro et al. (2021), adicionando óxido de grafeno a 1 % m/m em membranas de quitosana, também reportou que a adição dos *fillers* não provocou alterações do espectro entre as membranas de matriz mista e as sem *filler*, ao passo que Ganesh, Arockiadoss e Ramaprabhu (2010) notaram que houve diferenças importantes entre os espectros de FTIR de membranas de quitosana contendo 3 e 5 % m/m de óxido de grafeno. Han et al. (2011) notaram que a adição de óxido de grafeno a 3 % m/m causou mudanças importantes

no espectro FTIR de membranas de matriz mista de quitosana em relação às membranas sem *filler*.

Isto indica que concentrações baixas, na ordem de 1 % m/m para menos, influenciam pouco o espectro devido à pouca quantidade de *filler* frente à matriz e pela dispersão das partículas, dificultando a interação do *filler* com a radiação infravermelha, além, de não ter ocorrido interação química entre os *fillers* e a matriz de quitosana reticulada.

4.3.2. Membranas com e sem o suporte à base de PET

As membranas produzidas com e sem a camada de suporte à base de PET foram caracterizadas, sendo avaliadas as propriedades mecânicas, propriedades físico-químicas, grau de inchamento, e análise da microestrutura, os quais serão abordados a seguir.

4.3.2.1. Propriedades mecânicas e espessura

Determinou-se a espessura, módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura para as membranas produzidas e para o suporte. Os dados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas do suporte (PS) e das membranas suportada (MS) e não suportada (M).

Parâmetro	PS	M	MS	CV* (%)
Espessura (μm)	91 \pm 2 ^b	20 \pm 1 ^c	120 \pm 2 ^a	2,5
Módulo de elasticidade (MPa)	384 \pm 40 ^a	76 \pm 7 ^b	398 \pm 18 ^a	8,9
Resistência à tração (MPa)	27 \pm 9 ^a	16 \pm 1 ^b	27 \pm 3 ^a	22,2
Alongamento na ruptura (%)	30 \pm 4 ^a	7 \pm 1 ^b	26 \pm 3 ^a	15,1

Médias em linha seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$). * - CV: coeficiente de variação.

Em relação à espessura das membranas, pode-se verificar que a espessura da camada ativa da membrana suportada (MS) foi de aproximadamente 28 μm , ao passo que, para a membrana pura (M), esta foi de aproximadamente 20 μm , uma diferença de 44 %. Considerando que foi empregado o mesmo volume (20 mL) de solução filmogênica na etapa de espalhamento sobre as placas de Petri, efeitos de interação superficial entre o suporte e a solução filmogênica podem ter provocado um maior acúmulo desta na região sobre o suporte, induzindo a um aumento da espessura em relação à membrana pura (M) (PAVONI, 2018).

Frick et al. (2018), que trabalharam no desenvolvimento de filmes e membranas de quitosana não suportados reticulados com glutaraldeído, reportaram uma faixa de espessura variando de 29 a 35 μm , considerando zero e 10 % m/m de glutaraldeído em relação à massa

de quitosana, respectivamente. Os mesmos autores citam que maiores concentrações de reticulante podem alterar a viscosidade da solução filmogênica, causando desuniformidades quando da cura da estrutura recém-formada. Beppu et al. (2007) reportaram a produção de membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído com espessura média de 11 μm , neste caso, a membrana foi produzida por *casting*, sendo posteriormente imersa em uma solução de glutaraldeído para reticulação superficial. Zhang et al. (2010) reportaram uma espessura média de 20 μm para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído em condições similares às do presente trabalho.

O módulo de elasticidade da membrana suportada (MS) apresentou-se estatisticamente semelhante ao do suporte, cujos valores médios foram 384 e 398 MPa, respectivamente, não diferindo estatisticamente. A membrana pura (M) apresentou módulo de 76 MPa, cerca de cinco vezes inferior aos módulos da membrana suportada e do suporte, indicando menor resistência à deformação da membrana pura em relação à suportada.

Pavoni et al. (2020) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com 5 % m/m de glutaraldeído e gramatura de 0,34 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, módulo de elasticidade de 1912 MPa, enquanto Liu et al. (2019) observaram, para uma membrana reticulada com 1 % m/m de glutaraldeído, módulo de elasticidade de 450 MPa, indicando grande variação desta propriedade. Priyadarshi et al. (2018) reportaram módulos de elasticidade de 42,8 e 3221,2 MPa para filmes de quitosana reticulada e não reticulada, respectivamente; no entanto, este autor empregou glicerol como agente plastificante, o que explica o comportamento diferente em relação ao observado neste trabalho. Outros autores citam a grande influência de diferentes parâmetros no processo de produção da solução filmogênica, como a concentração de ácido e/ou de reticulante, grau de desacetilação da quitosana; bem como parâmetros da cura do filme/membrana, como a temperatura e tempo, sobre as propriedades mecânicas do produto final (MUJTABA et al., 2019; SANJARI; ASGHARI, 2016).

De acordo com Clasen, Wilhelms e Kulicke (2006), módulos de elasticidade maiores que 755 MPa para membranas/filmes de quitosana são indesejáveis para algumas aplicações, pois a membrana se torna rígida e frágil demais, fraturando com facilidade. Tendo em vista que filmes de PVC utilizados como embalagem para alimentos apresentam módulo de elasticidade médio de 45 ± 6 MPa (PAVONI, 2018), pode-se considerar que a membrana não-suportada (M) apresenta flexibilidade e resistência mecânica similares aos filmes comerciais de PVC; a membrana suportada apresenta maior rigidez devido à camada polimérica de suporte.

A resistência à tração da membrana suportada e do suporte foram estatisticamente semelhantes, com valores de 26,5 e 27,0 MPa, respectivamente, apresentando comportamento

similar ao módulo de elasticidade. A membrana não suportada apresentou resistência à tração de 16,3 MPa, uma diferença 38,5 % menor em relação à suportada. A maior resistência da membrana suportada é reflexo da presença da camada de suporte, associada a uma maior espessura global, o que aumenta a resistência mecânica desta frente à não suportada.

A resistência à tração, de forma análoga ao módulo de elasticidade, também apresentou grande variação entre estudos citados na literatura. Pavoni et al. (2020) reportaram resistência à tração de 38 ± 3 MPa para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído a 5 % m/m. Liu et al. (2019) reportaram resistência à tração de 67 ± 1 MPa para membranas de quitosana reticuladas com 1 % m/m de glutaraldeído. Priyadarshi et al. (2018) reportaram resistência à tração de 9,5 e 52,2 MPa para filmes de quitosana reticulada e não reticulada, respectivamente, com o emprego de glicerol como agente plastificante.

O suporte (PET) apresentou 29,9 % de alongamento na ruptura, sendo estatisticamente semelhante à membrana suportada (26,1 %). Da mesma forma que a tensão de ruptura, o alongamento também foi menor para a membrana não suportada, com 6,5 %, indicando uma baixa maleabilidade (alta fragilidade) da membrana quando não associada a uma camada de suporte.

Em relação ao alongamento na ruptura, Frick et al. (2018) e Pavoni et al. (2020) reportaram percentuais de alongamento de 7 ± 2 % para membranas de quitosana reticuladas com 5 % m/m de glutaraldeído, enquanto o alongamento para membranas não reticuladas, produzidas nas mesmas condições, foi de 45 ± 3 %. Liu et al. (2019) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com 1 % m/m de glutaraldeído, alongamento na ruptura de 12 ± 1 %. Priyadarshi et al. (2018), avaliando as propriedades de membranas de quitosana reticuladas e não reticuladas, observaram uma redução do alongamento de 26,4 % na membrana não reticulada para 2,3 % na membrana reticulada.

Beppu et al. (2007) e Frick et al. (2018) citam o efeito da reticulação sobre a alongação de filmes e membranas de quitosana, tendendo a reduzi-la conforme aumenta a concentração de reticulante. Esse efeito ocorre devido à imobilização das cadeias poliméricas, o que reduz a elasticidade de forma geral, aumentando a rigidez do material reticulado frente ao material não reticulado (BEPPU et al., 2007; FRICK et al., 2018).

Desta forma, a utilização de uma camada de suporte apresentou-se benéfica para a membrana em termos de propriedades mecânicas, uma vez que a membrana composta apenas pela camada de quitosana (M) poderia se apresentar excessivamente maleável, ou se romper com facilidade, o que prejudicaria a aplicação desta no processo de pervaporação. A utilização

de uma camada de suporte (MS) acaba por melhorar a resistência à ruptura, a maleabilidade e a flexibilidade da membrana suportada em relação à não suportada.

4.3.2.2. Ângulo de contato

Determinou-se o grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade das membranas através da determinação do ângulo de contato com água, que apresenta componentes polares e dispersivos em sua tensão superficial, e com diiodometano, que apresenta apenas o componente dispersivo da tensão superficial, que é proveniente de interações do tipo não polar. Avaliou-se também o ângulo de contato com etanol, um composto orgânico polar, com linalol, um monoterpene polar presente em diversos óleos essenciais, e com mirceno, um monoterpene apolar, a fim de verificar o grau de afinidade da membrana para com este tipo de substâncias. Na Tabela 4 estão apresentados os resultados dos testes de ângulo de contato para as membranas e os solventes testados.

Tabela 4 - Ângulo de contato ($^{\circ}$) das membranas suportada (MS), não-suportada (M) e do suporte (PS) com água destilada, diiodometano, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno (CV = 5,93 %).

Solvente	Ângulo de contato ($^{\circ}$)		
	M	MS	PS
Água destilada	85 \pm 1 ^a	88 \pm 3 ^a	63 \pm 2 ^b
Diiodometano	36 \pm 1 ^b	44 \pm 1 ^a	27 \pm 1 ^c
Etanol 96% v/v	33 \pm 3 ^a	31 \pm 3 ^a	0 \pm 0 ^b
Linalol	0 \pm 0 ^b	14 \pm 1 ^a	0 \pm 0 ^b
Mirceno	24 \pm 3 ^a	24 \pm 3 ^a	0 \pm 0 ^b

Médias em linha seguidas pela mesma letra sobrescrita não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$).

De acordo com resultados para ângulo de contato obtidos, pode-se observar que a presença do suporte causou alterações na afinidade química das membranas, uma vez que, para as substâncias testadas, os ângulos foram semelhantes em ambas as membranas, com exceção do linalol, cujo ângulo apresentou diferença significativa entre a membrana suportada e a não suportada. Isto também indica que muito provavelmente a interação entre a camada ativa e o suporte da membrana ocorre de forma física, sem a ocorrência de reações químicas entre as camadas da membrana suportada (PAVONI, 2018).

Em relação ao ângulo de contato entre a água e a membrana, os valores observados (85 - 88 $^{\circ}$) indicam que a superfície das membranas apresenta característica mais hidrofóbica. Em relação ao diiodometano, que apresenta característica interações do tipo quase que unicamente dispersivo, observou-se um comportamento distinto, onde o suporte apresentou o

menor ângulo (27°), seguido da membrana não suportada (36°) e, por fim, pela membrana suportada (44°). Uma possível explicação para a diferença entre os ângulos de contato das membranas com o diiodometano pode ser o efeito do reticulante (glutaraldeído) sobre a estrutura da quitosana. Entretanto, somente com a avaliação do ângulo de contato não se pode inferir o grau de interação da membrana com substâncias tanto polares quanto apolares (LAW, 2014).

O suporte apresentou ângulo de contato igual a zero para o etanol, o linalol e o mirceno, indicando alta afinidade do suporte com estas substâncias. No entanto, também é digno de nota o menor ângulo de contato do polímero com a água (63°) em relação às membranas ($85 - 88^\circ$). De acordo com Prajitno et al. (2016), superfícies com maior rugosidade e que apresentem afinidade com uma dada substância, tendem a apresentar menores ângulos de contato com a substância do que superfícies mais lisas do mesmo material.

Zhang et al. (2010) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído a 2 % m/m e modificadas superficialmente por imersão em acetona, ângulo de contato com água de $97 \pm 1^\circ$. Shenvi et al. (2013), trabalhando com membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído a 0,2 e 0,6 % m/m, obtiveram ângulos de contato com água de $73,2^\circ$ e $79,9^\circ$, respectivamente. As membranas produzidas por Pavoni (2018), cujo trabalho testou diferentes teores de glutaraldeído como reticulante, apresentaram ângulos de contato com a água na faixa de 89° a 93° .

Considerando os ângulos de contato mensurados entre as membranas e os outros solventes (etanol, linalol e mirceno), ambas as membranas também tiveram comportamento muito similar, cujos ângulos de contato foram menores que 40° . Considerando as substâncias, o ângulo de contato das membranas com o etanol foi levemente maior (33° e 31°) do que com o mirceno (24° para ambas), indicando uma possível maior interação da membrana com estas substâncias. Pode-se também verificar que o comportamento observado para o linalol foi diferente, onde tanto o suporte quanto a membrana não suportada apresentaram ângulo zero, mas a membrana suportada apresentou um ângulo médio de 14° , indicando uma possível menor afinidade entre o linalol e a membrana suportada. No entanto, deve-se considerar que o ângulo observado era o menor dentre todas as substâncias testadas.

Pavoni (2018), que trabalhou na reticulação de membranas de quitosana com diferentes concentrações de glutaraldeído, reportou ângulos de contato das membranas com etanol na faixa de 23° a 18° , indicando uma maior 'molhabilidade' da superfície da membrana pelo etanol, enquanto a água apresentou menor grau de espalhamento, com ângulos próximos a 90° . Desta forma, pode-se inferir que este tipo de membrana apresenta maior afinidade a compostos

fracamente polares ou mesmo apolares. Por outro lado, Clasen, Wilhelms e Kulicke (2006) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, ângulo de contato com mercúrio de $141,3^\circ$. No entanto, o mercúrio apresenta maior tensão superficial ($425,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) quando comparado ao etanol ($22,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), aos terpenos em geral (20 a $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), ao diiodometano ($50,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), ou mesmo à água ($72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) (JASPER, 1972).

Na Tabela 5 estão apresentados os valores para a energia superficial e os componentes dispersivo e polar para as membranas e o suporte, determinados pelo método de Fowkes.

Tabela 5 - Energia superficial (σ) e componentes dispersivo (σ^D) e polar (σ^P) para as membranas suportada (MS) e não suportada (M) e o suporte (PS), determinado pelo método de Fowkes.

Material	Energia superficial ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)		
	Total (σ)	Dispersivo (σ^D)	Polar (σ^P)
M	$54,5\pm 1,0$	$41,6\pm 0,9$	$12,9\pm 1,0$
MS	$49,3\pm 1,4$	$37,5\pm 1,8$	$11,8\pm 1,3$
PS	$80,9\pm 3,1$	$45,4\pm 3,2$	$35,5\pm 2,9$

De acordo com os dados apresentados, a energia superficial calculada da membrana não suportada ($54,5 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) foi próxima à da membrana suportada ($49,3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), enquanto a energia superficial da camada de suporte foi cerca de 1,5 - 1,6 vez maior ($80,9 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Segundo Law (2014) e Jańczuk e Białopiotrowicz (1989), líquidos e superfícies com energias superficiais similares tendem a apresentar ângulos de contato mais baixos do que sistemas que apresentam grandes diferenças em suas energias superficiais.

Além da energia superficial total (σ), é importante considerar que esta é uma soma de seus respectivos componentes dispersivo (σ^D) e polar (σ^P). As membranas e a camada de suporte apresentaram σ^D maior, na faixa de 35 - $45 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, indicando maior efeito das interações dispersivas, que são de característica não polar (forças de Van Der Waals). No entanto, enquanto as membranas apresentaram σ^P baixos, na faixa de $10 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, a camada de suporte apresentou valores de σ^P cerca de três vezes maiores ($35,5 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), o que poderia explicar o ângulo de contato menor com a água em relação às membranas. No entanto, é importante considerar que a rugosidade do suporte pode apresentar influência sobre o espalhamento da substância na interface sólido-líquido (JASPER, 1972; LAW, 2014).

Pode-se observar que o σ^D das membranas se situou na faixa de 35 - $45 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, sendo próximo à tensão superficial do etanol e mirreno ($20 - 30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Observou-se também que a camada de suporte apresentou elevada afinidade com o etanol e mirreno, tendo ângulo de contato zero, também apresentando maior afinidade com a água, cujo ângulo foi de 63° . É importante considerar que as unidades de energia e tensão superficial são dimensionalmente

equivalentes ($J \cdot m^{-2} = N \cdot m^{-1} = kg \cdot s^{-2}$). Desta forma, líquidos com tensões superficiais semelhantes, como o etanol e o mirceno, apresentaram ângulos de contato semelhantes (na faixa de 20° a 35°) em ambas as membranas, enquanto a água, cuja tensão superficial é maior, apresentou um ângulo maior (próximo a 90°). A camada de suporte, apresentando σ^P mais alto, interagiu mais facilmente com a água, no entanto, também interagiu fortemente com o etanol e mirceno nas mesmas condições.

A maior proximidade entre as energias superficiais das membranas e dos compostos mirceno e etanol pode explicar o menor ângulo de contato, uma vez que grandes diferenças de energia/tensão superficial, bem como de seus componentes, apresentam efeitos repulsivos entre as interfaces (LAW, 2014).

4.3.2.3. Grau de inchamento

O grau de inchamento das membranas também foi avaliado, utilizando água destilada, etanol 96 % v/v, linalol P.A. e mirceno P.A., a fim de observar de forma superficial a capacidade de sorção e difusão das membranas a estas substâncias e avaliar possíveis padrões de separação na pervaporação. Os resultados dos testes de inchamento mássico e volumétrico (espessura) estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Grau de inchamento mássico e transversal (espessura) das membranas suportada (MS) e não-suportada (M) após 24 h em contato com água destilada, etanol 96 % v/v, linalol P.A. e mirceno P.A..

Solvente	Inchamento mássico (%)		Inchamento transversal (%)	
	M	MS	M	MS
Água destilada	318,1±32,5 ^a	53,3±10,2 ^a	229,3±10,5 ^a	37,3±4,6 ^a
Etanol 96% v/v	1,0±2,0 ^c	0,0±0,0 ^c	4,6±2,8 ^b	-7,9±2,2 ^c
Linalol	19,3±4,5 ^b	16,9±4,5 ^b	8,4±0,7 ^b	6,1±1,0 ^b
Mirceno	14,1±2,0 ^b	13,01±0,7 ^b	8,8±2,8 ^b	-3,4±1,8 ^c

Médias seguidas pela mesma letra em coluna (solvente), não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Coeficiente de variação de 6,24 % para inchamento mássico e 11,38 % para inchamento transversal, respectivamente.

Em relação ao grau de inchamento, pode-se verificar que ambas as membranas absorveram água profusamente. A membrana não suportada (M) apresentou um incremento de massa de mais de três vezes a massa inicial devido à absorção de água durante as 24 h de teste; a membrana suportada (MS) teve um aumento de aproximadamente 50 % de sua massa; no entanto, isto se deve ao fato de o suporte (PET) não absorver água e apresentar massa superior à camada ativa de quitosana, o que acaba por reduzir o valor percentual. Pode-se observar que este mesmo comportamento também se refletiu no aumento do volume (inchamento transversal), considerando que a membrana não suportada teve um aumento de espessura de

mais de 200 %. A membrana suportada apresentou um incremento de mais de 37 %; porém, devido à presença da camada de suporte, a membrana suportada apresentou um grau de inchamento transversal menor, mas ainda assim muito expressivo, considerando que a relação da espessura total da membrana em relação à espessura da camada ativa de quitosana é de aproximadamente 4,2 (119,6/28,2 μm).

A reticulação é necessária para que um filme/membrana de quitosana tenha algum grau de resistência ao contato com a água. Devido ao alto grau de afinidade entre estas substâncias, ocorre uma elevada difusão da água na estrutura da quitosana, induzindo a graus de inchamento bastante altos (MUJTABA et al., 2019; PAVONI, 2018; SANJARI; ASGHARI, 2016; STRUSZCZYK, 2002b).

Liu et al. (2019) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com 2 % m/m de glutaraldeído, grau de inchamento mássico de 110 % após 24 h de imersão em água. Pavoni (2018) e Pavoni et al. (2020) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com 5 % m/m de glutaraldeído, grau de inchamento em água de 571 ± 105 % e 697 ± 195 %, respectivamente. Os mesmos autores reportaram um grau de inchamento volumétrico (espessura) de 145 e 210 %, respectivamente.

O desempenho de ambas as membranas considerando a exposição ao etanol foi similar, embora estatisticamente diferente em relação ao inchamento transversal. Ambas as membranas praticamente não apresentaram variação (1,0 % e zero para M e MS, respectivamente) no inchamento mássico na exposição ao etanol, indicando que este não é sorvido e nem difunde pelas membranas, ou ocorre a uma taxa muito inferior à da água. Em relação ao inchamento transversal, pode-se observar que a membrana suportada (MS) apresentou uma contração média de 7,9 %, enquanto a membrana não suportada apresentou uma expansão média de 4,6 %. Uma possível explicação para este comportamento pode ser a interação e efeitos de difusão entre o etanol e a camada de suporte, alterando sua estrutura e compactando-a (SANJARI; ASGHARI, 2016; STRUSZCZYK, 2002b). O pequeno aumento de espessura da membrana não suportada pode ser resultado da sorção e difusão de pequenas quantidades de etanol, o que pode ter induzido a um afastamento entre as cadeias poliméricas da quitosana, consequentemente, aumentando a espessura da membrana (KAPPERT et al., 2019).

Considerando o linalol e o mirreno, estes induziram a graus de inchamento mássico de aproximadamente 20 e 15 %, respectivamente, em ambas as membranas, indicando que a substância foi sorvida e difundiu pela membrana em algum grau. Pode-se notar, ao analisar o inchamento transversal, que ocorreu sorção tanto do linalol quanto do mirreno pela membrana pura (M), posto que sua espessura aumentou em 8,4 % quando exposta ao linalol e 8,8 % quando

exposta ao mirceno. Curiosamente, ocorreu uma contração de 3,4 % da membrana suportada quando exposta ao mirceno, muito provavelmente devido a efeitos de interação entre esta substância e a camada de suporte de PET, o que pode ter provocado movimentação/rearranjo parcial das cadeias poliméricas da camada de suporte, contraindo-as (PAVONI, 2018). No entanto, o inchamento transversal para o linalol foi positivo (6,1 %), indicando que possivelmente tanto a camada de quitosana quanto a camada de suporte de PET absorveram e difundiram esta substância por sua estrutura, ainda que em um pequeno grau.

Considerando o baixo ângulo de contato (20° a 35°) e o grau de inchamento mássico relativamente pequeno das membranas de quitosana frente à exposição tanto ao etanol (1,0 %) quanto ao linalol e mirceno (13 - 19 %) acredita-se que as membranas obtidas venham a apresentar resistência química e desempenhos razoáveis no processo de pervaporação que envolve esse tipo de substâncias. Graus de inchamento muito elevados tendem a desestabilizar a membrana no processo de pervaporação e reduzir a difusão transmembrana; ângulos de contato muito altos indicam incompatibilidade entre o líquido e a membrana, prejudicando o processo de sorção (PAVONI, 2018; SAHIN, 2010).

4.3.3. Membranas de matriz mista

Nesta seção, os resultados obtidos na determinação das propriedades das membranas de matriz mista, produzidas através da adição dos *fillers* carbonato de cálcio, caulinita, grafeno e óxido de grafeno à solução polimérica (proporção de 1 % m/m com relação à massa de quitosana) são abordados e discutidos.

4.3.3.1. Propriedades mecânicas

Os resultados referentes às propriedades mecânicas das membranas de matriz mista estão detalhados na Tabela 7.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 7, apenas a adição da caulinita teve influência sobre a espessura das membranas produzidas (25,6 μm nas membranas com caulinita e 17,8 μm nas membranas sem adição de *filler*). Por outro lado, a adição do carbonato de cálcio, do grafeno e do óxido de grafeno não influenciou significativamente a espessura da membrana, variando entre 17,4 e 19,0 μm , não diferindo estatisticamente do controle.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas das membranas de matriz mista, preparadas com a adição de 1% m/m de *filler* em relação à massa de quitosana e a membrana sem a adição de *filler*.

Membrana	Espessura (µm)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)
M	17,8±1,1 ^b	78,6±14,0 ^b	6,71±1,15 ^a	26,2±5,4 ^b
MCC	17,4±0,9 ^b	110,4±15,3 ^a	4,19±0,94 ^b	47,1±7,8 ^a
MCA	25,6±1,3 ^a	43,4±12,1 ^c	2,46±0,80 ^c	21,9±3,7 ^b
MG	18,6±1,4 ^b	110,4±12,7 ^a	2,76±0,71 ^c	49,1±6,6 ^a
MGO	19,0±1,7 ^b	73,7±18,4 ^{bc}	2,93±1,02 ^c	44,8±5,1 ^a
CV ¹ (%)	2,90	14,11	12,54	7,83

M: membrana sem *filler*; MCC: membrana com 1 % m/m de carbonato de cálcio; MCA: membrana com 1 % m/m de caulinita; MG: membrana com 1 % m/m de grafeno; MGO: membrana com 1 % m/m de óxido de grafeno. Médias em coluna seguidas da mesma letra sobrescrita não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$). ¹ – Coeficiente de variação.

Existem poucos trabalhos na literatura abordando a influência da adição de *fillers* sobre as propriedades mecânicas de membranas de matriz mista em geral. A característica lamelar das partículas de caulinita necessita uma dispersão vigorosa para que a esfoliação das lâminas ocorra; é também possível que as lamelas dispersas se agreguem novamente durante a cura da membrana (MIRANDA-TREVINO; COLES, 2003; SIROUSAZAR et al., 2012). Fini, Soroush e Montazer-Rahmati (2018), desenvolvendo membranas de quitosana com a adição de caulinita, comentaram que a agregação das partículas de caulinita pode alterar a espessura das membranas produzidas, aumentando a espessura geral, gerando rugosidades e tornando a membrana irregular a nível microscópico.

Com relação ao módulo de elasticidade, a adição de carbonato de cálcio e grafeno aumentaram o módulo de elasticidade das membranas de matriz mista comparadas às membranas sem *filler*. Por outro lado, a adição de caulinita reduziu este parâmetro, enquanto a adição de óxido de grafeno não apresentou influência em relação à membrana sem *filler*. Conforme citado por Casariego et al. (2009) e Neji et al. (2020), a esfoliação das partículas de caulinita apresenta influência sobre a resistência mecânica da membrana como um todo. Os mesmos autores também citam a influência do teor de caulinita adicionado à membrana, em que maiores quantidades do *filler* teriam maior interação com as cadeias poliméricas e com as demais partículas, aumentando a resistência mecânica das membranas em relação a membranas com menores teores, onde uma menor interação poderia reduzir as propriedades mecânicas da membrana.

Alguns trabalhos apresentados na literatura versam sobre o efeito da adição de carbonato de cálcio em materiais compósitos baseados em diferentes polímeros. Sambudi, Kim e Park (2016) reportaram um incremento de no módulo de elasticidade de fibras de quitosana/álcool polivinílico de 15,7 MPa nas fibras sem carga para 432,4 MPa nas fibras com a adição de 3 %

m/m de carbonato de cálcio. Li et al. (2021) também reportaram um incremento do módulo de elasticidade de materiais compósitos compostos por quitosana e carbonato de cálcio. Por outro lado, Hu et al. (2006) reportaram uma relação inversa entre o módulo de elasticidade e o teor de carbonato de cálcio para um compósito de quitosana/carbonato de cálcio obtido por precipitação *in situ*.

Na literatura está relatado que a adição de grafeno e óxido de grafeno como *fillers* incrementa o módulo de elasticidade de membranas e filmes híbridos. Kalahal et al. (2021) reportaram incremento do módulo de elasticidade de uma membrana de pervaporação de álcool polivinílico de 15,1 MPa sem a adição de grafeno para 22,2 MPa com a adição de 1,5 % m/m de grafeno. No entanto, a adição de mais grafeno provocou redução do módulo de elasticidade. Langari, Saljoughi e Mousavi (2018), produzindo membranas de poli(vinil)álcool e quitosana com nanotubos de carbono derivados de grafeno, verificaram um incremento do módulo de elasticidade das membranas de 906 MPa nas membranas sem *filler* para 1239 MPa com a adição de 10 % m/m de nanotubos. No entanto, o módulo de elasticidade foi reduzido quando a concentração de nanotubos foi aumentada para 15 % m/m.

Chen et al. (2018) observaram que a adição de óxido de grafeno incrementou o módulo de elasticidade de compósitos de nanocelulose, aumentando de 2250 MPa nos filmes sem *filler* para 3600 MPa nos compósitos com 2,0 % m/m de óxido de grafeno. No entanto, Cojocar et al. (2021) observaram um comportamento inverso para *scaffolds* de quitosana, no qual a adição de óxido de grafeno causou a redução do módulo de elasticidade do material (662 MPa sem a adição de óxido de grafeno e aprox. 100 MPa nos *scaffolds* com 0,5 % m/m de óxido de grafeno).

Çali, Şahin e Ar (2020), preparando membranas de poli(éter-éter-cetona) sulfonada, com a adição de caulinita e sepiolita em concentrações na faixa de 3, 9 e 15 % m/m, reportaram uma redução do módulo de elasticidade da membrana com a adição de caulinita, reduzindo de 40,3 MPa na membrana sem *filler* para 34,2 MPa na membrana com 6 % m/m de caulinita. Os autores atribuíram esse comportamento à presença das partículas de caulinita na estrutura do polímero, que atuam como imperfeições e pontos de acúmulo de tensão, reduzindo a resistência mecânica global da membrana. Além disso, os grupamentos polares na superfície das partículas de caulinita podem interagir de forma mais intensa, desestabilizando as ligações intermoleculares entre as cadeias do polímero, o que também teria um efeito de redução da resistência mecânica da membrana (ÇALI; ŞAHIN; AR, 2020; NEJI et al., 2020).

A adição de *fillers* reduziu o alongamento na ruptura em todas as membranas. No entanto, a adição de carbonato de cálcio teve o menor impacto sobre este parâmetro, quando

comparado à adição da caulinita, grafeno e óxido de grafeno, que tiveram influência semelhante sobre as membranas produzidas. Considerando que as partículas de *fillers* atuam como pontos de tensão e como imperfeições na estrutura do polímero (FU et al., 2008), a ausência de particulado visível nas membranas contendo o carbonato de cálcio pode explicar a menor influência sobre o alongamento na ruptura frente aos demais *fillers*.

Kalahal et al. (2021) observaram que a adição de grafeno provocou redução do alongamento na ruptura de membranas de poli(vinil)álcool, reduzindo de 56 % nas membranas sem grafeno para 35 % nas membranas com 2,0 % m/m de grafeno. Similarmente, Han et al. (2011) reportaram que a adição de óxido de grafeno reduziu o alongamento na ruptura de filmes de quitosana.

Com relação à adição de caulinita, Çali, Şahin e Ar (2020) reportaram uma redução do alongamento na ruptura de 42,8 % nas membranas de poli(éter-éter-cetona) sulfonada sem *filler* para 29,6 % nas membranas com 6 % de caulinita. Por outro lado, Rekik et al. (2017) relataram que a adição de caulinita em membranas de quitosana causou aumento do alongamento da ruptura, de 1,0 % nas membranas sem *filler* para 5,0 % nas membranas com 5 % m/m de caulinita.

Para a tensão na ruptura, a adição de carbonato de cálcio, grafeno e óxido de grafeno incrementaram este parâmetro, ao passo que a adição de caulinita não teve efeito significativo quando comparado às membranas sem *filler*.

Sambudi, Kim e Park (2016) relataram comportamento inverso ao observado neste trabalho, onde a tensão de ruptura de membranas de quitosana e álcool polivinílico diminuiu com a adição de carbonato de cálcio como *filler*. Segundo os autores, a tensão de ruptura caiu de 37,3 MPa nas membranas sem *filler* para 2,9 MPa nas membranas com 9 % m/m de carbonato de cálcio.

Por outro lado, Langari, Saljoughi e Mousavi (2018) reportaram que a adição de nanotubos de carbono derivados de grafeno em membranas de quitosana e álcool polivinílico incrementou a tensão de ruptura das membranas híbridas até uma determinada concentração (20,4 MPa nas membranas sem *filler* e 37,4 MPa nas membranas com 10 % m/m de nanotubos), ocorrendo a redução da tensão de ruptura com a adição de mais *filler*. Han et al. (2011) observaram que a adição de óxido de grafeno incrementou a tensão de ruptura em filmes de quitosana de 14,6 MPa nos filmes sem *filler* para 43,9 MPa nos filmes com 18 % m/m de óxido de grafeno. Chen et al. (2018) também reportaram que a adição de grafeno aumentou a tensão de ruptura de compósitos de nanocelulose (de 15,0 para 22,5 MPa). No entanto, Cojocar et al. (2021) observaram um comportamento contrário, onde a adição de 0,5 % m/m de óxido de

grafeno a *scaffolds* de quitosana reduziu a tensão de ruptura do material de 82 MPa para aproximadamente 5 MPa.

Huang et al. (2020) observaram um incremento da tensão de ruptura em membranas de quitosana com adição de caulinita até 5 % m/m (de 12,5 para 30,1 MPa), no entanto, a adição de doses maiores de caulinita provocou redução da tensão de ruptura das membranas (21,1 e 17,9 MPa para teores de caulinita de 7 e 10 % m/m, respectivamente). Rekik et al. (2017) também reportaram comportamento semelhante, no qual a adição de 5 % m/m de caulinita incrementou a tensão de ruptura de membranas de quitosana de 1,0 para 2,5 MPa.

Diversos trabalhos na literatura atribuem a interação entre as partículas de *fillers* e a matriz polimérica como a responsável pelo incremento da tensão de ruptura pelo fato de as partículas atuarem como barreiras ao escoamento das cadeias poliméricas, necessitando de maior energia para o deslocamento das mesmas (ABDOLMOHAMMADI et al., 2012; ÇALI; ŞAHIN; AR, 2020; GANESH; AROCKIADOSS; RAMAPRABHU, 2010). Além disso, características inerentes aos *fillers*, como grau de polaridade ou a presença de determinados grupamentos superficiais também têm influência sobre as interações entre *filler* e polímero, podendo estas incrementar ou reduzir determinadas propriedades mecânicas, como o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade, por exemplo (CASARIEGO et al., 2009; CHENG et al., 2017; ONG et al., 2016).

4.3.3.2. Ângulo de contato

Os resultados para o ângulo de contato das membranas de matriz mista com água, diiodometano, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Ângulo de contato (°) entre as membranas de matriz mista e água, diiodometano, etanol 96% v/v, linalol e mirceno.

Membrana	Água	Diiodometano	Etanol 96 % v/v	Linalol	Mirceno
M	85±1 ^a	36±1 ^{bc}	33±3 ^a	0±0 ^e	24±3 ^a
MCC	52±1 ^e	40±1 ^{ab}	26±1 ^b	11±1 ^c	16±2 ^b
MCA	67±1 ^d	42±1 ^a	24±1 ^c	16±2 ^b	17±3 ^b
MG	80±2 ^b	35±2 ^c	35±1 ^a	10±1 ^d	17±1 ^b
MGO	73±3 ^c	33±3 ^c	33±2 ^a	28±2 ^a	17±2 ^b
CV ¹ (%)	7,78	3,33	2,24	0,88	1,26

M: membrana sem *filler*; MCC: membrana com 1 % m/m de carbonato de cálcio; MCA: membrana com 1 % m/m de caulinita; MG: membrana com 1 % m/m de grafeno; MGO: membrana com 1 % m/m de óxido de grafeno. Médias em coluna seguidas da mesma letra sobrescrita não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$). ¹ – Coeficiente de variação.

A adição de *fillers* reduziu o ângulo de contato entre a água e a membrana, indicando uma maior interação entre a superfície da membrana e o líquido. Vale ressaltar que a redução

do ângulo de contato seguiu o grau de polaridade do *filler*, com o grafeno provocando a menor redução (de 85° para 80°) e o carbonato de cálcio causando a redução mais expressiva do ângulo de contato (de 85° para 52°) entre a água e a membrana.

A interação das membranas com o diiodometano seguiu um padrão diferente, onde a adição de caulinita aumentou o ângulo de contato entre o líquido e a superfície da membrana, enquanto os outros *fillers* não tiveram efeito significativo. Já para o etanol, a adição de carbonato de cálcio e caulinita reduziram o ângulo de contato entre a membrana e o líquido; a adição de grafeno e óxido de grafeno não provocaram alterações neste parâmetro para as membranas testadas.

Desta forma, membranas de matriz mista contendo a caulinita e carbonato de cálcio como *fillers* tendem a apresentar maior afinidade com moléculas altamente polares, como a água. Por outro lado, a interação com o diiodometano, de caráter mais apolar (interação dispersiva), indica aumento da afinidade química da membrana com moléculas orgânicas de menor polaridade, ou mesmo apolares, como se notou no aumento do ângulo de contato desta substância com estes *fillers*, não ocorrendo diferença para o óxido de grafeno e grafeno, que apresentam caráter menos polar.

Com relação ao carbonato de cálcio, Sambudi, Kim e Park (2016) observaram que a adição deste *filler* (zero a 9 % m/m) não teve efeito significativo sobre membranas de poli(vinil)álcool e quitosana, cujas membranas apresentaram ângulos de contato com água na faixa de 50°. No entanto, Dinararum, Permana e Atmaja (2016), comentaram que partículas de carbonato de cálcio teriam efeito hidrofóbico quando incorporadas à membranas de quitosana.

Para o grafeno e o óxido de grafeno, está reportado na literatura que a adição destes materiais reduz o ângulo de contato de membranas de quitosana. Dharupaneedi et al. (2014) reportaram que, com a adição de 3 % m/m de folhas de grafeno funcionalizadas, o ângulo de contato com água de membranas de pervaporação de quitosana foi reduzido de 88° para 79°. Rahmani et al. (2019), por sua vez, relataram que a adição de grafeno não teve impacto sobre o ângulo de contato de membranas de PDMS/PES.

Lin et al. (2017) observaram que a adição de 2 % m/m de óxido de grafeno em membranas de quitosana reduziu o ângulo de contato com água de 77,4° para 66,4°. No entanto, os mesmos autores relataram que a adição de um teor maior de *filler* provocou aumento do ângulo de contato (76,7° com 4 % m/m de óxido de grafeno). Por outro lado, Cojocarú et al. (2021) reportaram um comportamento diferente para *scaffolds* de quitosana, no qual a adição de óxido de grafeno provocou um aumento do ângulo de contato com a água em relação ao material sem *filler* (de 30,6° para 38,3° com a adição de 0,5 % m/m de óxido de grafeno).

Saranya et al. (2012) reportaram que a adição de até 7,5 % m/m de caulinita em membranas de poliacrilonitrila até reduziu o ângulo de contato com águas das membranas híbridas em relação à membrana sem *filler* (de 70° para 59°); no entanto, a adição de maior quantidade de *filler* aumentou o ângulo de contato das membranas (62° com 10 % m/m de *filler*). Rekik et al. (2017), estudando o efeito da adição de caulinita em membranas de quitosana, reportaram que a adição de caulinita aumentou o ângulo de contato das membranas com água (de 57° nas membranas sem *filler* para 83° nas membranas com 5 % m/m de caulinita), comportamento inverso ao observado no presente trabalho.

Com relação ao linalol e mirceno, observou-se comportamentos distintos. A adição de *fillers* reduziu o ângulo de contato entre o mirceno e as membranas para todos os *fillers*. Por outro lado, a presença dos *fillers* provocou um aumento do ângulo de contato entre o linalol e as membranas, onde o óxido de grafeno provocou o maior aumento com relação às membranas sem *filler* (de zero para 28°).

Segundo Lin et al. (2017), Rahmani et al. (2019) e Lalia et al. (2013), o efeito do *filler* sobre o ângulo de contato da membrana depende do tipo de interação entre o *filler* e a matriz, bem como o estado de agregação dos *fillers*. Assim, *fillers* mais dispersos permitem uma maior interação, reduzindo a energia superficial e facilitando o contato interfacial. Outro ponto importante a ser considerado é o efeito sobre a rugosidade superficial da membrana. Superfícies mais rugosas tendem a apresentar menores ângulos de contato devido à maior área de interação com os líquidos de teste (LALIA et al., 2013).

A energia superficial das membranas de matriz mista, bem como seus componentes dispersivo e polar, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Energia superficial (σ) e componentes dispersivo (σ^D) e polar (σ^P) para as membranas de matriz mista, determinados pelo método de Fowkes.

Membrana	Energia superficial ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)		
	Total (σ)	Dispersivo (σ^D)	Polar (σ^P)
M	54,5±1,0	41,6±0,9	12,9±1,0
MCC	90,5±1,2	39,6±1,2	50,9±1,1
MCA	72,3±1,0	38,6±1,7	33,8±0,8
MG	59,9±2,1	42,0±0,8	17,8±1,2
MGO	68,0±1,6	42,9±1,1	25,0±0,7

M: membrana sem *filler*; MCC: membrana com 1 % m/m de carbonato de cálcio; MCA: membrana com 1 % m/m de caulinita; MG: membrana com 1 % m/m de grafeno; MGO: membrana com 1 % m/m de óxido de grafeno.

A análise dos dados apresentados na tabela, permite inferir que a adição dos *fillers* provocou alterações na energia superficial das membranas, bem como nos componentes dispersivo e polar. Pode-se também observar que o aumento da energia superficial ocorreu em

consonância com o grau de polaridade de cada *filler*, seguindo a ordem: grafeno < óxido de grafeno < caulinita < carbonato de cálcio. O mesmo comportamento pode ser observado para o componente polar da energia superficial (σ^P), enquanto o componente dispersivo foi pouco afetado, com ligeira redução com a adição de carbonato de cálcio e caulinita, e um pequeno aumento com a adição de grafeno e óxido de grafeno.

Krystyjan et al. (2021) observaram que a adição de óxido de grafeno em compósitos de quitosana/amido promoveram aumento da energia superficial e do componente polar (σ^P), sem efeito sobre o componente dispersivo (σ^D) da energia superficial. De acordo com Jańczuk e Białopiotrowicz (1989) e Kozbial et al. (2014), a polaridade intrínseca dos *fillers* empregados acaba por influenciar o componente polar da energia superficial, tendo pouca influência sobre o componente dispersivo.

Conforme observado por Wong et al. (1992) ao prepararem filmes de quitosana com a adição de diferentes ácidos graxos, a homogeneidade da dispersão apresenta grande influência sobre a energia superficial do material. Assim, a agregação dos *fillers*, mesmo que estes apresentem baixa polaridade, pode gerar regiões com polaridade induzida, também incrementando o componente polar da energia superficial. Por outro lado, a presença dos *fillers* também pode causar um aumento da rugosidade superficial das membranas, aumentando a área interfacial e, conseqüentemente, incrementando a energia superficial do material (KOZBIAL et al., 2014; SPOONER, 2020).

4.3.3.3. Grau de inchamento

O grau de inchamento mássico das membranas após contato com água, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno por 24 h está apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Grau de inchamento mássico (%) das membranas de matriz mista imersas em água, diiodometano, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno por 24 h à temperatura ambiente (20 ± 2 °C).

Membrana	Água	Etanol 96 % v/v	Linalol	Mirceno
M	721,7 \pm 84,2 ^a	-17,7 \pm 5,5 ^b	19,3 \pm 6,3 ^a	15,9 \pm 8,3 ^a
MCC	352,4 \pm 54,1 ^b	11,7 \pm 4,1 ^a	16,7 \pm 4,7 ^a	5,8 \pm 3,7 ^a
MCA	370,8 \pm 33,0 ^b	2,9 \pm 3,0 ^a	7,9 \pm 5,0 ^a	14,1 \pm 6,7 ^a
MG	343,0 \pm 70,6 ^b	2,2 \pm 1,8 ^a	19,0 \pm 4,2 ^a	9,3 \pm 4,1 ^a
MGO	368,8 \pm 61,1 ^b	3,3 \pm 2,0 ^a	13,3 \pm 5,8 ^a	11,3 \pm 5,8 ^a
CV ¹ (%)	4,29	24,73	29,12	7,90

M: membrana sem *filler*; MCC: membrana com 1 % m/m de carbonato de cálcio; MCA: membrana com 1 % m/m de caulinita; MG: membrana com 1 % m/m de grafeno; MGO: membrana com 1 % m/m de óxido de grafeno. Médias em coluna seguidas da mesma letra sobrescrita não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$). ¹ – Coeficiente de variação.

A presença dos *fillers* reduziu o grau de inchamento mássico por exposição à água para todas as membranas, no entanto, o tipo de *filler* não apresentou influência. Zielińska, Kujawski e Chostenko (2011) reportaram graus de inchamento para água de 189,9 % para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído. Liu et al. (2019) observaram graus de inchamento para água próximos a 120 % para membranas de quitosana contendo sílica como *filler* e reticuladas com glutaraldeído. Silvestro et al. (2021), por sua vez, reportaram grau de inchamento de mais de 600 % para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e contendo 1 % m/m de óxido de grafeno, quando expostas a água.

Conforme comentado por Pavoni et al. (2020), o alto grau de afinidade entre a quitosana e a água promove uma rápida e massiva absorção da água por membranas/filmes de quitosana. Dentro da estrutura polimérica, a água se intercala entre as cadeias da quitosana, interagindo com os grupos amino e hidroxila por ligações de hidrogênio. Esta intercalação entre as cadeias de quitosana acaba por reter a água dentro da estrutura da membrana, causando aumentos expressivos do grau de inchamento (FRICK et al., 2018; HAN et al., 2011; PAVONI et al., 2020). Nesse sentido, o processo de reticulação visa reduzir a mobilidade entre as cadeias por meio de ligações covalentes, reduzindo a mobilidade das cadeias e a acumulação de água por expansão dos espaços livres, reduzindo o grau de inchamento da membrana (VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014; WANG et al., 2020).

A presença dos *fillers* também interfere nas interações entre as cadeias de quitosana, afastando-as e aumentando o volume livre da membrana. Por outro lado, a presença dos *fillers* reduz a capacidade de movimentação das cadeias de quitosana, o que poderia restringir o acúmulo de água na membrana. No entanto, o efeito global sobre a mobilidade e interação entre as diferentes cadeias poliméricas depende de propriedades específicas do *filler*, como, por exemplo, a polaridade. *Fillers* mais polares tendem a interagir melhor com a quitosana, fortalecendo as interações entre as cadeias, ao passo que *fillers* menos polares tenderiam a reduzir essa interação, podendo causar maior afastamento e menor resistência ao inchamento (CHENG et al., 2017; HAN et al., 2011).

Relativo à exposição das membranas ao etanol, a adição dos *fillers* aumentou o grau de inchamento em comparação às membranas sem *filler*, para as quais a exposição ao etanol provocou uma redução do grau de inchamento (perda de massa). Zielińska, Kujawski e Chostenko (2011) reportaram graus de inchamento de 1,4 % para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e expostas ao etanol. Os mesmos autores comentaram que o alto grau de polaridade da quitosana confere maior afinidade química com a água, enquanto o etanol, devido à presença da parte apolar da molécula, possui muito menos afinidade com a quitosana,

dificultando sua sorção pela membrana. Wang et al. (1996) comentaram que a diminuição do grau de inchamento implicaria em uma redução dos fluxos transmembrana, uma vez que maiores graus de inchamento significariam uma maior taxa de sorção, acumulando a substância permeante na estrutura da membrana durante a difusão e até a dessorção na interface membrana/permeado.

Por outro lado, a presença dos *fillers* não resultou em um efeito significativo sobre o grau de inchamento nas membranas expostas ao linalol e mirceno, indicando que a sorção destas substâncias pelas membranas não foi afetada pela adição dos *fillers*.

Shen et al. (2014) reportaram graus de inchamento de 3 - 4 % e 6 - 9 % para membranas de quitosana com nanotubos de carbono e íons prata (Ag^+) expostas ao benzeno e ciclohexano, respectivamente. Liu et al. (2007) observaram graus de inchamento de 6 - 8 % e 11 - 15 % para membranas de quitosana com zeólita (1 a 3 % m/m) com *filler* expostas a dimetilcarbonato e metanol, respectivamente. Os mesmos autores comentaram que, conforme aumentou a concentração do *filler*, aumentou o grau de inchamento das membranas. Já Patil e Aminabhavi (2008) reportaram inchamento de 10 e 105 % para membranas de quitosana contendo diferentes concentrações de zeólitas (5 e 10 % m/m) expostas a metanol e tolueno, respectivamente.

Embora maiores graus de inchamento indiquem uma melhor sorção e maiores fluxos transmembrana, a seletividade é reduzida, implicando em menor desempenho em termos de separação. Desta forma, embora seja parte normal do processo de separação o inchamento da membrana, este deve ser controlado para todas as espécies químicas que permeiam a membrana, a fim de evitar perdas expressivas de desempenho (SHEN et al., 2014; SUNITHA; SATYANARAYANA; SRIDHAR, 2012).

O grau de inchamento volumétrico (alteração da espessura) das membranas após imersão por 24 h água, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno está apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Grau de inchamento volumétrico (porcentagem em relação à espessura) das membranas de matriz mista imersas em água, diiodometano, etanol 96 % v/v, linalol e mirceno por 24 h.

Membrana	Água	Etanol 96 % v/v	Linalol	Mirceno
M	488,0±28,3 ^a	6,6±1,0 ^a	8,4±3,3 ^a	15,9±6,6 ^a
MCC	165,2±12,7 ^c	-2,1±0,5 ^b	6,3±2,7 ^a	5,8±3,1 ^a
MCA	205,5±20,4 ^{bc}	1,5±1,0 ^b	11,3±4,1 ^a	14,1±2,9 ^a
MG	282,2±40,7 ^{bc}	-3,0±0, ^b	17,7±5,0 ^a	9,3±3,0 ^a
MGO	299,5±55,1 ^{ab}	-2,4±1,1 ^b	9,2±4,0 ^a	1,3±4,0 ^a
CV ¹ (%)	14,03	35,42	15,14	19,90

M: membrana sem *filler*; MCC: membrana com 1 % m/m de carbonato de cálcio; MCA: membrana com 1 % m/m de caulinita; MG: membrana com 1 % m/m de grafeno; MGO: membrana com 1 % m/m de óxido de grafeno. Médias em coluna seguidas da mesma letra sobrescrita não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$). ¹ – Coeficiente de variação.

As membranas expostas à água apresentaram graus de inchamento volumétrico bastante expressivos (acima de 150 %) devido à grande afinidade entre a quitosana e a água, o que promove a sorção, difusão e acumulação da última pela estrutura da membrana. Entretanto, é importante observar que a presença dos *fillers* reduziu o grau de inchamento volumétrico, estando parcialmente relacionado com o grau de polaridade dos *fillers*.

Conforme abordado pela literatura, a presença dos *fillers* acaba por aumentar o volume livre da membrana devido ao maior afastamento entre as cadeias de quitosana, deixando lacunas na estrutura para que a água se acumule sem grandes alterações dos espaços entre as cadeias poliméricas. Devido ao maior volume livre, quantidades semelhantes de água sorvidas pelas membranas se acomodariam nos espaços livres, sem causar afastamento adicional das camadas da estrutura. Isto pode ser a razão do menor grau de inchamento volumétrico das membranas de matriz mista frente às membranas sem *filler* (CHENG et al., 2017; HAN et al., 2011).

A polaridade do *filler* também poderia influenciar no sentido de promover interações mais fortes entre a quitosana, a água e o próprio *filler*. Isto reduziria as distâncias intermoleculares devido à formação de ligações de hidrogênio ou mesmo pela acomodação mais compacta das moléculas de água dentro dos espaços livres gerados pela interação entre a quitosana e o *filler*. Assim, para quantidades iguais de água sorvida, um menor volume total seria ocupado (DUDEK; TURCZYN, 2018; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015).

Observou-se um comportamento diferente para a exposição ao etanol, ocorrendo uma contração do volume das membranas de matriz mista com relação à membrana sem *filler*. Zielińska, Kujawski e Chostenki (2011) comentaram que membranas de quitosana apresentariam baixa sorção de etanol. Assim, a água remanescente na estrutura da membrana poderia ser removida por difusão e dessorção. A remoção da água poderia provocar o colapso dos volumes livres da estrutura, aproximando as cadeias de quitosana e, conseqüentemente, reduzindo o volume total da membrana, embora isto possa ser em microescala ou mesmo não-perceptível.

De forma semelhante ao observado com o grau de inchamento mássico, a presença ou ausência dos *fillers* não influenciou o grau de inchamento volumétrico das membranas expostas ao linalol e ao mirceno. Isto pode indicar que a presença dos *fillers* não teve efeito significativo sobre a capacidade de sorção destas substâncias por parte das membranas, muito provavelmente devido ao caráter apolar do linalol e mirceno frente ao alto grau de polaridade da quitosana. Shen et al. (2014) também reportaram que membranas de quitosana contendo nanotubos de carbono e íons Ag^+ não foram apresentaram aumento do grau de inchamento com a exposição a ciclohexano e benzeno. No entanto, Kappert et al. (2019) comentaram que o comportamento

de um polímero na exposição a um solvente por curto prazo não pode ser tomado como base de predição para exposições por períodos de exposição mais longos, sendo necessário efetuar a avaliação de forma empírica.

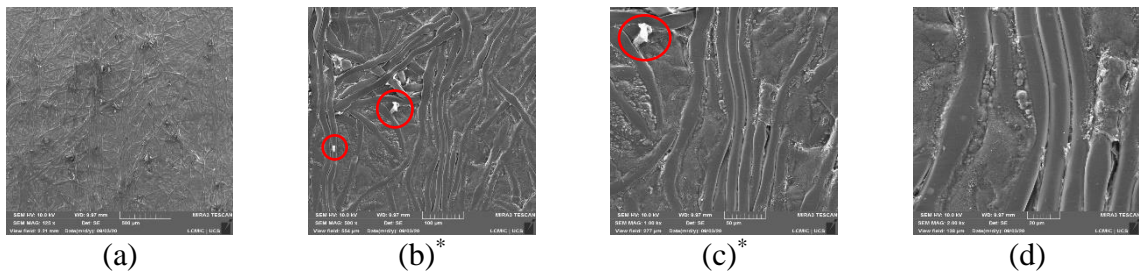
4.4. MICROSCOPIA DAS MEMBRANAS E DO SUPORTE

A morfologia da superfície e da seção transversal do suporte (PS), da membrana não suportada (M) e da membrana suportada (MS) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. Para o suporte, realizou-se a análise de EDS, a fim de verificar a presença residual de polissulfona, que é comumente utilizada como camada intermediária em membranas compósitas. Os resultados das análises de MEV e MEV-EDS estão apresentados a seguir.

4.4.1. Suporte

Pode-se observar que o suporte apresenta uma superfície heterogênea, provavelmente resultado do processo de produção do filme por prensagem. As imagens de microscopia para a superfície do suporte, em magnificações de 125 a 2.000 vezes, estão apresentadas na Figura 22.

Figura 22 - Imagens de MEV da superfície do suporte, nas magnificações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c) e 2.000x (d). Voltagem de aceleração de 10 kV.



* - As marcações com os círculos vermelhos indicam a presença residual de polissulfona, polímero que compunha a camada intermediária e fazia a ligação entre a camada ativa de poliamida e a camada de suporte de PET nos módulos de osmose inversa. Vale ressaltar que a camada de PET foi utilizada na produção das membranas de quitosana suportadas.

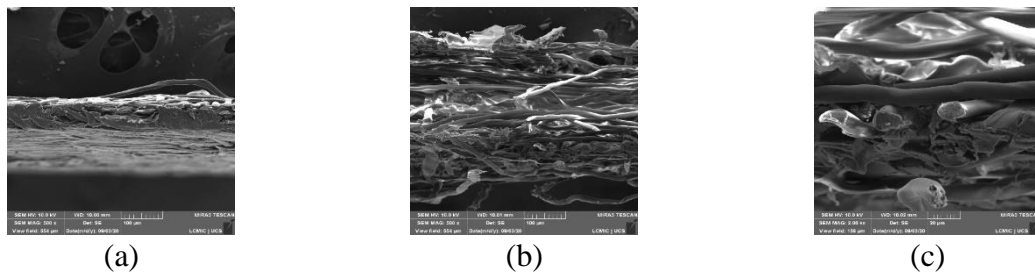
De acordo com a Figura 22, pode-se observar que a superfície da camada de suporte é bastante heterogênea, composta por fibras em disposição aleatória em uma matriz amorfa, que então se amalgamam e se aglomeram, formando este tipo de microestrutura (LAU et al., 2012; TERRAZA et al., 2018).

Iranizadeh et al. (2019), Terraza et al. (2018) e Wang et al. (2018), trabalhando com membranas do tipo filme fino depositadas sobre suportes do tipo não-tecido de poliéster, PET e PVC, reportaram microestruturas bastante semelhantes, com a presença de fibras

desordenadas espalhadas sobre uma matriz majoritariamente amorfa. De acordo com os mesmos autores, este tipo de suporte apresenta uma porosidade intrínseca devido ao método de produção, gerando camadas de suporte com porosidade moderada. A presença de poros pode auxiliar no processo de permeação, ao contrário de camadas de suporte densas, que, devido à necessidade de uma etapa de difusão adicional, podem ter um efeito deletério sobre a permeação.

As imagens da seção transversal da camada de suporte, em diferentes magnificações, estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Imagens da seção transversal do suporte com magnificação de 500x, obtida por corte (a) e por fratura criogênica (b) e detalhe das fibras após secção por fratura criogênica (c), com magnificação de 2.000x. Voltagem de aceleração de 10 kV.



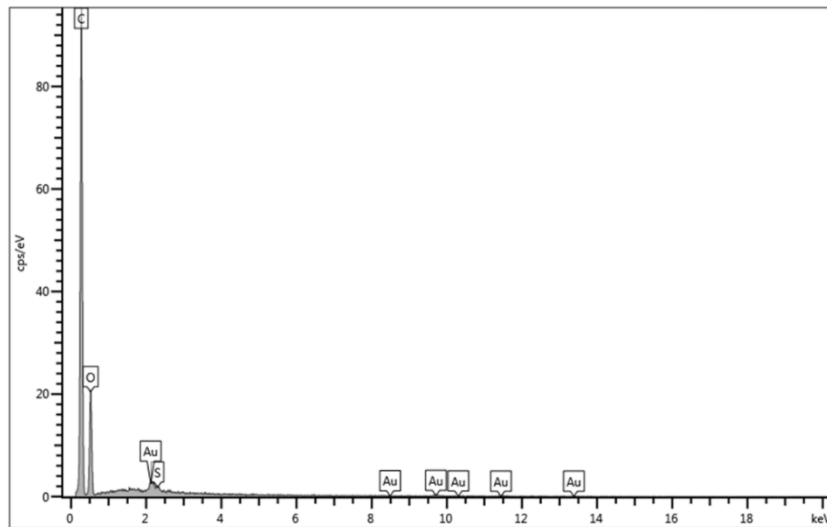
Conforme pode-se observar nas imagens, a estrutura desordenada da camada de suporte ocorreu em toda a espessura do material, onde as fibras, dispostas de forma aleatória, mantiveram-se unidas por uma parte amorfa. Na amostra obtida por corte (Figura 23a), a seção transversal parece mais homogênea devido ao efeito de orientação provocado pela força de cisalhamento do corte, enquanto na amostra obtida por fratura (Figura 23b), a estrutura é majoritariamente desordenada, com a presença de fibras em toda a extensão da seção transversal.

Na magnificação de 2.000x (Figura 23c), é possível verificar que a parte amorfa se apresentava como lâminas, com a presença de cavidades e discontinuidades, provavelmente resultado do processo de produção via fusão parcial, que pode gerar bolhas de ar e cavidades, entre outras imperfeições (TERRAZA et al., 2018; WANG et al., 2018).

A estrutura heterogênea é propensa a falhas e poros, bem como cavidades e espaços vazios, que podem formar caminhos preferenciais de permeação/escoamento pela camada, em detrimento de estruturas densas, ou mais compactadas, onde a permeação de quaisquer substâncias teria de ocorrer por difusão pela camada (IRANIZADEH et al., 2019; WANG et al., 2018).

O espectrograma da camada de suporte, obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), está apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Espectrograma obtido por espectroscopia de energia dispersiva para o suporte.



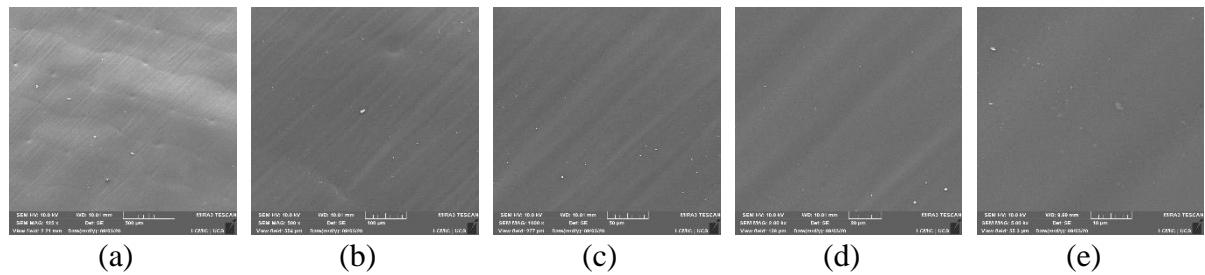
O espectrograma mostra que a camada de suporte era composta basicamente de carbono (C) e oxigênio (O), provenientes do PET. A presença de ouro (Au) ocorreu devido à etapa de metalização da amostra para análise de microscopia. No entanto, é importante observar a presença de pequena quantidade de enxofre (S) na amostra. A presença de enxofre ocorre devido à camada de suporte ser anteriormente parte de uma membrana de osmose inversa compósita, formada pela camada de PET, uma camada intermediária de polissulfona (que tem enxofre na composição) e uma camada ativa de poliamida.

Assim, pode-se considerar que durante o processo de remoção mecânica da camada ativa da membrana de osmose inversa, não ocorreu a remoção completa da camada intermediária de polissulfona, que permaneceu na superfície, mesmo que parcialmente. A polissulfona remanescente no material pode ser observada na Figura 22, na forma de pequenos grânulos ou seções esbranquiçadas, que puderam ser vistas com maior facilidade nas Figuras Figura 22b e Figura 22c.

4.4.2. Membrana não suportada

Avaliou-se o aspecto morfológico de ambas as superfícies da membrana: a superfície em contato com o ar e a superfície em contato com a camada de teflon. As imagens da superfície exposta ao ar, em diferentes ampliações, estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25 – Imagens de MEV da face superior (em contato com o ar) para a membrana de quitosana não-suportada, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d) e 5.000x (e). Voltagem de aceleração de 5 kV.

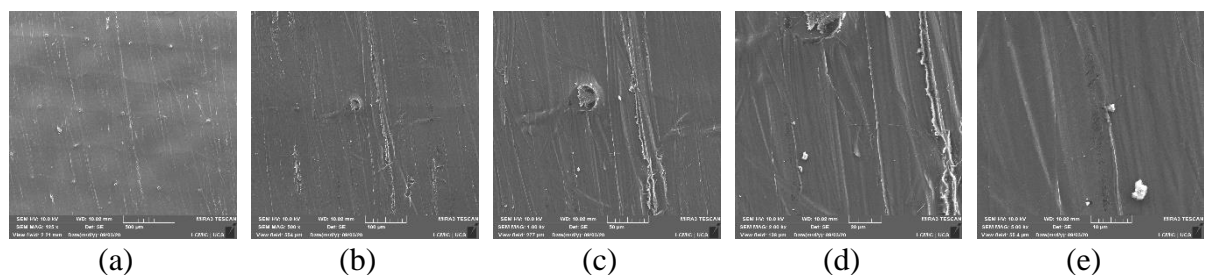


Analisando as imagens apresentadas na Figura 25, observa-se um elevado grau de homogeneidade da face da membrana em contato com o ar. A superfície apresentou-se majoritariamente lisa, com poucos defeitos e um recobrimento homogêneo. Pode-se observar na Figura 25(a) a presença de uma rede de pequenos pontos, que correspondem ao tecido de Teflon[®] e que ficaram marcados na face inferior da membrana. Como a membrana é muito delgada (espessura média de 19 μm) e translúcida, os pontos podem ser facilmente observados durante o ensaio de microscopia.

Haghighi et al. (2019), estudaram o efeito da aplicação de óleos essenciais como aditivo na produção de filmes compósitos de gelatina e quitosana e observaram a formação de uma camada superficial lisa e homogênea. Al-Naamani, Dobretsov e Dutta (2016), trabalhando com a aplicação de quitosana sobre filmes de polietileno, reportaram a formação de um filme homogêneo e bem distribuído, com a presença quase nula de falhas e defeitos. Zhang et al. (2010), estudaram o emprego de membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e modificadas superficialmente com imersão em acetona e relataram a presença de uma superfície lisa e sem defeitos proeminentes.

As imagens da superfície da membrana em contato com a camada de teflon durante o processo de cura estão apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Imagens de MEV da face superior (em contato com a camada de teflon) para a membrana de quitosana pura, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d) e 5.000x (e). Voltagem de aceleração de 5 kV.

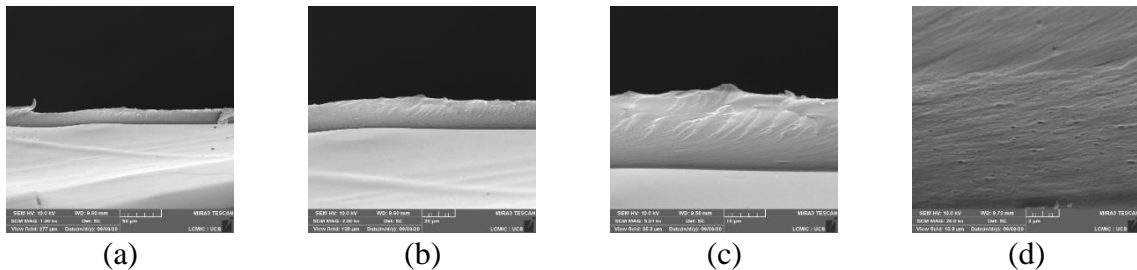


Conforme pode-se observar na Figura 26, a face da membrana em contato com o Teflon® apresentou uma superfície mais rugosa, apresentando maior número de imperfeições. Estas podem ser resultado do processo de remoção da membrana da camada de Teflon®, que pode gerar falhas e defeitos na superfície no momento da separação entre a membrana curada e a placa de Petri.

Guerrero et al. (2019), trabalhando com membranas de quitosana reticuladas com ácido cítrico e produzidas por compressão em molde, reportaram superfícies rugosas e com grande quantidade de defeitos; no entanto, os mesmos autores citaram que o emprego de maiores quantidades de ácido cítrico promoveu uma redução dos defeitos superficiais. Acosta et al. (2016), prepararam filmes de quitosana e amido e reportaram a presença de defeitos superficiais nos filmes produzidos, como cavidades e microbolhas.

As imagens de MEV da seção transversal da membrana de quitosana pura, em diferentes magnificações, estão apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Imagens de MEV da seção transversal da membrana de quitosana não-suportada, nas magnificações de 1.000x (a), 2.000x (b), 5.000x (c) e 10.000x (d). Voltagem de aceleração de 5 kV.



De acordo com as imagens da seção transversal da membrana não-suportada, pode-se inferir que esta é do tipo densa, com algumas microbolhas e imperfeições (Figura 27d). A formação das microbolhas pode ter ocorrido devido à solução filmogênica, uma vez que a completa remoção das microbolhas durante o processo de preparação da solução filmogênica foi dificultada pela elevada viscosidade da solução.

Clasen, Wilhelms e Kulicke (2006), que estudaram o processo de formação de filmes e membranas de quitosana por reticulação com glutaraldeído, obtiveram membranas do tipo denso, com a presença de pequena quantidade de bolhas e defeitos transversais. Zhang et al. (2010), que desenvolveram uma membrana de quitosana para pervaporação hidrofílica, reportaram a produção de membranas densas e com seção transversal uniforme, sem a presença de defeitos aparentes. Guerrero et al. (2019), por outro lado, obtiveram membranas de quitosana reticuladas com ácido cítrico com seção transversal irregular e com característica granular e não uniforme, além da presença de poros e imperfeições em toda a extensão da seção

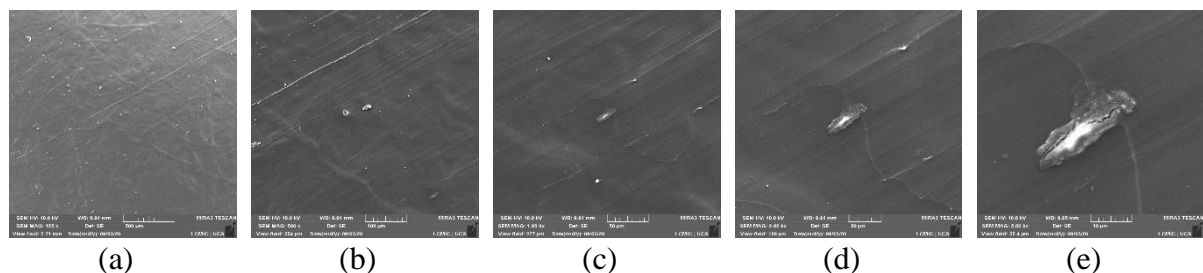
transversal. No entanto, é importante considerar que estas membranas foram produzidas por compressão em molde, e não por *casting* e evaporação do solvente.

O caráter denso da membrana obtida é importante para o processo de pervaporação, uma vez que membranas de caráter denso e seção transversal homogênea tendem a apresentar uma difusão mais uniforme por toda a sua superfície e seção transversal comparativamente a membranas mais heterogêneas, cujas taxas de sorção e difusão tendem a ser diferentes, prejudicando a eficiência da membrana e, conseqüentemente, o processo de pervaporação como um todo (NUNES; PEINEMANN, 2001; SANJARI; ASGHARI, 2016; ZHANG et al., 2010).

4.4.3. Membrana suportada

A microestrutura das superfícies das camadas ativa e de suporte da membrana de quitosana suportada foi avaliada, bem como de sua seção transversal. A microestrutura da superfície da camada ativa da membrana está apresentada na Figura 28.

Figura 28 – Imagens de MEV da superfície da camada ativa (quitosana) da membrana suportada, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d) e 5.000x (e). Voltagem de aceleração de 5 kV.



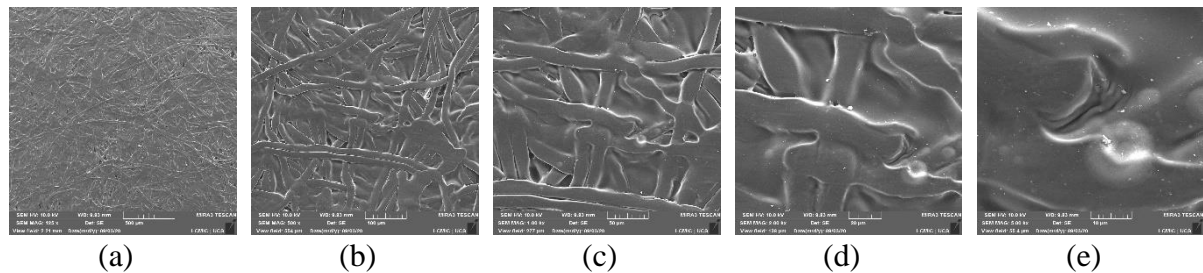
As imagens da camada ativa da membrana (Figura 28) mostram uma superfície majoritariamente lisa, porém com maior número de imperfeições, de forma semelhante à superfície da membrana não-suportada exposta à camada de Teflon[®] (Figura 26). Pode-se observar a presença de pequenos grânulos, que, quando magnificados em 5.000x (Figura 28e) aparentam ser pequenos fragmentos de quitosana (cerca de 15 - 20 μm) que não se dissolveram completamente, mesmo após agitação vigorosa da solução filmogênica por 24 h.

Também é digno de nota que, ao aumento de 125x (Figura 28a), pode-se observar a microestrutura da camada de suporte logo abaixo da camada ativa, de forma semelhante às marcas deixadas pelo Teflon[®] na membrana pura. Pode-se também observar que ocorreu um espalhamento total da camada ativa de quitosana pela superfície da camada de suporte, comportamento este diferente do observado por Pavoni (2018), no qual a camada ativa de algumas das membranas produzidas não revestiu completamente a camada de suporte.

Shi et al. (2019), que desenvolveram membranas compósitas de poli(acrilonitrila) (PAN) e quitosana, reportaram que, com o aumento da concentração de quitosana na solução filmogênica, a camada ativa tendeu a tornar-se mais espessa, ao passo de, na concentração de 3 % m/m de quitosana a camada ativa recobrir completamente a camada de suporte de PAN; no entanto, somente com 5 % m/m de quitosana é que a camada de suporte foi totalmente coberta, não se podendo detectá-la nas imagens. Kazemi, Jahanshahi e Peyravi (2018), que desenvolveram uma membrana híbrida multicamada de quitosana e alginato com a adição de nanopartículas de WO_3 como *filler*, reportaram o espalhamento completo da camada de quitosana, de forma homogênea, por toda a superfície do substrato.

As imagens referentes à superfície da camada de suporte da membrana compósita estão apresentadas na Figura 29.

Figura 29 – Imagens de MEV da superfície da camada de suporte (PET) da membrana suportada, nas ampliações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d) e 5.000x (e). Voltagem de aceleração de 10 kV.

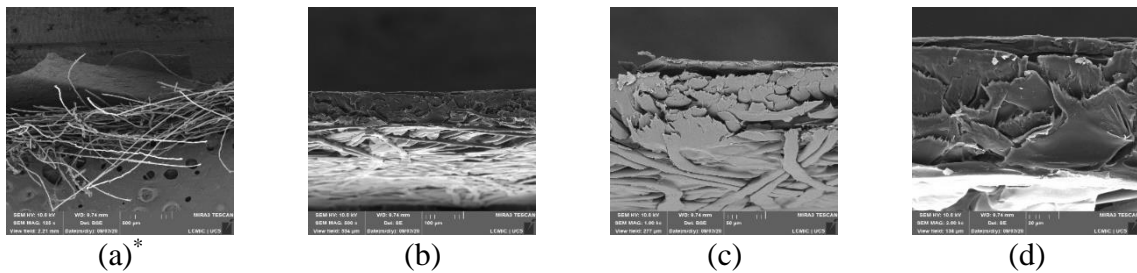


Em relação à superfície da camada de suporte da membrana suportada, esta permaneceu igual à camada de suporte antes do emprego na produção da membrana (Figura 22), indicando que o processo de cura da membrana, nem o contato com a solução filmogênica causaram qualquer tipo de efeito sobre a camada de suporte. Desta forma, pode-se considerar que as propriedades da camada de PET não são alteradas pelo processo de cura/secagem da membrana, o que indica que as propriedades da camada referentes ao processo de pervaporação (ângulo de contato, energia superficial) muito provavelmente não foram alterados.

As imagens de MEV da seção transversal da membrana suportada, com diferentes ampliações, estão apresentadas na Figura 30.

Pela análise da Figura 30(a), pode-se verificar que a seção transversal obtida por fratura criogênica teve um efeito de ‘desfiamento’, onde as fibras que compõem a camada de suporte se separaram da matriz amorfa, gerando um sistema caótico e desordenado. Pode-se também observar a camada ativa de quitosana parcialmente descolada, mas inteiriça. Nas outras imagens (Figura 30b, c e d), obtidas por corte com estilete, pode-se verificar o destacamento parcial da camada ativa de quitosana.

Figura 30 – Imagens de MEV da seção transversal da membrana suportada, com magnificações de 125x (a), 500x (b), 1.000x (c) e 2.000x (d). Voltagem de aceleração de 10 kV.



* - A imagem com magnificação de 125x (Figura 30a) foi obtida por fratura criogênica; as demais foram obtidas pelo corte da membrana com estilete.

Vale ressaltar que a camada ativa apresentou espessura homogênea em toda a seção transversal das imagens obtidas. Esse comportamento da camada ativa indicou que a camada de quitosana apresentou bom espalhamento e aderência mecânica ao suporte e sem a ocorrência de intrusão da camada ativa na camada de suporte, um fenômeno que pode ser prejudicial ao desempenho da membrana, comum em membranas produzidas por *casting* (MULDER, 1996; NUNES; PEINEMANN, 2001).

Pavoni (2018) reportou o desenvolvimento de uma membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído e suportada em PET onde a seção transversal da membrana, obtida por corte, foi composta por uma camada ativa fina e aderida à camada de suporte. Chrzanowska et al. (2018), estudando a produção de membranas de quitosana suportadas sobre poliamida-6, reportaram comportamento semelhante ao presente trabalho, onde a camada ativa permaneceu aderida ao suporte e sem a presença de intrusão. e Moulik et al. (2018) também verificaram comportamento semelhante ao observado neste trabalho em membranas de quitosana reticuladas com tetraetilortossilicato (TEOS) e suportadas em politetrafluoroetileno (PTFE).

Shenvi et al. (2013), investigando a produção de membranas de quitosana suportadas em poli(1,4-fenileno-éter-éter-sulfona) - PPEES -, reportaram a presença de intrusões da camada ativa no suporte; os autores atribuíram esse fenômeno à morfologia da camada de PPEES, que era basicamente composta por cavidades, principalmente no sentido longitudinal da espessura. Kononova et al. (2018b), trabalhando no desenvolvimento de uma membrana híbrida de quitosana suportada em um complexo polieletrólito, reportaram a formação de uma camada ativa homogênea e sem a presença de intrusões, comentando que as características físico-químicas do suporte apresentam papel fundamental na formação ou não formação de intrusões entre as diferentes camadas.

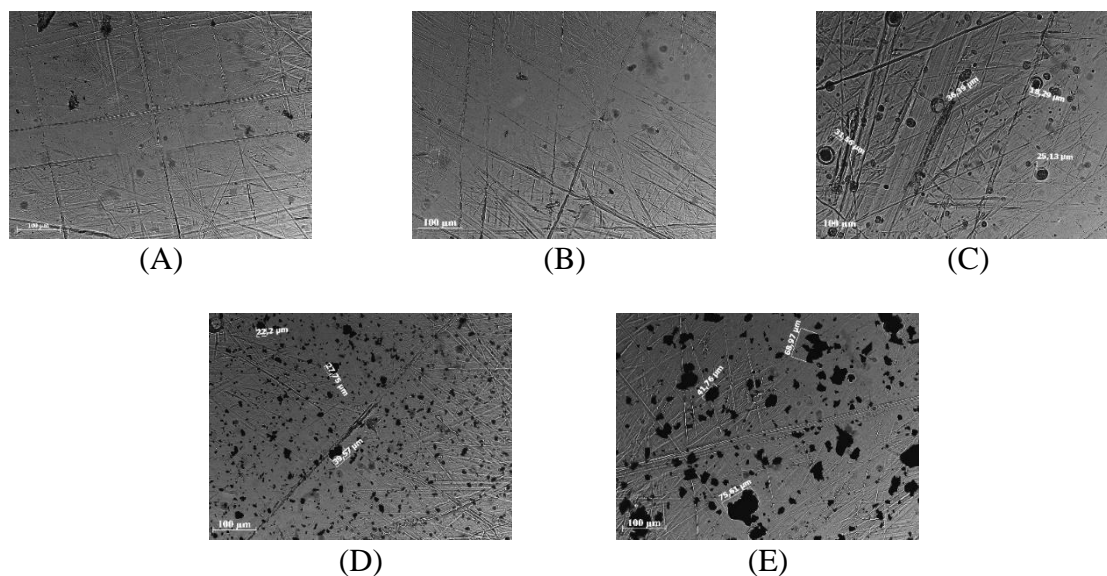
4.5. MICROSCOPIA DAS MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA

Os resultados das análises de microscopia óptica com luz transmitida e microscopia eletrônica de varredura das membranas de matriz mista serão apresentados a seguir.

4.5.1. Microscopia óptica com luz transmitida

A técnica de microscopia óptica com luz transmitida foi utilizada para verificar a dispersão dos *fillers* na matriz das membranas. As imagens estão apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Imagens de microscopia óptica com luz transmitida obtidas com aumento de 200x para a membrana sem *filler* (A) e com a adição de 1 % m/m dos *fillers* carbonato de cálcio (B), caulinita (C), grafeno (D) e óxido de grafeno (E). A barra representa 100 μm .



Conforme pode ser observado nas imagens de microscopia óptica, na membrana com carbonato de cálcio (B) não foi possível visualizar partículas do *filler*, o aspecto morfológico foi semelhante à membrana sem *filler* (A). Isto indica que pode ter ocorrido uma dispersão bastante homogênea do material a nível micrométrico, ou o carbonato de cálcio foi dissolvido por reação com o ácido acético utilizado para solubilizar a quitosana.

De acordo com Ding e Ni (2012) e Sambudi, Kim e Park (2016) o ácido acético utilizado na solubilização da quitosana também tem efeito solubilizante sobre o carbonato de cálcio por acidificação do meio, com a formação de dióxido de carbono e água e a liberação de íons Ca^{2+} , que ficam dispersos na solução polimérica e, posteriormente, na matriz da membrana. Assim, as partículas remanescentes de carbonato de cálcio apresentam tamanho nanométrico devido ao efeito de solubilizante da solução polimérica devido à presença do ácido acético.

Com relação à caulinita (C), é possível observar que ocorreu dispersão das partículas, no entanto, estas apresentaram tamanho na faixa micrométrica, com tamanho de 10-40 μm ,

dispersas de forma esparsa. Rekik et al. (2017) e Çali, Şahin e Ar (2020) também observaram comportamento semelhante com a adição de caulinita e sepiolita em membranas compósitas, citando a adição dos *fillers* e a subsequente agitação como possíveis responsáveis pela agregação das partículas devido à viscosidade da solução polimérica.

Tanto o grafeno (D) quanto o óxido de grafeno (E) apresentaram uma dispersão homogênea na matriz da membrana. No entanto, pode-se verificar que as partículas de óxido de grafeno são maiores, com algumas delas excedendo 100 µm, enquanto as partículas de grafeno, em geral, apresentaram tamanhos menores do que 50 µm.

Este comportamento a nível micrométrico também foi observado em outros estudos utilizando grafeno e óxido de grafeno, onde se nota a influência da granulometria do *filler* sobre o tamanho de partícula dispersa e a viscosidade da solução sobre o grau de dispersão na matriz polimérica (HAN et al., 2011; SILVESTRO et al., 2021). Foi também possível observar que a adição de grafeno na solução polimérica gerou dispersões mais homogêneas e menores tamanhos de partícula (SUN; SHENG; ZHENG, 2012), enquanto a adição de óxido de grafeno, resultou em dispersões mais heterogêneas e tamanhos maiores de partículas/aglomerados (HAN et al., 2011; LIN et al., 2017; SILVESTRO et al., 2021).

4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura

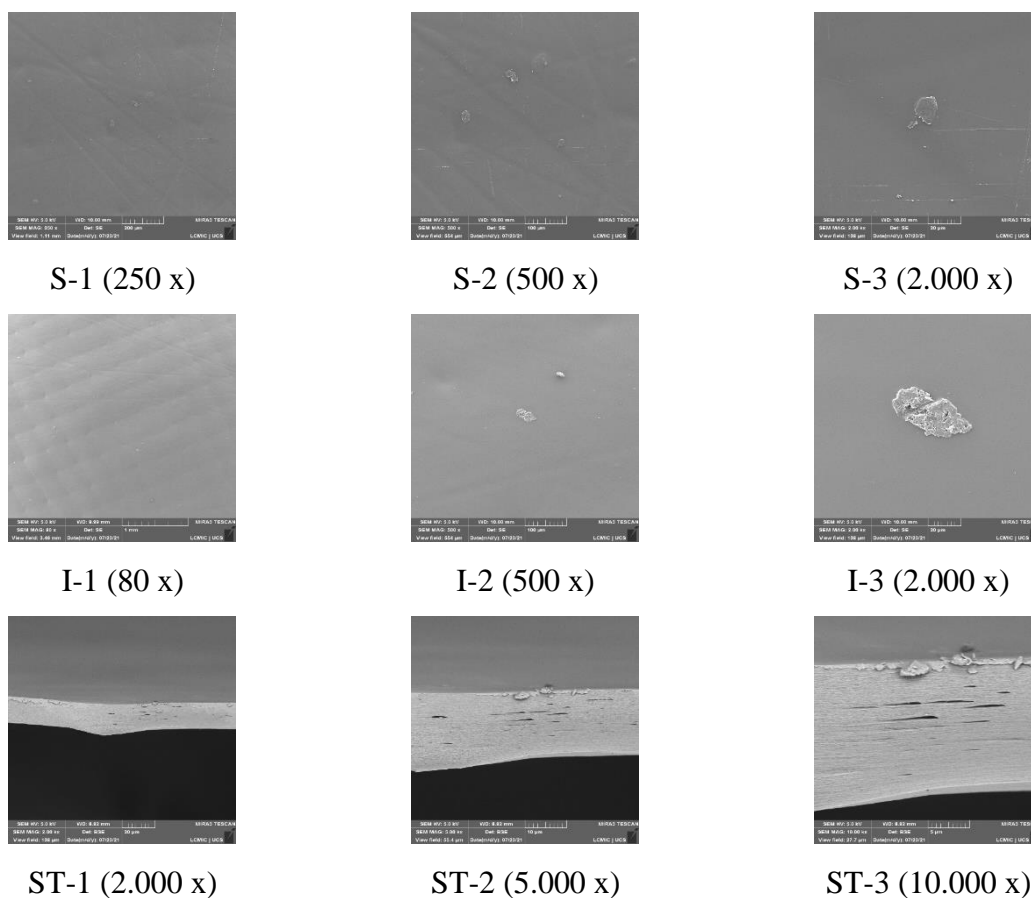
A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar as superfícies inferior e superior das membranas de matriz mista, bem como as seções transversais obtidas por fratura criogênica. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir.

4.5.2.1. Membrana de matriz mista com carbonato de cálcio

As imagens das superfícies (superior e inferior) e da secção transversal da membrana contendo 1 % m/m de carbonato de cálcio estão compiladas na Figura 32.

Observa-se que estrutura da membrana é essencialmente homogênea, indicando que o carbonato de cálcio foi dissolvido pela ação do ácido acético presente na solução filmogênica. No entanto, podem ser observadas formações esparsas pela microestrutura, que podem ser grânulos de quitosana que não se dissolveram completamente ou agregados de carbonato de cálcio que não foram dissolvidos pelo ácido acético.

Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das faces superior (S), inferior (I) e seção transversal (ST) das membranas contendo 1 % m/m de carbonato de cálcio como *filler* (MCC). Voltagem de aceleração de 5 kV.



Trentini et al. (2020) também observaram a dissolução do carbonato de cálcio na produção de membranas de poliuretano para permeação de gases, gerando uma estrutura majoritariamente homogênea, com a presença esparsa de intrusões e defeitos superficiais. Por outro lado, Hu et al. (2006) e Ding e Ni (2012), que adicionaram carbonato de cálcio em filmes de quitosana, relataram um comportamento diferente, no qual as partículas de carbonato de cálcio se apresentaram dispersas pela matriz polimérica.

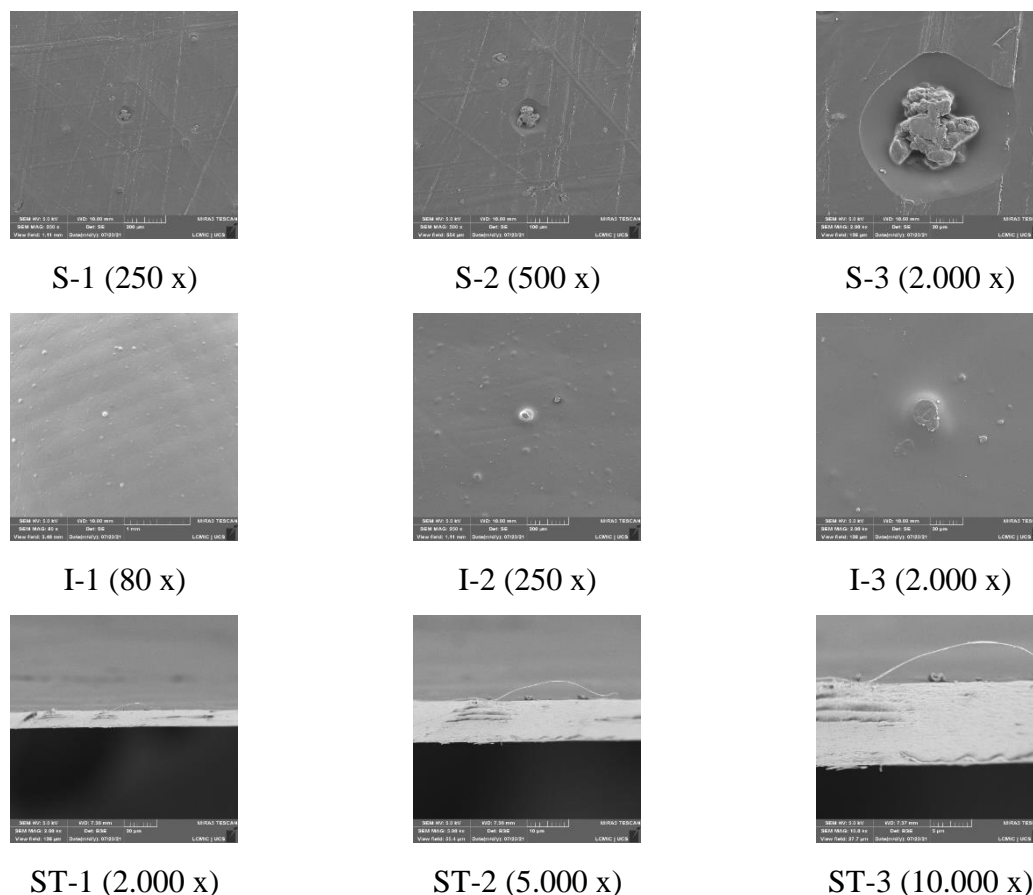
Outra característica do emprego do carbonato de cálcio foi a formação de microbolhas, que puderam ser observadas nas imagens da seção transversal da membrana. Estas microbolhas são produto da reação do carbonato de cálcio com o ácido acético, formando ácido carbônico, que se decompõe em água e dióxido de carbono, gerando as bolhas.

De acordo com Trentini et al. (2020), Liu e Wang (2012) e Hu et al. (2006), o carbonato de cálcio é um agente formador de poros tanto a nível superficial quanto na parte interna da microestrutura, sendo empregado na produção de membranas porosas e semiporosas, motivo pelo qual ocorreu a formação de poros ao longo da espessura da membrana com a presença deste *filler*.

4.5.2.2. Membrana de matriz mista com caulinita

As imagens de microscopia das membranas contendo 1 % m/m de caulinita como *filler* estão apresentadas na Figura 33.

Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das faces superior (S), inferior (I) e seção transversal (ST) das membranas contendo 1 % m/m de caulinita como *filler* (MCC). Voltagem de aceleração de 5 kV.



De acordo com as imagens das superfícies superior e inferior da membrana contendo caulinita como *filler*, ocorreu a dispersão desta pela superfície e estrutura do polímero, onde também foi possível notar a existência de agregados compostos por partículas menores de caulinita agrupadas. Além disso, é possível observar que a caulinita e seus agregados estão presentes de forma superficial como também internamente à estrutura da membrana.

Comportamento semelhante foi observado por Huang et al. (2020) e Çali, Şahin e Ar (2020) na interação da caulinita com diferentes polímeros, ocorrendo dispersão das partículas de caulinita de forma homogênea, mas com a formação de agregados esparsos sem, no entanto, ocorrer a formação de poros, indicando uma interação das partículas de caulinita com as soluções poliméricas. Porém, Rekik et al. (2017) relataram que a adição de 5 % m/m de caulinita em membranas de quitosana provocou a formação de microestruturas porosas.

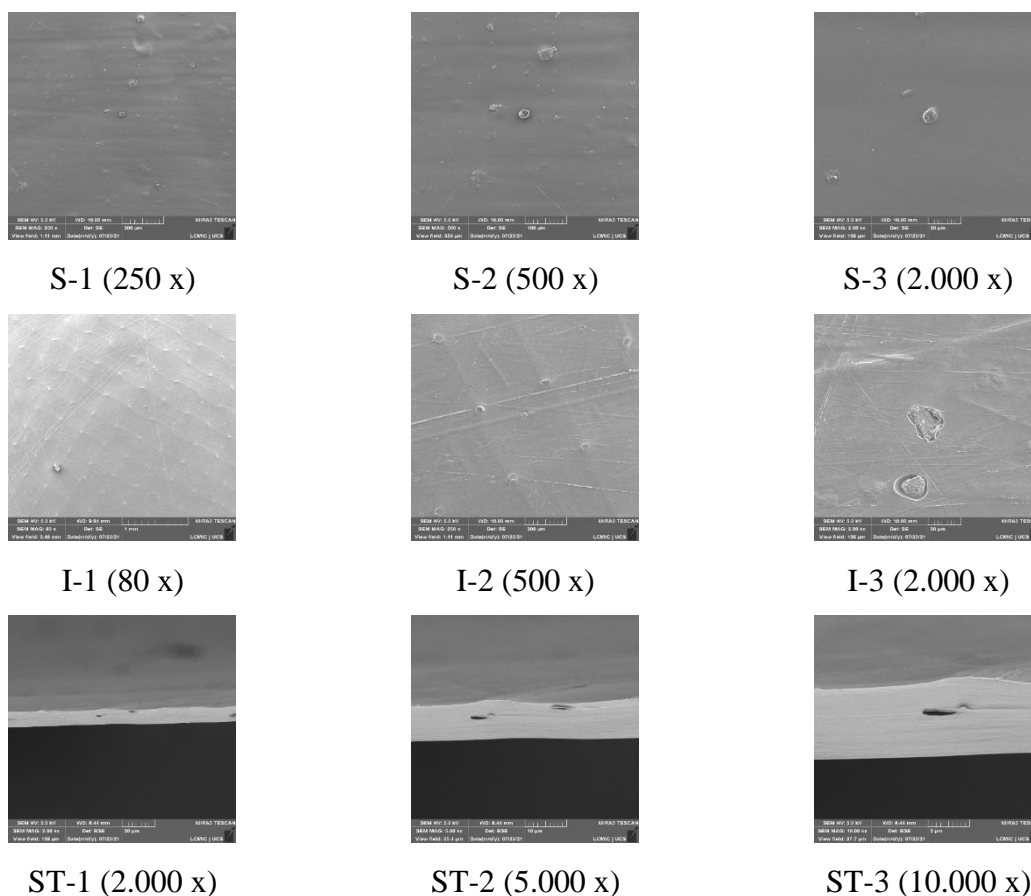
Em relação à seção transversal da membrana, foi possível observar a presença de formações estriadas, provavelmente devido à forma planar das partículas de caulinita, que esfoliam e dispersam por cisalhamento, na forma de planos. Superficialmente, pode-se observar que a membrana apresenta característica lisa, com a presença de pontos de rugosidade devido à presença de partículas superficiais de caulinita que podem ter esfoliado parcialmente.

Rekik et al. (2017) e Çali, Şahin e Ar (2020) reportaram comportamento semelhante, no qual as partículas de caulinita e sepiolita, com formato planar, apresentaram-se dispersas de forma aleatória pela espessura da membrana, intercalando com as camadas de quitosana. Os mesmos autores também reportaram a presença de partículas na superfície, com alteração na rugosidade superficial devido à presença do particulado, citando que isto seria derivado do processo de esfoliação e dispersão das camadas pela matriz polimérica.

4.5.2.3. Membrana de matriz mista com grafeno

As imagens de MEV das membranas contendo grafeno como *filler* no teor de 1 % m/m estão apresentadas na Figura 34.

Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das faces superior (S), inferior (I) e seção transversal (ST) das membranas contendo 1 % m/m de grafeno como *filler* (MG). Voltagem de aceleração de 5 kV.



De acordo com as imagens das superfícies superior e inferior das membranas contendo grafeno, o *filler* se apresentou disperso pela matriz polimérica, tanto superficialmente quanto dentro da estrutura. Com exceção das regiões contendo o grafeno, a superfície da membrana se apresentou praticamente livre de defeitos, bastante homogênea. Hung et al. (2017), Dharupaneedi et al. (2014) e Ganesh, Arockiadoss e Ramaprabhu (2010), estudaram a adição de grafeno e derivados (nanofolhas de carbono) em membranas de quitosana, e observaram a ocorrência de uma superfície majoritariamente homogênea, com a presença de partículas de grafeno dispersas na matriz polimérica.

Com relação à seção transversal da membrana, observou-se uma matriz lamelar com a presença de partículas de grafeno, em pequeno número. As partículas se apresentavam dispersas em diferentes níveis de espessura da membrana, indicando que não ocorreu a formação de uma camada contendo o *filler*, ou a formação de gradientes durante a cura da membrana.

Hung et al. (2017) e Dharupaneedi et al. (2014) também observaram uma estrutura lamelar para membranas de quitosana com a adição de grafeno como *filler*, estando estes dispersos por toda a espessura da membrana, porém em maior número. No entanto, isso se deve às maiores quantidades de grafeno adicionadas (1 a 3 % m/m e 50 % m/m, respectivamente) em relação à quantidade empregada neste estudo (1 % m/m).

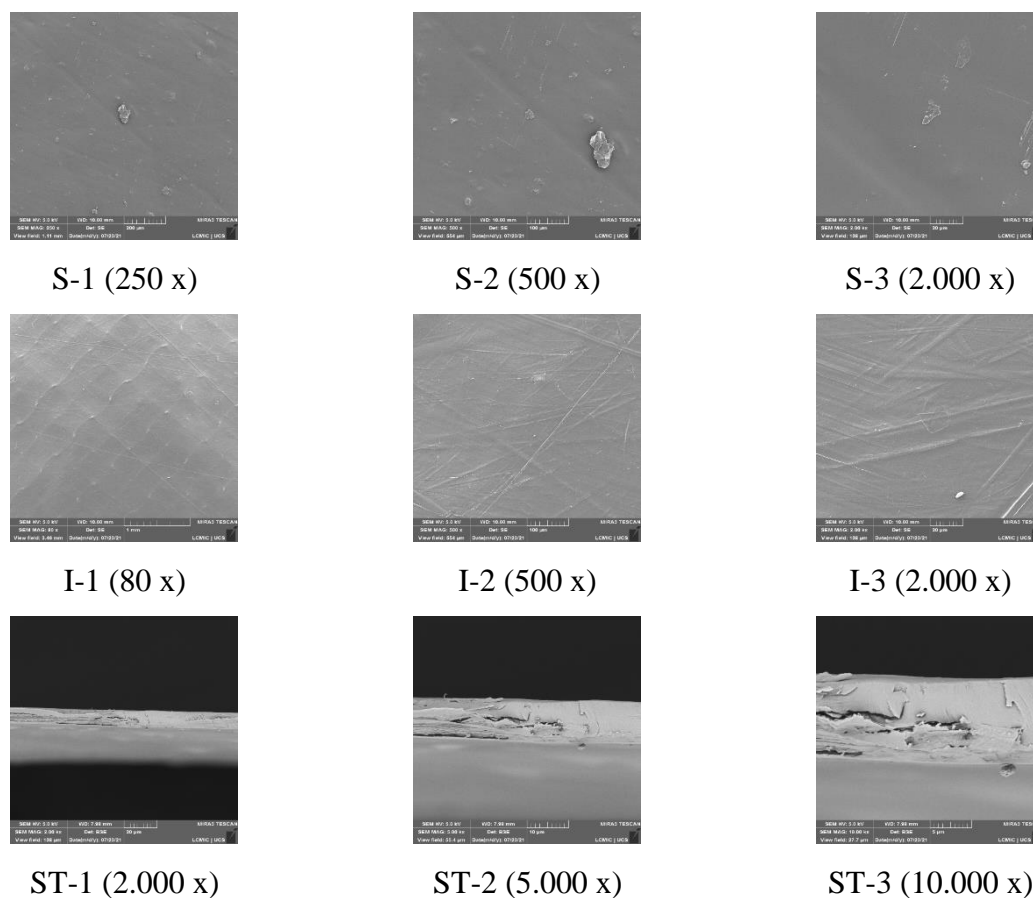
4.5.2.4. Membrana de matriz mista com óxido de grafeno

As imagens de MEV das membranas contendo 1 % m/m do *filler* óxido de grafeno estão apresentadas na Figura 35.

Analisando as imagens pode-se observar que o óxido de grafeno adicionado se dispersou de forma análoga ao grafeno em relação à superfície superior da membrana (S-1 a S-3), com o espalhamento das partículas em uma matriz homogênea. No entanto, para a superfície inferior (I-1 a I-3), não foi observada a presença de partículas de óxido de grafeno, embora fosse possível observar os *fillers* dispersos dentro da estrutura do polímero (I-3).

A dispersão do óxido de grafeno em soluções poliméricas de quitosana foi também observada por Lin et al. (2017), Silvestro et al. (2021) e Han et al. (2011), cujos estudos também foram realizados pela adição de 1 % m/m de óxido de grafeno como *filler* em membranas/filmes de quitosana. Os autores também observaram a formação de uma matriz homogênea, com a dispersão esparsa das partículas de óxido de grafeno pela superfície da membrana.

Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das faces superior (S), inferior (I) e seção transversal (ST) das membranas contendo 1 % m/m de óxido de grafeno como *filler* (MGO). Voltagem de aceleração de 5 kV.



Em relação à seção transversal da membrana contendo óxido de grafeno, esta apresentou a formação de lamelas com tamanho variável, dispersas pela espessura da membrana. Lin et al. (2017) e Han et al. (2011) também reportaram a formação de uma estrutura lamelar característica, com a presença dos *fillers* dispersos pela espessura da membrana. No entanto, esse comportamento não foi observado nas membranas produzidas por Silvestro et al. (2021), cujas imagens mostraram uma matriz amorfa do tipo não lamelar, não sendo possível distinguir com clareza a dispersão dos *fillers*, embora estes fossem visíveis facilmente na superfície da membrana.

4.6. TESTES DE PERVAPORAÇÃO

Avaliou-se o desempenho das membranas (suportada, não-suportada e de matriz mista) na pervaporação organofílica direcionada de uma mistura sintética de óleo essencial, bem como o desempenho na pervaporação hidrofílica de uma mistura hidroalcoólica. Os resultados estão apresentados a seguir.

4.6.1. Desempenho das membranas suportada e não-suportada

Nesta etapa, verificou-se o desempenho das membranas produzidas, em condições de operação fixas, tanto na pervaporação organofílica direcionada quanto na pervaporação hidrofílica. As condições operacionais foram tempo de processo de 8 h, temperatura de 40 ± 3 °C, vazão de alimentação de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ e pressão a jusante da membrana de 40 Torr (5,33 kPa). Avaliou-se o fluxo transmembrana total e os fluxos individuais, os fatores de enriquecimento (β), as permeâncias (P'), permeabilidades (P), seletividade (α) e o PSI dos componentes da alimentação em cada membrana.

4.6.1.1. Pervaporação organofílica direcionada

Com relação às membranas suportada e não suportada, não houve a formação de permeado mensurável, independentemente da presença da camada de suporte, e mesmo após 8 h de processo, para a alimentação composta de 70 % m/m limoneno e 30 % m/m linalol.

Primeiramente, isto pode indicar um baixo grau de afinidade entre os componentes da alimentação (limoneno e linalol) com a quitosana, o que dificultaria ou mesmo impediria o processo de sorção e difusão. Entretanto, os testes de grau de inchamento (Tabela 6) mostraram que ocorreu aumento da massa das membranas quando estas foram expostas ao limoneno e linalol, indicando que o processo de sorção e difusão ocorreu, mesmo que lentamente.

De acordo com Mulder (1996), Baker, Wijmans e Huang (2010) e Sahin (2010), a força motriz para separação na pervaporação é a diferença de potencial químico através da membrana, expresso em termos da diferença de pressão parcial dos componentes. O principal parâmetro que pode ser controlado na pervaporação com a aplicação de vácuo e que possui influência sobre o potencial químico é a pressão da corrente permeado. Os mesmos autores também comentaram que a diferença de pressão a ser considerada como força motriz não é uma diferença de pressão absoluta, mas esta deve ser tratada através de um ponto de vista termodinâmico (potencial químico). Desta forma, a real diferença de pressão entre os lados da membrana está associada à pressão de saturação dos componentes da corrente de alimentação e à pressão parcial dos componentes na fase vapor da corrente permeado, conforme a lei de Raoult modificada.

Nos experimentos realizados, a temperatura do sistema e a pressão absoluta da corrente permeado foram mantidos a 40 °C e 40 Torr (5,33 kPa), respectivamente. Considerando a composição da alimentação, a pressão de saturação (P^{sat}) para o limoneno a 40 °C é 5,0 Torr (665 Pa) e para o linalol é 0,6 Torr (aprox. 80 Pa), sem considerar a lei de Raoult (redução da

pressão de saturação efetiva devido à diluição) e a possíveis desvios da idealidade (PERRY; GREEN, 2008; ZAITSAU; VEREVKIN; SAZONOVA, 2015). Em geral, a faixa de pressão da corrente permeado na pervaporação organofílica direcionada é bastante baixa, menor que 10 Torr (1,33 kPa). Conforme abordado por Moulik et al. (2018) e Sunitha, Satyanarayana e Sridhar (2012), o aumento da pressão da corrente permeado acaba por reduzir severamente o fluxo transmembrana e os fatores de separação devido à redução ou inversão da força motriz (diferença de potencial químico) responsável pela separação. É também importante levar em consideração que, em estudos de pervaporação (tanto hidrofílica quanto organofílica), as pressões absolutas da corrente permeado são bastante baixas, em geral, inferiores a 500 Pa (3,75 Torr) (MOULIK et al., 2018; MULDER, 1996; VAN DER BRUGGEN; LUIS, 2014).

Seguindo formalmente a lei de Raoult modificada ($P_i^{\text{eff}} = x_i \cdot \gamma_i \cdot P^{\text{sat}}$), as pressões efetivas na fase líquida seriam de, aproximadamente, 580 Pa para o limoneno ($\gamma = 1,1218$; $x = 0,7746$; vide Apêndice A) e 35 Pa para o linalol ($\gamma = 1,9377$; $x = 0,2254$; vide Apêndice A). Tendo em vista que o equilíbrio termodinâmico ocorreria quando as pressões parciais de limoneno e linalol na fase vapor da corrente permeado se equiparassem às pressões da fase líquida que compunha a alimentação, isto implicaria em pressões parciais de limoneno e de linalol na fase vapor de 580 Pa e 35 Pa, respectivamente. Conforme a lei de Dalton, sendo a pressão absoluta da corrente permeado de 5330 Pa, as frações molares de limoneno e linalol na corrente permeado seriam de 0,109 e 0,007 no equilíbrio, respectivamente. Ademais, considerando que a membrana de quitosana possui característica polar e, portanto, tendendo a ser aversiva ao limoneno, isto explicaria a ausência de formação de permeado mensurável devido à baixa fração molar de linalol presente nesta corrente.

4.6.1.2. Pervaporação hidrofílica

Ao contrário do observado na pervaporação organofílica direcionada, ocorreu a formação de permeado nos testes de pervaporação hidrofílica. As pressões de saturação de água e etanol a 40 °C são 55,4 Torr (7,4 kPa) e 134,3 Torr (17,9 kPa), respectivamente (PERRY; GREEN, 2008; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007), sendo maiores do que a pressão absoluta da corrente permeado (40 Torr – 5,3 kPa).

Diferentemente do que ocorreu com o limoneno e linalol nos testes de pervaporação organofílica direcionada, a diferença de potencial químico foi maior, direcionando efetivamente a transferência de massa tanto do etanol quanto da água através da membrana, da face em contato com a alimentação para a face em contato com a corrente permeado. Neste sentido, a afinidade da membrana foi a responsável pela separação das substâncias, separando-as por

sorção diferencial seguida da difusão das espécies químicas pela espessura da membrana, o que ocorre a taxas diferentes para cada substância (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2010; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015). Os dados referentes aos testes de pervaporação hidrofílica estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados dos testes de pervaporação hidrofílica para a membrana não suportada e a membrana suportada para uma solução água/etanol (30/70 % m/m) a 40 °C.

Parâmetro	Unidade	Membrana não suportada	Membrana suportada	Coefficiente de variação (%)
Fluxo transmembrana (J)	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	0,397 ^a	0,121 ^b	5,3
Fluxo de água (J_A)	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	0,378 ^a	0,119 ^b	4,7
Fluxo de etanol (J_E)	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	0,019 ^a	0,002 ^b	8,4
Teor de água no permeado ($C_{A,P}$)	% m/m	95 ^b	98 ^a	0,15
Teor de etanol no permeado ($C_{E,P}$)	% m/m	4,8 ^a	1,7 ^b	21,0
Fator de enriquecimento - água (β_A)	-	3,2 ^b	3,3 ^a	3,1
Fator de enriquecimento - etanol (β_E)	-	0,07 ^a	0,03 ^b	10,3
Permeância - água (P_A')	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	$5,61\cdot 10^{-7}$ a	$1,76\cdot 10^{-7}$ b	19,0
Permeância - etanol (P_E')	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	$9,77\cdot 10^{-10}$ a	$1,13\cdot 10^{-10}$ b	23,2
Permeabilidade - água (P_A)	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	$1,68\cdot 10^{-11}$ a	$3,52\cdot 10^{-12}$ b	11,3
Permeabilidade - etanol (P_E)	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	$2,93\cdot 10^{-14}$ a	$2,25\cdot 10^{-15}$ b	18,3
Seletividade ($\alpha_{A/E}$)	-	610 ^b	1973 ^a	10,6
PSI ¹	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	228 ^a	217 ^a	11,1

Médias em linha seguidas pela mesma letra sobrescrita não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$).

¹ – *Pervaporation Separation Index*.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 12, com exceção do PSI, todos os outros parâmetros diferiram estatisticamente entre as membranas. Em processos de pervaporação, o fluxo transmembrana (J), a seletividade (α), o PSI e a composição do permeado são considerados os parâmetros mais importantes em termos de performance da membrana (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2010; LALIA et al., 2013; MULDER, 1996).

Vale ressaltar que os fluxos transmembrana, as permeâncias e as permeabilidades de água e etanol foram maiores na membrana não suportada. De acordo com Trifunović & Trägårdh (2005) e Eljaddi et al. (2021), a presença da camada de suporte impacta diretamente a transferência de massa, porque a adição de uma nova camada, embora porosa, impõe resistência ao fluxo de massa por meio de difusão tortuosa. Os mesmos autores também comentam que camadas de suporte finas e altamente porosas podem mitigar a redução na transferência de massa através da presença de uma ‘área de poros’ maior, atuando como uma região sem a camada adicional de suporte, bem como reduzindo a tortuosidade do caminho de difusão das moléculas permeantes.

Em relação ao fluxo transmembrana (J), este foi cerca de três vezes maior na membrana não suportada ($0,397 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) quando comparado à membrana suportada com PET ($0,121 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Em ambas as membranas, o fluxo de água (J_A) foi muito superior ao fluxo

de etanol (J_E); a razão entre os fluxos de água e etanol foi de 20,1 e 50,5 para as membranas não suportada e suportada com PET, respectivamente, indicando uma maior afinidade da membrana com água. Isso era esperado, uma vez que membranas de quitosana são amplamente empregadas em pervaporação hidrofílica (SANJARI; ASGHARI, 2016; SILVESTRE; BALDASSO; TESSARO, 2020).

Na literatura estão apresentados estudos sobre a performance de membranas de quitosana compósitas suportadas sobre vários tipos de materiais. Fini et al. (2018), trabalhando com membranas de quitosana suportadas em α -alumina e mulita-alumina, reportaram valores de fluxo permeado na faixa de 0,18 - 0,35 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Pavoni (2018), estudando o desempenho de membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído na pervaporação de uma solução de etanol/água com 10 % m/m de etanol a 50 °C, reportou fluxo de permeado de 5,40 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (5,40 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); a razão entre os fluxos de água e etanol foi 7,3. Ma et al. (2010) e Wang et al. (1996) reportaram, para membranas compostas por quitosana como camada ativa e poliacrilonitrila (PAN) como camada de suporte, fluxo de permeado de 0,60 e 0,26 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente.

Os fatores de enriquecimento/separação (β) também foram influenciados pela presença da camada de suporte. Para a água, β aumentou de 3,17 na membrana não suportada para 3,28 na membrana suportada; para o etanol ocorreu comportamento inverso, com diminuição de β de 0,07 na membrana não suportada para 0,03 na membrana suportada. Esta redução nos valores de β para o etanol pode ser resultado dos menores valores de J , o qual é inversamente relacionado à seletividade da membrana. Nesse sentido, a camada de suporte, apresentando maior afinidade com o etanol, pode ter dificultado a permeação desta substância através de uma possível acumulação do etanol com relação à água, que foi prontamente removida da camada de suporte devido à hidrofobicidade do PET (TRIFUNOVIĆ; TRÄGÅRDH, 2005).

Com relação à literatura, os fatores de enriquecimento/separação também são função da composição da alimentação, logo, há grande variabilidade de resultados com relação a este parâmetro (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; SANJARI; ASGHARI, 2016). Fini et al. (2018) reportaram valores de β para membranas compósitas de quitosana-PAN na faixa de 130 a 200 para concentrações de etanol na corrente de alimentação variando de 50 para 90 % m/m; na concentração de 70 % m/m, β era 180. Kang et al. (2013) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, valores de β de 148. Chrzanowska et al. (2018) estudaram o desempenho de membranas de quitosana na separação de uma solução contendo etanol 90 % m/m e 10 % m/m água, reportando valores de β de 18 ± 2 ; a adição de uma camada de suporte de poliamida-6 aumentou β para 39 ± 1 .

Para ambas as membranas, a permeabilidade (P) e permeância (P') de água (P_A e P'_A) foram maiores que para o etanol (P_E e P'_E). No entanto, estatisticamente, a membrana não suportada apresentou maiores permeâncias e permeabilidades para as duas substâncias em relação à membrana suportada. Dharupaneedi et al. (2014) reportaram valores de permeância total de $6,76 \cdot 10^{-13} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ para membranas de quitosana na pervaporação de uma solução contendo 10 % m/m de água a 40 °C. Dudek et al. (2014) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e empregadas na pervaporação de uma solução hidroalcoólica contendo 50 % m/m de etanol e pressão na corrente permeado de 300 Pa, permeabilidades de água e etanol de $6,87 \cdot 10^{-8}$ e $1,06 \cdot 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, respectivamente.

A seletividade da membrana (α) também foi influenciada pela presença da camada de suporte, aumentando de 610 na membrana não suportada para 1973 na membrana suportada. Este aumento da seletividade provavelmente ocorreu devido ao mesmo efeito que causou a redução do fluxo transmembrana, no qual uma camada de suporte hidrofóbica (como a utilizada neste trabalho) pode auxiliar na transferência de massa da água por meio de interações do tipo repulsivo entre o suporte e a água permeante, forçando-a para fora da estrutura de suporte e reduzindo sua acumulação a jusante da membrana. No entanto, áreas de interface do suporte e a camada ativa de quitosana não estavam disponíveis para permear a água, reduzindo a área efetiva de permeação e, conseqüentemente, reduzindo o fluxo transmembrana global (ELJADDI et al., 2021; TRIFUNOVIĆ; TRÄGÅRDH, 2005).

Existem divergências na literatura com relação à seletividade da membrana porque diversos trabalhos consideram seletividade e fator de separação como parâmetros similares. De fato, muitos trabalhos consideram estes parâmetros como equivalentes. No entanto, conforme destacado por Baker et al. (2010) e Mulder (1996), a abordagem mais recomendada seria tratar a seletividade como uma propriedade intrínseca da membrana, ou seja, como a razão entre as permeâncias (ou permeabilidades) ao invés da razão entre os fatores de enriquecimento/separação, que dependem da composição da alimentação.

Dharupaneedi et al. (2014) reportaram, para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e empregadas, seletividade água/etanol de 6,5. Sunitha et al. (2012) produziram membranas de quitosana fosforiladas com seletividade de 183 quando utilizadas na pervaporação hidrofílica de uma solução hidroalcoólica contendo 10,2 % m/m de água a 30 °C e pressão da corrente permeado de 0,5 Torr (67 Pa). Zielińska et al. (2011) reportaram para uma membrana de quitosana tipo hidrogel, seletividade água/etanol igual a 27 para uma alimentação contendo 10 % m/m de água.

O PSI foi o único parâmetro de desempenho que não diferiu entre as membranas, variando entre 217 e 228 para a membrana suportada com PET e a membrana não-suportada, respectivamente. Considerando que o PSI é uma aproximação generalizada para quantificar o desempenho da membrana baseado na seletividade e no fluxo transmembrana, apesar das diferenças expressivas com relação às seletividades e fluxos, ambas as membranas de forma geral, tiveram performance similar (FIGOLI et al., 2015; HUANG; YEOM, 1991).

A diferença entre o desempenho das membranas com e sem suporte podem basicamente ser atribuídas ao suporte de PET, que, embora poroso, impôs resistência à permeação tanto da água quanto do etanol. Desta forma, a camada de suporte porosa pode ter apresentado um efeito de barreira física, reduzindo o fluxo transmembrana das substâncias permeantes em relação à membrana sem suporte. No entanto, isso aumentou consideravelmente a seletividade da membrana com o suporte de PET.

Considerando o desempenho geral das membranas com base nos valores de PSI, ambas as membranas poderiam ser consideradas como semelhantes. No entanto, como ocorreram diferenças nos fluxos transmembrana e seletividades, uma análise mais aprofundada deve ser realizada para determinar qual membrana se apresentaria mais adequada para aplicações específicas.

4.6.2. Desempenho das membranas de matriz mista

Nesta seção está apresentado o desempenho das membranas de matriz mista, em condições de operação fixas, tanto na pervaporação organofílica direcionada quanto na pervaporação hidrofílica. As condições operacionais foram tempo de processo de 8 h, temperatura de 40 ± 3 °C, vazão de alimentação de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ e pressão a jusante da membrana de 40 Torr (5,33 kPa). Os parâmetros avaliados foram o fluxo transmembrana total e os fluxos individuais, os fatores de enriquecimento (β) e de separação, as permeâncias (P^*), permeabilidades (P), seletividade (α) e o PSI dos componentes da alimentação em cada membrana.

4.6.2.1. Pervaporação organofílica direcionada

Similarmente ao ocorrido nos testes de pervaporação organofílica direcionada utilizando as membranas com e sem suporte de PET, não houve a formação de permeado mesmo após 8 h de processo nas mesmas condições operacionais (temperatura de 40 °C e pressão absoluta na corrente permeado de 40 Torr).

Inicialmente, pode-se considerar que as membranas de matriz mista possam não ter afinidade química suficiente com o limoneno e linalol para que a separação ocorra de forma eficiente. No entanto, conforme observado nos testes de grau de inchamento para as membranas de matriz mista expostas ao mirceno e linalol (Tabela 10), o mecanismo de sorção e difusão ocorreu.

Embora na literatura esteja apresentado que a adição de *fillers* à matriz polimérica possa melhorar os parâmetros de pervaporação e desempenho das membranas de matriz mista com relação às sem *filler*, é necessário que exista força motriz suficiente para a transferência de massa (CHENG et al., 2017; JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; SILVESTRE et al., 2019). Conforme previamente abordado no item 4.6.1.1, a diferença de potencial químico entre os dois lados da membrana para ambos os componentes da alimentação foi bastante baixa devido às limitações experimentais, de forma que, embora a adição de *fillers* possa ter tido efeito sobre as propriedades de sorção e difusão da membrana, o sistema permaneceu inalterado do ponto de vista termodinâmico.

Uma vez que a pressão absoluta da corrente permeado teve um efeito de diluição sobre as substâncias permeantes, seria necessária uma pressão muito baixa na corrente permeado, a fim de reduzir tanto o efeito de diluição na corrente quanto o potencial químico no lado do permeado para a obtenção de um fluxo permeado mensurável (SUNITHA; SATYANARAYANA; SRIDHAR, 2012).

4.6.2.2. Pervaporação hidrofílica

Diferentemente do observado nos testes de pervaporação organofílica, houve a formação de permeado nos testes de pervaporação hidrofílica empregando as membranas de matriz mista. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados dos testes de pervaporação hidrofílica para as membranas de matriz mista e a membrana sem *filler* utilizando uma solução água/etanol (30/70 % m/m) a 40 °C.

Parâmetro	Unidade	Membrana					CV ¹ (%)
		M	MCC	MCA	MG	MGO	
Fluxo transmembrana (J)	kg·m ⁻² ·h ⁻¹	0,397 ^{bc}	0,486 ^{ab}	0,510 ^a	0,341 ^c	0,513 ^a	15,1
Fluxo de água (J _A)	kg·m ⁻² ·h ⁻¹	0,378 ^{bc}	0,474 ^a	0,484 ^a	0,318 ^c	0,424 ^{ab}	14,1
Fluxo de etanol (J _E)	kg·m ⁻² ·h ⁻¹	0,019 ^b	0,012 ^b	0,015 ^b	0,023 ^b	0,089 ^a	37,1
Teor de água no permeado (C _{A,P})	% m/m	95 ^a	98 ^a	95,25 ^a	93 ^a	83 ^b	4,0
Teor de etanol no permeado (C _{E,P})	% m/m	4,8 ^{bc}	2,5 ^c	4,8 ^{bc}	6,9 ^b	16,7 ^a	27,6
Fator de enriquecimento - água (β _A)	-	3,2 ^a	3,3 ^a	3,2 ^a	3,1 ^a	2,8 ^b	4,0
Fator de enriquecimento - etanol (β _E)	-	0,07 ^{bc}	0,04 ^c	0,04 ^c	0,10 ^b	0,24 ^a	47,0
Fator de separação ²	-	45,3 ^b	81,3 ^a	79,3 ^a	31,0 ^b	11,6 ^c	29,1
Permeância - água (P _A ['])	kg·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	5,60·10 ^{-7bc}	7,04·10 ^{-7a}	7,20·10 ^{-7a}	4,71·10 ^{-7c}	6,30·10 ^{-7ab}	14,1
Permeância - etanol (P _E ['])	kg·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	9,77·10 ^{-10b}	6,18·10 ^{-10b}	7,51·10 ^{-10b}	1,20·10 ^{-9b}	4,56·10 ^{-9a}	52,1
Permeabilidade - água (P _A)	kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	9,98·10 ^{-11bc}	1,27·10 ^{-10b}	1,84·10 ^{-10a}	8,77·10 ^{-11c}	1,20·10 ^{-10b}	14,7
Permeabilidade - etanol (P _E)	kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	1,74·10 ^{-14b}	1,07·10 ^{-14b}	1,92·10 ^{-14b}	2,23·10 ^{-14b}	8,66·10 ^{-14a}	52,1
Seletividade (α _{A/E})	-	611 ^c	1777 ^a	1225 ^b	398 ^d	174 ^d	28,8
PSI ³	kg·m ⁻² ·h ⁻¹	228 ^c	842 ^a	561 ^b	127 ^{cd}	72 ^d	22,1

M: membrana sem *filler*; MCC: membrana com 1 % m/m de carbonato de cálcio; MCA: membrana com 1 % m/m de caulinita; MG: membrana com 1 % m/m de grafeno; MGO: membrana com 1 % m/m de óxido de grafeno. Médias em linha seguidas pela mesma letra sobrescrita não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade ($\alpha = 0,05$).

¹ – Coeficiente de variação.

² – O ‘fator de separação’ foi definido como a razão entre os fatores de enriquecimento da água e do etanol.

³ – *Pervaporation Separation Index*.

Conforme pode-se observar na Tabela 13, a adição de caulinita e óxido de grafeno como *fillers* causou um pequeno incremento do fluxo transmembrana em relação às membranas sem *filler* ($0,51 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ em ambos os *fillers* contra $0,40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ na membrana sem *filler* respectivamente).

Lin et al. (2017) reportaram fluxo transmembrana total em torno de $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para membranas de quitosana contendo 3 % m/m de óxido de grafeno com o sistema operando a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Hung et al. (2017) observaram fluxo transmembrana de $0,25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para membranas de quitosana contendo 50 % m/m de grafeno. Kang et al. (2013) reportaram fluxo transmembrana de $1,21 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para membranas de quitosana contendo 2,55 % m/m da zeólita ZIF-7. Vinu et al. (2019) reportaram fluxo transmembrana de $0,38 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para membranas de quitosana contendo 0,15 % m/m de Al-MOF. Casado-Coterillo et al. (2014), avaliando o desempenho de uma membrana de matriz mista de quitosana contendo 5 % m/m de titanossilicato mesoporoso, reportaram fluxo transmembrana de $0,55 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ na pervaporação de uma solução hidroalcoólica contendo 85 % m/m de etanol. Sun et al. (2008) observaram, na pervaporação hidrofílica de uma solução hidroalcoólica contendo 90 % m/m de etanol e utilizando uma membrana híbrida de quitosana e a zeólita H-ZSM-5 na concentração de 8 % m/m, fluxo transmembrana de aproximadamente $270 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Zhao et al. (2013) reportaram fluxo transmembrana de $1,40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ao empregar uma membrana de quitosana contendo 14 % m/m de TiCl_4 como *filler* na separação de uma solução de água e etanol (10:90).

O fluxo transmembrana está diretamente relacionado com o tipo de *filler* empregado e a natureza da corrente de alimentação. A adição de um *filler* que incremente a afinidade química entre a membrana e pelo menos um dos componentes da corrente alimentação provocará um aumento das taxas de sorção e difusão, o que resultará em um aumento do fluxo transmembrana global. De forma semelhante, o emprego de *fillers* com característica química diferente dos componentes da alimentação provocará redução do fluxo transmembrana devido às menores taxas de sorção e difusão (CHENG et al., 2017; FIGOLI et al., 2015; MULDER, 1996).

Isso pode ser observado no presente trabalho, onde a adição de carbonato de cálcio, caulinita e óxido de grafeno, que apresentam característica mais polar e, portanto, maior afinidade com a água, provocaram incremento do fluxo transmembrana, ao passo que a adição do grafeno, que possui característica apolar, tendeu a reduzir o fluxo de permeado. Em relação à adição de carbonato de cálcio, a presença de bolhas na estrutura pode ter um efeito antagônico, no qual as bolhas podem ser preenchidas com as moléculas permeantes, gerando possíveis obstáculos à permeação e reduzindo a eficiência global da membrana.

Também vale ressaltar que a dispersão dos *fillers* pode ter exercido algum efeito sobre as propriedades de transporte da membrana, considerando que o fluxo transmembrana de água aumentou para os *fillers* polares (carbonato de cálcio e caulinita), reduziu nas membranas contendo grafeno (de característica apolar) e não teve influência significativa na presença do óxido de grafeno, que pode interagir tanto por meio de interações polares quanto hidrofóbicas.

No entanto, ao observar os fluxos individuais de água e etanol, outros padrões podem ser observados. A adição de caulinita e carbonato de cálcio tenderam a incrementar o fluxo transmembrana de água em relação às membranas sem *filler* (0,48 e 0,47 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ contra 0,38 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente), enquanto o emprego do grafeno provocou redução do fluxo de água (0,32 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); o óxido de grafeno não teve influência significativa sobre este parâmetro. Para o fluxo de etanol, apenas o óxido de grafeno promoveu incremento deste parâmetro (0,089 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), ao passo que os outros *fillers* não tiveram influência significativa (0,012 - 0,023 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

Lin et al. (2017) reportaram fluxos transmembrana individuais para água e etanol, os quais foram de 0,49 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para a água e 0,10 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para o etanol, indicando uma menor afinidade das membranas de quitosana contendo 3 % m/m de óxido de grafeno com etanol. Casado-Coterillo et al. (2014), ao analisarem o efeito do *filler* titanossilicato (TiSO_4) mesoporoso na concentração de 5 % m/m em membranas de quitosana, observaram fluxo de água de 0,45 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto o fluxo de etanol foi de 0,10 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Zhao et al. (2013) reportaram fluxos de água e de etanol de 1,39 e 0,018 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente, ao empregar uma membrana de quitosana contendo 14 % m/m de TiCl_4 como *filler*.

O teor de água na corrente permeado foi menor nos ensaios com as membranas contendo o óxido de grafeno (83 % m/m), os demais ensaios apresentaram permeados com teores de água que variaram entre 93 e 97 % m/m, não diferindo estatisticamente entre si. Comportamento semelhante foi observado para o teor de etanol, o qual foi maior apenas para as membranas contendo óxido de grafeno (16,7 % m/m) em relação às membranas sem e com os demais *fillers* (2,5 - 6,9 % m/m).

Hung et al. (2017) observaram que a concentração de água na corrente permeado foi de aproximadamente 90 % m/m em ensaios de pervaporação de uma solução de água e metanol (10 e 90 % m/m, respectivamente) a 40 °C utilizando uma membrana contendo 50 % m/m de grafeno.

Conforme comentado por Figoli et al. (2015) e Van der Bruggen e Luis (2014), tanto os fluxos transmembrana individuais quanto a composição do permeado são dependentes da sorção e difusão das substâncias pela membrana, no qual a presença dos *fillers* pode ter efeito

de incremento ou redução destes parâmetros, dependendo do tipo de interação entre as substâncias e os *fillers*. Isso pode ser observado para o etanol em presença do óxido de grafeno, ocorrendo aumento do fluxo transmembrana desta substância na membrana contendo óxido de grafeno frente às demais membranas.

Considerando o fator de enriquecimento para a água, esta foi menor apenas para as membranas contendo óxido de grafeno (2,8); os demais *fillers* apresentaram desempenho similar às membranas sem *filler* (3,1 - 3,2). No entanto, o fator de enriquecimento para o etanol apresentou comportamento diferente, sendo maior para o *filler* óxido de grafeno (0,24), seguido pelo grafeno (0,10) e, por fim, pelas membranas sem *filler* e com caulinita e carbonato de cálcio (0,04 - 0,07).

Em termos de fatores de separação, definidos como a razão entre os fatores de enriquecimento da água e de etanol, estes foram de semelhantes para as membranas contendo grafeno (31,0) e as sem *filler* (45,3). As membranas contendo óxido de grafeno apresentaram menor fator de separação (11,6), ao passo que as membranas contendo caulinita e carbonato de cálcio apresentaram os maiores fatores de separação (79,3 e 81,3, respectivamente).

Casado-Coterillo et al. (2014) reportaram fator de separação de aproximadamente 120 para na pervaporação de uma solução de etanol e água (85:15) utilizando uma membrana de quitosana contendo 5 % m/m de titanossilicato mesoporoso. Sun et al. (2008) observaram fatores de separação na faixa de 270 - 280 para membranas de quitosana contendo zeólitas, empregadas na pervaporação de uma solução de água e etanol (10:90). Vinu et al. (2019) reportaram fator de separação igual a 3429 para membranas de quitosana contendo 0,15 % m/m de Al-MOF empregadas na separação de uma mistura de etanol e água (90:10). Zhao et al. (2013) obtiveram fator de separação igual a 730 para membranas de quitosana contendo 14 % m/m de $TiCl_4$ e utilizadas na separação de uma mistura água-etanol (10 - 90 % m/m).

Entretanto, é importante observar que o fator de separação é um parâmetro que utiliza a composição da alimentação em seu cálculo, o que acaba por não refletir o efeito único da membrana devido ao impacto da composição da alimentação. Assim, a literatura recomenda reserva na comparação e interpretação deste parâmetro (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2010; MULDER, 1996).

A permeância de água também foi maior nas membranas contendo caulinita e carbonato de cálcio ($7,20 \cdot 10^{-7}$ e $7,04 \cdot 10^{-7}$ $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$, respectivamente), não sendo afetada pelos *fillers* grafeno e óxido de grafeno em relação às membranas sem *filler* ($4,71-6,30 \cdot 10^{-7}$ $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$). Com relação à permeância de etanol, apenas o *filler* óxido de grafeno provocou aumento desta

($4,56 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), os demais *fillers* não tiveram efeito significativo sobre esse parâmetro ($6,18 \cdot 10^{-10}$ - $1,20 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$).

Rekik et al. (2017) relataram valores de permeância de água de $18 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ($4,99 \cdot 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) para membranas de quitosana contendo 3 % m/m de caulinita. Zhao et al. (2013) observaram permeâncias de água e etanol de $1,39 \cdot 10^{-8}$ e $7,22 \cdot 10^{-11} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) para membranas de quitosana contendo 14 % m/m de TiCl_4 como *filler*.

Com relação à permeabilidade de água, o *filler* caulinita induziu maiores valores ($1,84 \cdot 10^{-10} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), ao passo que os demais não apresentaram efeito significativo em relação à membrana sem *filler* ($8,77 \cdot 10^{-11}$ - $1,27 \cdot 10^{-10} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Para o etanol, apenas o óxido de grafeno causou incremento da permeabilidade ($8,66 \cdot 10^{-14} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$); os demais *fillers* não tiveram influência sobre este parâmetro ($1,07$ - $2,23 \cdot 10^{-14} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$).

Dharupaneedi et al. (2014), estudando membranas contendo 2,5 % m/m de grafeno, reportaram permeabilidade total de 84 Barrer ($1,06 \cdot 10^{-15} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Em geral, a permeância e permeabilidade são parâmetros raramente determinados na literatura, embora as diferenças de magnitude destas entre as substâncias seja, em última instância, os principais motivos para a ocorrência da separação (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2010; MULDER, 1996).

A seletividade água/etanol das membranas foi diretamente influenciada pelo tipo de *filler* empregado. Observou-se um aumento da seletividade das membranas às quais adicionou-se *fillers* mais polares, e um decréscimo nas membranas com *fillers* mais apolares. As membranas contendo carbonato de cálcio apresentaram as maiores seletividades (1777), seguido pelas membranas contendo caulinita (1225); as membranas sem *filler* apresentaram seletividade média de 610. Com relação às membranas contendo grafeno, estas tiveram seletividade de 398 e as contendo óxido de grafeno, 174. Embora o óxido de grafeno seja mais polar que o grafeno, a maior permeabilidade ao etanol das membranas contendo o óxido de grafeno acabou por reduzir a seletividade global destas em comparação às demais.

Dharupaneedi et al. (2014) reportaram seletividade água/etanol de 1093 para membranas de quitosana contendo 2,5 % m/m de grafeno. Kang et al. (2013) observaram seletividade de 538 para membranas de quitosana contendo a zeólita ZIF-7 a 2,5 % m/m. Zhao et al. (2013) obteve seletividade água/etanol igual a 493 com a aplicação de TiCl_4 a 14 % m/m como *filler* em membranas de quitosana.

No entanto, devido às diferentes formas de determinação da seletividade, que podem ou não usar como base parâmetros que independem da membrana, é difícil comparar diretamente

os resultados quando determinados por outros métodos, como a seletividade por meio da permeância e/ou permeabilidade (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2010; FIGOLI et al., 2015).

Nesse sentido, a dispersão dos *fillers* na estrutura polimérica, associado ao tipo de grupos químicos superficiais e polaridade dos *fillers*, tiveram efeito sobre a sorção e difusão da água e etanol. Possivelmente, as partículas de *fillers* polares (caulinita e carbonato de cálcio) auxiliaram na difusão da água, enquanto o óxido de grafeno, apresentando interações do tipo polar e hidrofóbica, melhoraram o transporte do etanol pela membrana.

Com relação ao PSI (*Pervaporation Separation Index*), este foi mais alto nas membranas contendo carbonato de cálcio e caulinita, com valores de PSI de 841 e 561, respectivamente. As membranas contendo grafeno tiveram desempenho semelhante às membranas sem *filler* (127 e 228). As membranas contendo óxido de grafeno apresentaram os menores valores de PSI, com média de 71,67, devido à maior afinidade destas membranas com o etanol.

Kang et al. (2013) observaram valores de PSI de 648,8 para membranas de quitosana contendo a zeólita ZIF-7 a 2,5 % m/m. Zhao et al. (2013), por outro lado, observaram PSI de 10230 para membranas de quitosana contendo 14 % m/m de $TiCl_4$, ao passo que Vinu et al. (2019) reportaram PSI igual a 1296 para membranas de quitosana contendo 0,15 % m/m de Al-MOF, ambas as membranas empregadas na separação de soluções água-etanol (10:90).

Considerando que o PSI engloba de forma aproximada tanto características qualitativas quanto quantitativas da separação (fluxo transmembrana e seletividade), valores de PSI maiores indicam maior eficiência de separação. No entanto, é importante observar que esta deve ser uma análise mais aprofundada, especialmente com relação ao que se deseja em termos de desempenho e composição da corrente permeado (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR, 2015; MULDER, 1996; NUNES; PEINEMANN, 2001).

Com base nos resultados observados, as membranas contendo os *fillers* mais polares (carbonato de cálcio e caulinita) se apresentaram mais indicados para uso em pervaporação hidrofílica, ao passo que o *filler* grafeno não teve um efeito importante sobre as propriedades da membrana. Considerando que o óxido de grafeno foi o único *filler* cuja presença aumentou o fluxo e permeabilidade/permeância de etanol, este pode ser utilizado como um ponto de partida para o desenvolvimento de membranas de matriz mista, baseadas em quitosana, para emprego em pervaporação organofílica direcionada.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, buscou-se desenvolver membranas de quitosana para emprego em pervaporação, tanto hidrofílica quanto organofílica direcionada. Para tanto, produziu-se membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, com e sem uma camada de suporte de PET. Também foram produzidas membranas de matriz mista, com a adição dos *fillers* carbonato de cálcio, caulinita, grafeno e óxido de grafeno. Todas as membranas produzidas foram empregadas em testes de pervaporação hidrofílica e pervaporação organofílica direcionada.

Em relação à produção das membranas com e sem suporte, a utilização de uma camada de suporte promoveu uma melhora das propriedades mecânicas da membrana suportada em relação à membrana de quitosana não suportada. Esta melhoria das propriedades mecânicas é importante no desenvolvimento de membranas que necessitam robustez e resistência à tensão causada pelo manuseio e pela diferença de pressão gerada durante o processo de pervaporação, condições operacionais que uma membrana frágil não suportaria.

Para as membranas de matriz mista, pode-se observar que as propriedades mecânicas das membranas foram influenciadas pelo tipo de *filler* empregado. Considerando que estas membranas não são suportadas, sendo compostas apenas pela camada ativa de quitosana, a obtenção de membranas de matriz mista com melhores propriedades mecânicas é fundamental para viabilizar tecnicamente o seu uso, aumentando a resistência e a vida útil das membranas durante a aplicação.

Em relação às propriedades físico-químicas, térmicas e espectrais, não se observou diferenças importantes entre as membranas suportada e não suportada. A análise de FTIR da superfície indicou que o tipo de interação entre as camadas da membrana suportada é do tipo físico, sem a ocorrência de reações químicas interfaciais na membrana.

O ângulo de contato das membranas de matriz mista seguiu a polaridade dos *fillers*, com o óxido de grafeno apresentando o menor ângulo e a membrana sem *filler* apresentando o maior. Todos os *fillers* reduziram o grau de inchamento das membranas, estabilizando a estrutura das mesmas. Ressalta-se que a adição de *fillers* na faixa de 1 % m/m não influenciou as propriedades térmicas e espectrais das membranas de matriz mista quando comparadas às membranas sem *filler*, provavelmente devido à baixa quantidade de *filler* adicionado às membranas.

A microestrutura das membranas de matriz mista apresentou diferenças com relação ao tipo de *filler* empregado, embora todas tenham apresentado uma dispersão relativamente uniforme na matriz polimérica. As diferenças de tamanhos de partículas na matriz polimérica foram devido aos diferentes tamanhos de partícula dos *fillers* e por efeitos de agregação parcial

durante o preparo da solução polimérica de quitosana incorporada com o *filler*, antes da etapa de espalhamento.

Nos experimentos de pervaporação organofílica direcionada, todas as membranas produzidas (suportada, não suportada e de matriz mista), na atual configuração de sistema, não foi possível realizar a separação do limoneno e linalol. No entanto, conforme apresentado, a limitação técnica ocorreu no estabelecimento da força motriz (pressão absoluta da corrente permeado), de forma que o desempenho das membranas para este tipo de operação deve ser avaliado sob condições de processo mais adequadas (menores pressões absolutas na corrente permeado).

Para as membranas à base de quitosana não suportada e suportada, os testes de pervaporação hidrofílica revelaram que a camada de suporte aumentou a seletividade da membrana e reduziu as permeabilidades tanto da água quanto do etanol. Ademais, o PSI não diferiu estatisticamente entre os dois tipos de membranas. Desta forma, é necessária uma análise mais aprofundada do desempenho das mesmas caso a caso, especialmente visando aplicações específicas.

Para as membranas de matriz mista, o desempenho na pervaporação hidrofílica foi dependente do tipo de *filler* empregado, onde os *fillers* com característica mais polar (carbonato de cálcio e caulinita) apresentaram maiores fluxos transmembrana, maiores fatores de separação, seletividade e PSI. Desta forma, estes *fillers* melhoraram o desempenho e eficiência das membranas para pervaporação hidrofílica. Por outro lado, o emprego do grafeno reduziu o fluxo transmembrana, a seletividade e o PSI, reduzindo efetivamente a sorção e difusão tanto da água quanto do etanol. O óxido de grafeno apresentou um comportamento distinto, no qual sua adição promoveu um incremento dos fluxos tanto de água quanto de etanol, o que causou redução tanto da seletividade quanto do PSI. Porém, é importante ressaltar que o óxido de grafeno foi o único *filler* que aumentou o fluxo transmembrana de etanol frente às membranas sem *filler*.

É importante notar que a membrana de matriz mista contendo óxido de grafeno como *filler* apresentou a maior permeância/permeabilidade ao etanol, demonstrando uma possibilidade para o desenvolvimento de membranas de matriz mista voltadas para a pervaporação organofílica direcionada. No entanto, mais estudos são necessários para o desenvolvimento e produção de membranas de quitosana de característica ambientalmente amigável e voltada para emprego tanto em pervaporação organofílica direcionada quanto na separação/purificação de produtos naturais, como, por exemplo, os óleos essenciais.

REFERÊNCIAS

ABDOLMOHAMMADI, S. et al. Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone/Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 4, p. 4508–4522, 10 abr. 2012.

ACOSTA, S. et al. Antifungal films based on starch-gelatin blend, containing essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 233–240, 2016.

AHANI, M.; KHATIBZADEH, M.; MOHSENI, M. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/hyperbranched polymer nanocomposites by melt blending. **Nanocomposites**, v. 2, n. 1, p. 29–36, 2 jan. 2016.

ALAVI, S. E. et al. Non-isothermal pyrolysis of used lubricating oil and the catalytic effect of carbon-based nanomaterials on the process performance. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 2, p. 1025–1036, 28 jan. 2020.

AL-NAAMANI, L.; DOBRETSOV, S.; DUTTA, J. Chitosan-zinc oxide nanoparticle composite coating for active food packaging applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 38, p. 231–237, dez. 2016.

ALTAF, F. et al. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application. **European Polymer Journal**, v. 110, n. July 2018, p. 155–167, 2019.

AROUJALIAN, A.; RAISI, A. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 303, n. 1–2, p. 154–161, 2007.

ASTM. ASTM D7490-13 - Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements. **ASTM International**, p. 1–5, 2013.

ASTM. **ASTM D882-18 - Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting** ASTM International, 2018.

AUERBACH, M. H. A Novel Membrane Process for Folding Essential Oils. In: **Flavor Technology**. [s.l: s.n.]. p. 127–138.

BACH, C.; DAUCHY, X.; ETIENNE, S. Characterization of poly(ethylene terephthalate) used in commercial bottled water. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 5, p. 012005, 1 set. 2009.

BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G. G.; HUANG, Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, p. 346–352, fev. 2010.

BAUDOT, A.; SOUCHON, I.; MARIN, M. Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds. **Journal of Membrane Science**, 1999.

BELGADA, A. et al. Optimization of phosphate/kaolinite microfiltration membrane using Box-Behnken design for treatment of industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021.

BEPPU, M. M. et al. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1–2, p. 126–130, 2007.

BHAT, S. D.; AMINABHAVI, T. M. Pervaporation separation using sodium alginate and its modified membranes - A review. **Separation and Purification Reviews**, v. 36, n. 3, p. 203–229, 2007.

ÇALI, A.; ŞAHİN, A.; AR, İ. Incorporating sepiolite and kaolinite to improve the performance of SPEEK composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 4, p. 892–904, 22 abr. 2020.

CASADO-COTERILLO, C. et al. Synthesis and Characterization of ETS-10/Chitosan Nanocomposite Membranes for Pervaporation. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 12, p. 1903–1909, 13 ago. 2014.

CASANOVA, F.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Preliminary studies of rosmarinic acid microencapsulation with chitosan and modified chitosan for topical delivery. **Powder Technology**, v. 297, p. 44–49, 2016.

CASARIEGO, A. et al. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1895–1902, out. 2009.

CASTRO-MUÑOZ, R. Pervaporation: The emerging technique for extracting aroma compounds from food systems. **Journal of Food Engineering**, v. 253, n. September 2018, p. 27–39, 2019.

CHAPMAN, P. D. et al. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 318, n. 1–2, p. 5–37, 2008.

CHEN, Y. et al. Bio-inspired layered nanolignocellulose/graphene-oxide composite with high mechanical strength due to borate cross-linking. **Industrial Crops and Products**, v. 118, n. September 2017, p. 65–72, ago. 2018.

CHENG, P. I. et al. High permselectivity of networked PVA/GA/CS-Ag⁺-membrane for dehydration of Isopropanol. **Journal of Membrane Science**, v. 564, n. 43, p. 926–934, 2018.

CHENG, X. et al. Hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal of Membrane Science**, v. 541, n. May, p. 329–346, 2017.

CHRZANOWSKA, E. et al. Development and characterization of polyamide- supported chitosan nanocomposite membranes for hydrophilic pervaporation. **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 1–21, 2018.

CLASEN, C.; WILHELMS, T.; KULICKE, W.-M. Formation and Characterization of Chitosan Membranes. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 11, p. 3210–3222, nov. 2006.

COJOCARU, E. et al. Synthesis and Characterization of Electrospun Composite Scaffolds Based on Chitosan-Carboxylated Graphene Oxide with Potential Biomedical Applications. **Materials**, v. 14, n. 10, p. 2535, 13 maio 2021.

COSTA, C. N. et al. Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, n. September 2015, p. 245–250, nov. 2015.

CUI, P. et al. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. **Chemical Communications**, v. 47, n. 45, p. 12370, 2011.

CZECHOWSKA-BISKUP, R. et al. Procedure for determination of the molecular weight of Chitosan by viscometry. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives**, v. 23, p. 45–54, 2018.

DAWIEC-LIŚNIEWSKA, A. et al. Concentration of natural aroma compounds from fruit juice hydrolates by pervaporation in laboratory and semi-technical scale. Part 1. Base study. **Food Chemistry**, v. 258, n. November 2017, p. 63–70, 2018.

DE MORAIS COUTINHO, C. et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. **Food Research International**, v. 42, n. 5–6, p. 536–550, 2009.

DEHGHANZAD, B. et al. Synthesis and characterization of graphene and functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods. **RSC Advances**, v. 6, n. 5, p. 3578–3585, 2016.

DENARI, N. S. M. **Biomateriais binários de quitosana/amido e quitosana/gelatina em L-ácido láctico**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2014.

DHARUPANEEDI, S. P. et al. Functionalized Graphene Sheets Embedded in Chitosan Nanocomposite Membranes for Ethanol and Isopropanol Dehydration via Pervaporation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 37, p. 14474–14484, 17 set. 2014.

DINARARUM, R. R.; PERMANA, D.; ATMAJA, L. Effect of Calcium Carbonate as Filler at the Chitosan/Calcium Carbonate Composite Membrane. **IPTEK Journal of Proceedings Series**, v. 2, n. 1, p. 153–154, 2016.

DING, M.; NI, N. Hydrophobic properties of calcium carbonate nanoparticles/chitosan composite membrane. **Asian Journal of Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 4091–4094, 2012.

DONELLI, I. et al. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1542–1550, set. 2010.

DORTMUND DATA BANK. **Property Estimation**. Disponível em: <<http://www.ddbst.com/prp-estimate.html>>. Acesso em: 28 set. 2021.

DUARTE, J.; SANTOS, V. DOS; ZENI, M. Comportamento Viscosimétrico Da Poliamida 66 Comercial Em Ácido Fórmico Y Ácido Clorídrico. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 17, n. 6, p. 293–303, 2016.

DUDEK, G. et al. Pervaporation with chitosan membranes containing iron oxide nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 8–15, 2014.

DUDEK, G.; TURCZYN, R. New type of alginate/chitosan microparticle membranes for highly efficient pervaporative dehydration of ethanol. **RSC Advances**, v. 8, n. 69, p. 39567–39578, 2018.

ELJADDI, T. et al. Development of new pervaporation composite membranes for desalination: Theoretical and experimental investigations. **Desalination**, v. 507, n. January, p. 115006, jul. 2021.

ENESCU, D. et al. Polydimethylsiloxane modified chitosan. Part III: Preparation and characterization of hybrid membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 268–278, mar. 2009.

FABRIS, S. et al. A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 4, p. 1046–1055, dez. 2010.

FERNANDEZ-SAIZ, P. Chitosan polysaccharide in food packaging applications. In: **Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 571–593.

FIGOLI, A. et al. Bergamot essential oil extraction by pervaporation. **Desalination**, v. 193, n. 1–3, p. 160–165, 2006a.

FIGOLI, A. et al. Enzyme-assisted pervaporative recovery of concentrated bergamot peel oils. **Desalination**, v. 199, n. 1–3, p. 111–112, 2006b.

FIGOLI, A. et al. Pervaporation membranes. In: **Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 19–63.

FIGOLI, A. et al. Potentiality of polymeric membranes in aromatherapy: Application to bergamot essential oil. **Separation and Purification Technology**, 2018.

FINI, M. N.; SOROUSH, S.; MONTAZER-RAHMATI, M. M. Synthesis and optimization of chitosan ceramic-supported membranes in pervaporation ethanol dehydration. **Membranes**, v. 8, n. 4, 2018.

FIORI, A. P. S. D. M. et al. Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 628–635, 30 set. 2014.

FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 40–52, dez. 1964.

FRICK, J. M. et al. Influence of Glutaraldehyde Crosslinking and Alkaline Post-treatment on the Properties of Chitosan-Based Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2748–2757, 15 jul. 2018.

FU, S.-Y. et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933–961, set. 2008.

GANESH, S.; AROCKIADOSS; RAMAPRABHU, S. **Synthesis Of Graphene/Chitosan Nanocomposite Thin Films**. AIP Conference Proceedings. **Anais...**2010. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3504291>>

GAO, R. et al. Paper-like graphene-Ag composite films with enhanced mechanical and electrical properties. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 32, 17 dez. 2013.

GAO, Y.; LIU, L.; ZHANG, Z. Mechanical performance of nano-CaCO₃ filled polystyrene composites. **Acta Mechanica Solida Sinica**, v. 22, n. 6, p. 555–562, dez. 2009.

GAYED, H. M. et al. Surface modification of composite polyamide reverse osmosis membrane by irradiated chitosan and TiO₂ nanoparticles. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 160, p. 32–40, 2019.

GONÇALVES, V. L. et al. Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. **Polímeros**, v. 15, n. 1, p. 6–12, 2006.

GOYAL, P.; SUNDARRAJAN, S.; RAMAKRISHNA, S. A Review on Mixed Matrix Membranes for Solvent Dehydration and Recovery Process. **Membranes**, v. 11, n. 6, p. 441, 11 jun. 2021.

GUATAME-GARCÍA, A. et al. Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 39, n. 6, p. 420–431, 2 nov. 2018.

GUERRERO, P. et al. Crosslinking of chitosan films processed by compression molding. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, n. August 2018, p. 820–826, 2019.

HACK, R. et al. Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 5 mar. 2018.

HAGHIGHI, H. et al. Comprehensive characterization of active chitosan-gelatin blend films enriched with different essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 95, n. April, p. 33–42, 2019.

HAN, D. et al. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 653–658, jan. 2011.

HAN, G. et al. Poly(vinyl alcohol)/Carboxyl Graphene Membranes for Ethanol Dehydration by Pervaporation. **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 3, p. 574–581, 2020.

HU, Q.-L. et al. Preparation of CaCO₃/chitosan three-dimensional composite material via in-situ precipitation. **Chemical Journal of Chinese Universities**, v. 27, n. 3, p. 575–578, 2006.

HUANG, C.-C. et al. Composite proton exchange membranes produced using chitosan and kaolin solvent-free fluid. **Journal of Polymer Engineering**, v. 40, n. 6, p. 495–506, 28 jul. 2020.

HUANG, R. Y. M.; MOON, G. Y.; PAL, R. N-acetylated chitosan membranes for the pervaporation separation of alcohol/toluene mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 176, n. 2, p. 223–231, ago. 2000.

HUANG, R. Y. M.; YEOM, C. K. Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. III. Permeation of acetic acid-water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 58, n. 1, p. 33–47, maio 1991.

HUNG, W.-S. S. et al. Fabrication of hydrothermally reduced graphene oxide/chitosan composite membranes with a lamellar structure on methanol dehydration. **Carbon**, v. 117, p. 112–119, jun. 2017.

INUI, K. et al. Permeation and separation of a benzene/cyclohexane mixture through benzoylchitosan membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 138, n. 1, p. 67–75, jan. 1998.

IRANIZADEH, S. T. et al. Preparation and characterization of thin-film composite reverse osmosis membrane on a novel aminosilane-modified polyvinyl chloride support. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 251–264, mar. 2019.

ISCI, A.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 1, p. 36–42, jul. 2006.

ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. **Gas Separation Membranes**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

JANČZUK, B.; BIALLOPIOTROWICZ, T. Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 127, n. 1, p. 189–204, jan. 1989.

JASPER, J. J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 1, n. 4, p. 841–1010, out. 1972.

JEE, K. Y.; LEE, Y. T. Preparation and characterization of siloxane composite membranes for n-butanol concentration from ABE solution by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 456, p. 1–10, 2014.

JYOTHI, M. S. et al. Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation. **Journal of Environmental Management**, v. 242, n. April, p. 415–429, 2019.

JYOTI, G.; KESHAV, A.; ANANDKUMAR, J. Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction. **Journal of Engineering (United States)**, v. 2015, 2015.

KALAHAL, P. B. et al. Fabrication and physicochemical study of B2SA-grafted poly(Vinyl alcohol)–graphene hybrid membranes for dehydration of bioethanol by pervaporation. **Membranes**, v. 11, n. 2, p. 1–20, 2021.

KANG, C.-H. et al. Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 438, p. 105–111, jul. 2013.

KAPPERT, E. J. et al. Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: A comprehensive dataset. **Journal of Membrane Science**, v. 569, n. May 2018, p. 177–199, jan. 2019.

KAZEMI, M.; JAHANSHAHI, M.; PEYRAVI, M. Chitosan-sodium alginate multilayer membrane developed by Fe0@WO3 nanoparticles: Photocatalytic removal of hexavalent chromium. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, n. April, p. 164–174, out. 2018.

KLINOV, A. V. et al. Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic

membranes HybSi. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. November 2016, p. 321–333, 2017.

KONONOVA, S. V. et al. Pervaporation multilayer membranes based on a polyelectrolyte complex of λ -carrageenan and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. June 2017, p. 86–92, 2018a.

KONONOVA, S. V. et al. Polyelectrolyte complexes of sulfoethyl cellulose–chitosan: effect of the structure on separation properties of multilayer membranes. **Cellulose**, v. 25, n. 12, p. 7239–7259, 2018b.

KONONOVA, S. V. et al. Pervaporation membranes of a simplex type with polyelectrolyte layers of chitosan and sodium hyaluronate. **Carbohydrate Polymers**, v. 209, n. August 2018, p. 10–19, 2019.

KOZBIAL, A. et al. Study on the Surface Energy of Graphene by Contact Angle Measurements. **Langmuir**, v. 30, n. 28, p. 8598–8606, 22 jul. 2014.

KRYSTYJAN, M. et al. Physicochemical, Bacteriostatic, and Biological Properties of Starch/Chitosan Polymer Composites Modified by Graphene Oxide, Designed as New Bionanomaterials. **Polymers**, v. 13, n. 14, p. 2327, 15 jul. 2021.

LALIA, B. S. et al. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77–95, out. 2013.

LANGARI, S.; SALJOUGH, E.; MOUSAVI, S. M. Chitosan/polyvinyl alcohol/amino functionalized multiwalled carbon nanotube pervaporation membranes: Synthesis, characterization, and performance. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 1, p. 84–94, 2018.

LAU, W. J. et al. A recent progress in thin film composite membrane: A review. **Desalination**, v. 287, p. 190–199, fev. 2012.

LAW, K. Y. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 686–688, 2014.

LECAROS, R. L. G. et al. Influence of integrating graphene oxide quantum dots on the fine structure characterization and alcohol dehydration performance of pervaporation composite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 576, n. November 2018, p. 36–47, 2019.

LI, Q. et al. Improved ethanol recovery through mixed-matrix membrane with hydrophobic MAF-6 as filler. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 105–112, 2017.

LI, Y. et al. Bioprocess-inspired synthesis of multilayered chitosan/CaCO₃ composites with nacre-like structures and high mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 9, n. 28, p. 5691–5697, 2021.

LIAN, B. et al. Extraordinary water adsorption characteristics of graphene oxide. **Chemical Science**, v. 9, n. 22, p. 5106–5111, 2018.

LIAO, L. et al. Fabrication and Antibacterial Properties of Cellulose Triacetate/Chitosan Reverse Osmosis Membrane. **Acta Polymerica Sinica**, v. 5, p. 607–616, 2018.

LIN, Y. F. et al. Synthesis of mesoporous SiO₂ xerogel/chitosan mixed-matrix membranes for butanol dehydration. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 297–303, 2018.

LIN, Y. F. et al. A drying-free and one-step process for the preparation of siloxane/CS mixed-matrix membranes with outstanding ethanol dehydration performances. **Separation and Purification Technology**, v. 221, n. March, p. 325–330, 2019.

LIN, Y.-K. K. et al. Biodiesel production by pervaporation-assisted esterification and pre-esterification using graphene oxide/chitosan composite membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 79, p. 23–30, out. 2017.

LIU, B. et al. Preparation of novel ZSM-5 zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 3, p. 2117–2125, 5 nov. 2007.

LIU, G.; JIN, W. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives. **Journal of Membrane Science**, v. 636, n. June, p. 119557, out. 2021.

LIU, X.; WANG, W. Study on the Preparation and Characteristics of Calcium Carbonate/Polyvinylidene Fluoride (CaCO₃/PVDF) Hybrid Membrane. **Advanced Materials Research**, v. 529, p. 594–597, jun. 2012.

LIU, Y. et al. Structure-property of crosslinked chitosan/silica composite films modified by genipin and glutaraldehyde under alkaline conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, n. April, p. 348–357, jul. 2019.

LU, L. et al. Poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membranes for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 1, p. 167–173, 2006.

LUSIANA, R. A. et al. Chitosan-tripoly phosphate (CS-TPP) synthesis through cross-linking process: The effect of concentration towards membrane mechanical characteristic and urea permeation. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 2913–2919, 2017.

MA, J. et al. Mussel-inspired fabrication of structurally stable chitosan/polyacrylonitrile composite membrane for pervaporation dehydration. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, p. 150–159, fev. 2010.

MA, W. et al. Preparation of hybrid membranes by incorporating hydrophilic UiO-66 nanoparticles for high-performance pervaporation dehydration of aprotic solvents. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 3, p. 1–12, 2020.

MALI, M. G.; GOKAVI, G. S. **High performance organic/inorganic hybrid mixed matrix blend membranes of chitosan and hydroxyethyl cellulose for pervaporation separation of ethanol-water mixtures**. Proceedings of the 3rd International Conference on Emerging Technologies: Micro to Nano. **Anais...**Solapur, India: AIP Publishing LLC, 2018.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University Press Inc., 1999.

MARTÍNEZ-MEJÍA, G. et al. Synthesis of new chitosan-glutaraldehyde scaffolds for tissue engineering using Schiff reactions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 579, n. July, p. 123658, out. 2019.

MATET, M. et al. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 241–251, jun. 2013.

MERCK. **IR Spectrum Table & Chart | Sigma-Aldrich**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>>. Acesso em: 22 fev. 2020.

MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**, v. 23, n. 1–4, p. 133–139, ago. 2003.

MOULIK, S. et al. Chitosan-polytetrafluoroethylene composite membranes for separation of methanol and toluene by pervaporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, n. October 2017, p. 28–38, 2018.

MUJIBUROHMAN, M.; MAHDI, K. A.; ELKAMEL, A. Predictive model of pervaporation performance based on physicochemical properties of permeant-membrane material and process conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 381, n. 1–2, p. 1–9, 2011.

MUJTABA, M. et al. Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 889–904, 2019.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

MURAKAMI, F. S. et al. Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 658–662, set. 2007.

NAJAFI, M.; MOUSAVI, S. M.; SALJOUGH, E. Preparation and characterization of poly(Ether block amide)/graphene membrane for recovery of isopropanol from aqueous solution via pervaporation. **Polymer Composites**, v. 39, n. 7, p. 2259–2267, jul. 2018.

NAM, S. Y. Pervaporation separation of methanol/methyl t-butyl ether through chitosan composite membrane modified with surfactants. **Journal of Membrane Science**, v. 157, n. 1, p. 63–71, 1 maio 1999.

NAVEED, M. et al. Chitosan oligosaccharide (COS): An overview. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 827–843, maio 2019.

NEJI, A. B. et al. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-kaolinite nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 84, n. October 2019, p. 106380, abr. 2020.

NOBLE, R. D. Perspectives on mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–2, p. 393–397, ago. 2011.

NOSHIRVANI, N. et al. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 36–45, 2017.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

ONG, Y. K. et al. Recent membrane development for pervaporation processes. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 1–31, 2016.

OTVAGINA, K. et al. Novel Composite Membranes Based on Chitosan Copolymers with Polyacrylonitrile and Polystyrene: Physicochemical Properties and Application for Pervaporation Dehydration of Tetrahydrofuran. **Membranes**, v. 9, n. 3, p. 38, 7 mar. 2019.

OVERINGTON, A. et al. Concentration of dairy flavour compounds using pervaporation. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 835–848, 2008.

PARK, J. et al. Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses. **Energy Storage Materials**, v. 14, n. December 2017, p. 8–21, set. 2018.

PATIL, M. B.; AMINABHAVI, T. M. Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 128–136, 2008.

PAVONI, J. M. F. **Desenvolvimento de filmes densos de quitosana para aplicações como membranas e embalagens**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

PAVONI, J. M. F. et al. Impact of acid type and glutaraldehyde crosslinking in the physicochemical and mechanical properties and biodegradability of chitosan films. **Polymer Bulletin**, n. 0123456789, 2 mar. 2020.

PENG, F. et al. Novel nanocomposite pervaporation membranes composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan-wrapped carbon nanotube. **Journal of Membrane Science**, v. 300, n. 1–2, p. 13–19, 2007.

PEREIRA, C. C. et al. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, v. 274, n. 1–2, p. 1–23, 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th. ed. New York: [s.n.].

PRAJITNO, D. H.; MAULANA, A.; SYARIF, D. G. Effect of Surface Roughness on Contact Angle Measurement of Nanofluid on Surface of Stainless Steel 304 by Sessile Drop Method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 739, n. 1, p. 012029, ago. 2016.

PRIYADARSHI, R. et al. Chitosan film incorporated with citric acid and glycerol as an active packaging material for extension of green chilli shelf life. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, n. April, p. 329–338, 2018.

QORPAK. **Chemical Resistance for Plastics**. Disponível em: <<https://www.qorpak.com/pages/ContainersandClosuresChemPlastics>>. Acesso em: 2 out. 2020.

RAHAT RAHMAN, M. et al. Electrical and Chemical Properties of Graphene over Composite Materials: A Technical Review. **Material Science Research India**, v. 16, n. 2, p. 142–163, 30 ago. 2019.

RAHMANI, S. et al. Investigation on Performance of PDMS-Graphene/PES Hybrid Membrane for Pervaporative Separation of Phenol from Aqueous Streams. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 3, p. 305–315, 2019.

RAO, D. G. Studies on Viscosity-Molecular Weight Relationship of Chitosan Solutions. **Journal of Food Science and Technology (India)**, v. 30, n. 1, p. 66–67, 1993.

REKIK, S. B. et al. Development and characterization of porous membranes based on kaolin/chitosan composite. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 1–9, jul. 2017.

RUDRAPATI, R. Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries. In: **Graphene Production and Application**. [s.l.] IntechOpen, 2020. p. 1–14.

SAHIN, S. **Principles of pervaporation for the recovery of aroma compounds and applications in the food and beverage industries**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2010.

SAMBUDI, N. S.; KIM, M. G.; PARK, S. BIN. The formation of web-like connection among electrospun chitosan/PVA fiber network by the reinforcement of ellipsoidal calcium carbonate. **Materials Science and Engineering: C**, v. 60, p. 518–525, mar. 2016.

SAMPRANPIBOON, P. et al. Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 174, n. 1, p. 55–65, jul. 2000.

SANJARI, A. J.; ASGHARI, M. A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. **ChemBioEng Reviews**, v. 3, n. 3, p. 134–158, jun. 2016.

SARANYA, R. et al. Preparation and Performance Evaluation of Nanokaolinite-Particle-Based Polyacrylonitrile Mixed-Matrix Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 13, p. 4942–4951, 4 abr. 2012.

SAUKANI, M. et al. The Low Concentration of Sodium Hydroxide Influence on The Compressive Strength of Fly Ash/Natural Kaolin-Based Geopolymer. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 515, n. 1, p. 012063, 17 abr. 2019.

SHEN, J. NAN et al. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through mixed matrix membranes of chitosan and Ag⁺/carbon nanotubes. **Journal of Membrane Science**, v. 462, p. 160–169, 2014.

SHENVI, S. S. et al. Preparation and characterization of PPEES/chitosan composite nanofiltration membrane. **Desalination**, v. 315, p. 135–141, 2013.

SHI, J. et al. Chitosan sub-layer binding and bridging for nanofiber-based composite forward osmosis membrane. **Applied Surface Science**, v. 478, n. January, p. 38–48, jun. 2019.

SILVESTRE, W. P. et al. Pervaporation in the separation of essential oil components: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 93, n. May, p. 42–52, 1 nov. 2019.

SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; TESSARO, I. C. Potential of chitosan-based membranes for the separation of essential oil components by target-organophilic pervaporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, n. March, p. 116676, 1 nov. 2020.

SILVESTRO, I. et al. Chitosan–Graphene Oxide Composite Membranes for Solid-Phase Extraction of Pesticides. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 16, p. 8374, 4 ago. 2021.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

SIROUSAZAR, M. et al. Mineral kaolinite clay for preparation of nanocomposite hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S1, p. 2658–2667, 25 jul. 2012.

SMITH, J. M.; VAN NESS, C. H.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. São Paulo: [s.n.].

SMITHA, B. et al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review. **Journal of Membrane Science**, v. 241, n. 1, p. 1–21, 2004.

SOLTANI, S.; EBRAHIMIAN-HOSSEINABADI, M.; ZARGAR KHARAZI, A. Chitosan/graphene and poly(D, L-lactic-co-glycolic acid)/graphene nano-composites for nerve tissue engineering. **Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 13, n. 6, p. 684–690, 17 dez. 2016.

SONG, R.; ZHONG, Z.; LIN, L. Evaluation of chitosan quaternary ammonium salt-modified resin denture base material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 102–110, abr. 2016.

SOUZA, B. C. DE et al. Validated High-Performance Liquid Chromatographic (HPLC) Method for the Simultaneous Quantification of 2,3-Butanediol, Glycerol, Acetoin, Ethanol, and Phosphate in Microbial Cultivations. **Analytical Letters**, p. 1–16, 11 jan. 2021.

SPOONER, E. **What is Surface Energy?** Disponível em: <www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy#Fowkes-model>. Acesso em: 19 set. 2020.

STRUSZCZYK, M. H. Chitin and chitosan: Part III. Some aspects of biodegradation and bioactivity. **Polimery/Polymers**, v. 47, n. 9, p. 619–629, 2002a.

STRUSZCZYK, M. H. Chitin and chitosan Part II. Applications of chitosan. **Polimery/Polymers**, v. 47, n. 6, p. 396–403, 2002b.

SUN, A.; SHENG, Q.; ZHENG, J. A Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Direct Electrochemistry of Hemoglobin in Palladium Nanoparticles/Graphene–Chitosan Nanocomposite Film. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 166, n. 3, p. 764–773, 3 fev. 2012.

SUN, H. et al. Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 17, p. 5367–5374, 2008.

SUNITHA, K.; SATYANARAYANA, S. V.; SRIDHAR, S. Phosphorylated chitosan membranes for the separation of ethanol–water mixtures by pervaporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1569–1574, jan. 2012.

TEIXEIRA, M. A. et al. Evaluation of group-contribution methods to predict VLE and odor intensity of fragrances. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 15, p. 9390–9402, 2011.

TERRAZA, C. A. et al. Preparation of CuONPs@PVDF/Non-Woven Polyester Composite Membrane: Structural Influence of Nanoparticle Addition. **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 862, 3 ago. 2018.

TRENTINI, A. et al. Análise de membranas de poliuretano com carbonato de cálcio nanométrico e pó de ostra na separação de gases. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 195–200, 2020.

TRIFUNOVIĆ, O.; TRÄGÅRDH, G. The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 259, n. 1–2, p. 122–134, ago. 2005.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217–2262, mar. 2006.

UNLU, D.; HILMIOGLU, N. D. Pervaporation catalytic membrane reactor application over functional chitosan membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 559, n. January, p. 138–147, 2018.

URKIAGA, A.; BOLAÑO, N.; DE LAS FUENTES, L. Removal of micropollutants in aqueous streams by organophilic pervaporation. **Desalination**, v. 149, n. 1–3, p. 55–60, set. 2002.

VAN DER BRUGGEN, B.; LUIS, P. **Pervaporation**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2014.

VANE, L. M. Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 94, n. 2, p. 343–365, 2019.

VATANPOUR, V. et al. Polysaccharides in fabrication of membranes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 281, n. December 2021, p. 119041, abr. 2022.

VINU, M. et al. Effects of structural crystallinity and defects in microporous Al-MOF filled chitosan mixed matrix membranes for pervaporation of water/ethanol mixtures. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 83, p. 143–151, 2018.

VINU, M. et al. Microporous 3D aluminum MOF doped into chitosan-based mixed matrix membranes for ethanol/water separation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 66, n. 9, p. 1165–1171, 8 set. 2019.

WANG, S. et al. Non-woven PET fabric reinforced and enhanced the performance of ultrafiltration membranes composed of PVDF blended with PVDF-g-PEGMA for industrial applications. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 1072–1079, mar. 2018.

WANG, X.-P. et al. A novel composite chitosan membrane for the separation of alcohol-water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 119, n. 2, p. 191–198, out. 1996.

WONG, D. W. S. et al. Chitosan-lipid films: microstructure and surface energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 540–544, 1 abr. 1992.

WRONSKA, N. et al. Chitosan-Functionalized Graphene Nanocomposite Films: Interfacial Interplay and Biological Activity. **Materials**, v. 13, n. 4, p. 998, 23 fev. 2020.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2nd. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.

ZAITSAU, D. H.; VEREVKIN, S. P.; SAZONOVA, A. Y. Vapor pressures and vaporization enthalpies of 5-nonanone, linalool and 6-methyl-5-hepten-2-one. Data evaluation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 386, p. 140–148, jan. 2015.

ZHANG, W. et al. Improving the pervaporation performance of the glutaraldehyde crosslinked chitosan membrane by simultaneously changing its surface and bulk structure. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, p. 213–223, fev. 2010.

ZHANG, X. et al. Multilayer assembled CS-PSS/ceramic hollow fiber membranes for pervaporation dehydration. **Separation and Purification Technology**, v. 203, n. January, p. 84–92, 2018.

ZHAO, J. et al. Enhanced pervaporation dehydration performance of ultrathin hybrid membrane by incorporating bioinspired multifunctional modifier and TiCl₄ into chitosan. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 395–404, nov. 2013.

ZHEN, Z.; ZHU, H. Structure and Properties of Graphene. In: **Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–12.

ZHOU, H. et al. Fabrication of high silicalite-1 content filled PDMS thin composite pervaporation membrane for the separation of ethanol from aqueous solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. October 2016, p. 1–11, 2017.

ZIELIŃSKA, K.; KUJAWSKI, W.; CHOSTENKO, A. G. Chitosan hydrogel membranes for pervaporative dehydration of alcohols. **Separation and Purification Technology**, v. 83, n. 1, p. 114–120, nov. 2011.

ABDOLMOHAMMADI, S. et al. Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone/Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 4, p. 4508–4522, 10 abr. 2012.

ACOSTA, S. et al. Antifungal films based on starch-gelatin blend, containing essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 233–240, 2016.

AHANI, M.; KHATIBZADEH, M.; MOHSENI, M. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/hyperbranched polymer nanocomposites by melt blending. **Nanocomposites**, v. 2, n. 1, p. 29–36, 2 jan. 2016.

ALAVI, S. E. et al. Non-isothermal pyrolysis of used lubricating oil and the catalytic effect of carbon-based nanomaterials on the process performance. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 2, p. 1025–1036, 28 jan. 2020.

AL-NAAMANI, L.; DOBRETSOV, S.; DUTTA, J. Chitosan-zinc oxide nanoparticle composite coating for active food packaging applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 38, p. 231–237, dez. 2016.

ALTAF, F. et al. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application. **European Polymer Journal**, v. 110, n. July 2018, p. 155–167, 2019.

AROIJALIAN, A.; RAISI, A. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 303, n. 1–2, p. 154–161, 2007.

ASTM. ASTM D7490-13 - Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements. **ASTM International**, p. 1–5, 2013.

ASTM. ASTM D882-18 - Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting **ASTM International**, 2018.

AUERBACH, M. H. A Novel Membrane Process for Folding Essential Oils. In: **Flavor Technology**. [s.l.: s.n.]. p. 127–138.

BACH, C.; DAUCHY, X.; ETIENNE, S. Characterization of poly(ethylene terephthalate) used in commercial bottled water. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 5, p. 012005, 1 set. 2009.

BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G. G.; HUANG, Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, p. 346–352, fev. 2010.

BAUDOT, A.; SOUCHON, I.; MARIN, M. Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds. **Journal of Membrane Science**, 1999.

BELGADA, A. et al. Optimization of phosphate/kaolinite microfiltration membrane using Box-Behnken design for treatment of industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021.

BEPPU, M. M. et al. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1–2, p. 126–130, 2007.

BHAT, S. D.; AMINABHAVI, T. M. Pervaporation separation using sodium alginate and its modified membranes - A review. **Separation and Purification Reviews**, v. 36, n. 3, p. 203–229, 2007.

ÇALI, A.; ŞAHİN, A.; AR, İ. Incorporating sepiolite and kaolinite to improve the performance of SPEEK composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 4, p. 892–904, 22 abr. 2020.

CASADO-COTERILLO, C. et al. Synthesis and Characterization of ETS-10/Chitosan Nanocomposite Membranes for Pervaporation. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 12, p. 1903–1909, 13 ago. 2014.

CASANOVA, F.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Preliminary studies of rosmarinic acid microencapsulation with chitosan and modified chitosan for topical delivery. **Powder Technology**, v. 297, p. 44–49, 2016.

CASARIEGO, A. et al. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1895–1902, out. 2009.

CASTRO-MUÑOZ, R. Pervaporation: The emerging technique for extracting aroma compounds from food systems. **Journal of Food Engineering**, v. 253, n. September 2018, p. 27–39, 2019.

CHAPMAN, P. D. et al. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 318, n. 1–2, p. 5–37, 2008.

CHEN, Y. et al. Bio-inspired layered nanolignocellulose/graphene-oxide composite with high mechanical strength due to borate cross-linking. **Industrial Crops and Products**, v. 118, n. September 2017, p. 65–72, ago. 2018.

CHENG, P. I. et al. High permselectivity of networked PVA/GA/CS-Ag⁺-membrane for dehydration of Isopropanol. **Journal of Membrane Science**, v. 564, n. 43, p. 926–934, 2018.

CHENG, X. et al. Hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal of Membrane Science**, v. 541, n. May, p. 329–346, 2017.

CHRZANOWSKA, E. et al. Development and characterization of polyamide- supported chitosan nanocomposite membranes for hydrophilic pervaporation. **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 1–21, 2018.

CLASEN, C.; WILHELMS, T.; KULICKE, W.-M. Formation and Characterization of Chitosan Membranes. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 11, p. 3210–3222, nov. 2006.

COJOCARU, E. et al. Synthesis and Characterization of Electrospun Composite Scaffolds Based on Chitosan-Carboxylated Graphene Oxide with Potential Biomedical Applications. **Materials**, v. 14, n. 10, p. 2535, 13 maio 2021.

COSTA, C. N. et al. Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, n. September 2015, p. 245–250, nov. 2015.

CUI, P. et al. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. **Chemical Communications**, v. 47, n. 45, p. 12370, 2011.

CZECHOWSKA-BISKUP, R. et al. Procedure for determination of the molecular weight of Chitosan by viscometry. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives**, v. 23, p. 45–54, 2018.

DAWIEC-LIŚNIEWSKA, A. et al. Concentration of natural aroma compounds from fruit juice hydrolates by pervaporation in laboratory and semi-technical scale. Part 1. Base study. **Food Chemistry**, v. 258, n. November 2017, p. 63–70, 2018.

DE MORAIS COUTINHO, C. et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. **Food Research International**, v. 42, n. 5–6, p. 536–550, 2009.

DEHGHANZAD, B. et al. Synthesis and characterization of graphene and functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods. **RSC Advances**, v. 6, n. 5, p. 3578–3585, 2016.

DENARI, N. S. M. **Biomateriais binários de quitosana/amido e quitosana/gelatina em L-ácido láctico**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2014.

DHARUPANEEDI, S. P. et al. Functionalized Graphene Sheets Embedded in Chitosan Nanocomposite Membranes for Ethanol and Isopropanol Dehydration via Pervaporation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 37, p. 14474–14484, 17 set. 2014.

DINARARUM, R. R.; PERMANA, D.; ATMAJA, L. Effect of Calcium Carbonate as Filler at the Chitosan/Calcium Carbonate Composite Membrane. **IPTEK Journal of Proceedings Series**, v. 2, n. 1, p. 153–154, 2016.

DING, M.; NI, N. Hydrophobic properties of calcium carbonate nanoparticles/chitosan composite membrane. **Asian Journal of Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 4091–4094, 2012.

DONELLI, I. et al. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1542–1550, set. 2010.

DORTMUND DATA BANK. **Property Estimation**. Disponível em: <<http://www.ddbst.com/prp-estimate.html>>. Acesso em: 28 set. 2021.

DUARTE, J.; SANTOS, V. DOS; ZENI, M. Comportamento Viscosimétrico Da Poliamida 66 Comercial Em Ácido Fórmico Y Ácido Clorídrico. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 17, n. 6, p. 293–303, 2016.

DUDEK, G. et al. Pervaporation with chitosan membranes containing iron oxide nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 8–15, 2014.

DUDEK, G.; TURCZYN, R. New type of alginate/chitosan microparticle membranes for highly efficient pervaporative dehydration of ethanol. **RSC Advances**, v. 8, n. 69, p. 39567–39578, 2018.

ELJADDI, T. et al. Development of new pervaporation composite membranes for desalination: Theoretical and experimental investigations. **Desalination**, v. 507, n. January, p. 115006, jul. 2021.

ENESCU, D. et al. Polydimethylsiloxane modified chitosan. Part III: Preparation and characterization of hybrid membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 268–278, mar. 2009.

FABRIS, S. et al. A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 4, p. 1046–1055, dez. 2010.

FERNANDEZ-SAIZ, P. Chitosan polysaccharide in food packaging applications. In: **Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 571–593.

FIGOLI, A. et al. Bergamot essential oil extraction by pervaporation. **Desalination**, v. 193, n. 1–3, p. 160–165, 2006a.

FIGOLI, A. et al. Enzyme-assisted pervaporative recovery of concentrated bergamot peel oils. **Desalination**, v. 199, n. 1–3, p. 111–112, 2006b.

FIGOLI, A. et al. Pervaporation membranes. In: **Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 19–63.

FIGOLI, A. et al. Potentiality of polymeric membranes in aromatherapy: Application to bergamot essential oil. **Separation and Purification Technology**, 2018.

FINI, M. N.; SOROUSH, S.; MONTAZER-RAHMATI, M. M. Synthesis and optimization of chitosan ceramic-supported membranes in pervaporation ethanol dehydration. **Membranes**, v. 8, n. 4, 2018.

FIORI, A. P. S. D. M. et al. Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 628–635, 30 set. 2014.

FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 40–52, dez. 1964.

FRICK, J. M. et al. Influence of Glutaraldehyde Crosslinking and Alkaline Post-treatment on the Properties of Chitosan-Based Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2748–2757, 15 jul. 2018.

FU, S.-Y. et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933–961, set. 2008.

GANESH, S.; AROCKIADOSS; RAMAPRABHU, S. **Synthesis Of Graphene/Chitosan Nanocomposite Thin Films**. AIP Conference Proceedings. **Anais...**2010. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3504291>>

GAO, R. et al. Paper-like graphene-Ag composite films with enhanced mechanical and electrical properties. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 32, 17 dez. 2013.

GAO, Y.; LIU, L.; ZHANG, Z. Mechanical performance of nano-CaCO₃ filled polystyrene composites. **Acta Mechanica Solida Sinica**, v. 22, n. 6, p. 555–562, dez. 2009.

GAYED, H. M. et al. Surface modification of composite polyamide reverse osmosis membrane by irradiated chitosan and TiO₂ nanoparticles. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 160, p. 32–40, 2019.

GONÇALVES, V. L. et al. Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. **Polímeros**, v. 15, n. 1, p. 6–12, 2006.

GOYAL, P.; SUNDARRAJAN, S.; RAMAKRISHNA, S. A Review on Mixed Matrix Membranes for Solvent Dehydration and Recovery Process. **Membranes**, v. 11, n. 6, p. 441, 11 jun. 2021.

GUATAME-GARCÍA, A. et al. Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 39, n. 6, p. 420–431, 2 nov. 2018.

GUERRERO, P. et al. Crosslinking of chitosan films processed by compression molding. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, n. August 2018, p. 820–826, 2019.

HACK, R. et al. Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 5 mar. 2018.

HAGHIGHI, H. et al. Comprehensive characterization of active chitosan-gelatin blend films enriched with different essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 95, n. April, p. 33–42, 2019.

HAN, D. et al. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 653–658, jan. 2011.

HAN, G. et al. Poly(vinyl alcohol)/Carboxyl Graphene Membranes for Ethanol Dehydration by Pervaporation. **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 3, p. 574–581, 2020.

HU, Q.-L. et al. Preparation of CaCO₃/chitosan three-dimensional composite material via in-situ precipitation. **Chemical Journal of Chinese Universities**, v. 27, n. 3, p. 575–578, 2006.

HUANG, C.-C. et al. Composite proton exchange membranes produced using chitosan and kaolin solvent-free fluid. **Journal of Polymer Engineering**, v. 40, n. 6, p. 495–506, 28 jul. 2020.

HUANG, R. Y. M.; MOON, G. Y.; PAL, R. N-acetylated chitosan membranes for the pervaporation separation of alcohol/toluene mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 176, n. 2, p. 223–231, ago. 2000.

HUANG, R. Y. M.; YEOM, C. K. Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. III. Permeation of acetic acid-water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 58, n. 1, p. 33–47, maio 1991.

HUNG, W.-S. S. et al. Fabrication of hydrothermally reduced graphene oxide/chitosan composite membranes with a lamellar structure on methanol dehydration. **Carbon**, v. 117, p. 112–119, jun. 2017.

INUI, K. et al. Permeation and separation of a benzene/cyclohexane mixture through benzoylchitosan membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 138, n. 1, p. 67–75, jan. 1998.

IRANIZADEH, S. T. et al. Preparation and characterization of thin-film composite reverse osmosis membrane on a novel aminosilane-modified polyvinyl chloride support. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 251–264, mar. 2019.

ISCI, A.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 1, p. 36–42, jul. 2006.

ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. **Gas Separation Membranes**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

JANČZUK, B.; BIAŁLOPIOTROWICZ, T. Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 127, n. 1, p. 189–204, jan. 1989.

JASPER, J. J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 1, n. 4, p. 841–1010, out. 1972.

JEE, K. Y.; LEE, Y. T. Preparation and characterization of siloxane composite membranes for n-butanol concentration from ABE solution by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 456, p. 1–10, 2014.

JYOTHI, M. S. et al. Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation. **Journal of Environmental Management**, v. 242, n. April, p. 415–429, 2019.

JYOTI, G.; KESHAV, A.; ANANDKUMAR, J. Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction. **Journal of Engineering (United States)**, v. 2015, 2015.

KALAHAL, P. B. et al. Fabrication and physicochemical study of B2SA-grafted poly(Vinyl alcohol)–graphene hybrid membranes for dehydration of bioethanol by pervaporation. **Membranes**, v. 11, n. 2, p. 1–20, 2021.

KANG, C.-H. et al. Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 438, p. 105–111, jul. 2013.

KAPPERT, E. J. et al. Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: A comprehensive dataset. **Journal of Membrane Science**, v. 569, n. May 2018, p. 177–199, jan. 2019.

KAZEMI, M.; JAHANSHAHI, M.; PEYRAVI, M. Chitosan-sodium alginate multilayer membrane developed by Fe₀@WO₃ nanoparticles: Photocatalytic removal of hexavalent chromium. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, n. April, p. 164–174, out. 2018.

KLINOV, A. V. et al. Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic membranes HybSi. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. November 2016, p. 321–333, 2017.

KONONOVA, S. V. et al. Pervaporation multilayer membranes based on a polyelectrolyte complex of λ -carrageenan and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. June 2017, p. 86–92, 2018a.

KONONOVA, S. V. et al. Polyelectrolyte complexes of sulfoethyl cellulose–chitosan: effect of the structure on separation properties of multilayer membranes. **Cellulose**, v. 25, n. 12, p. 7239–7259, 2018b.

KONONOVA, S. V. et al. Pervaporation membranes of a simplex type with polyelectrolyte layers of chitosan and sodium hyaluronate. **Carbohydrate Polymers**, v. 209, n. August 2018, p. 10–19, 2019.

KOZBIAL, A. et al. Study on the Surface Energy of Graphene by Contact Angle Measurements. **Langmuir**, v. 30, n. 28, p. 8598–8606, 22 jul. 2014.

KRYSTYJAN, M. et al. Physicochemical, Bacteriostatic, and Biological Properties of Starch/Chitosan Polymer Composites Modified by Graphene Oxide, Designed as New Bionanomaterials. **Polymers**, v. 13, n. 14, p. 2327, 15 jul. 2021.

LALIA, B. S. et al. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77–95, out. 2013.

LANGARI, S.; SALJOUGH, E.; MOUSAVI, S. M. Chitosan/polyvinyl alcohol/amino functionalized multiwalled carbon nanotube pervaporation membranes: Synthesis, characterization, and performance. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 1, p. 84–94, 2018.

LAU, W. J. et al. A recent progress in thin film composite membrane: A review. **Desalination**, v. 287, p. 190–199, fev. 2012.

LAW, K. Y. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 686–688, 2014.

LECAROS, R. L. G. et al. Influence of integrating graphene oxide quantum dots on the fine structure characterization and alcohol dehydration performance of pervaporation composite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 576, n. November 2018, p. 36–47, 2019.

LI, Q. et al. Improved ethanol recovery through mixed-matrix membrane with hydrophobic MAF-6 as filler. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 105–112, 2017.

LI, Y. et al. Bioprocess-inspired synthesis of multilayered chitosan/CaCO₃ composites with nacre-like structures and high mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 9, n. 28, p. 5691–5697, 2021.

LIAN, B. et al. Extraordinary water adsorption characteristics of graphene oxide. **Chemical Science**, v. 9, n. 22, p. 5106–5111, 2018.

LIAO, L. et al. Fabrication and Antibacterial Properties of Cellulose Triacetate/Chitosan Reverse Osmosis Membrane. **Acta Polymerica Sinica**, v. 5, p. 607–616, 2018.

LIN, Y. F. et al. Synthesis of mesoporous SiO₂ xerogel/chitosan mixed-matrix membranes for butanol dehydration. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 297–303, 2018.

LIN, Y. F. et al. A drying-free and one-step process for the preparation of siloxane/CS mixed-matrix membranes with outstanding ethanol dehydration performances. **Separation and Purification Technology**, v. 221, n. March, p. 325–330, 2019.

LIN, Y.-K. K. et al. Biodiesel production by pervaporation-assisted esterification and pre-esterification using graphene oxide/chitosan composite membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 79, p. 23–30, out. 2017.

LIU, B. et al. Preparation of novel ZSM-5 zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 3, p. 2117–2125, 5 nov. 2007.

LIU, G.; JIN, W. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives. **Journal of Membrane Science**, v. 636, n. June, p. 119557, out. 2021.

LIU, X.; WANG, W. Study on the Preparation and Characteristics of Calcium Carbonate/Polyvinylidene Fluoride (CaCO₃/PVDF) Hybrid Membrane. **Advanced Materials Research**, v. 529, p. 594–597, jun. 2012.

LIU, Y. et al. Structure-property of crosslinked chitosan/silica composite films modified by genipin and glutaraldehyde under alkaline conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, n. April, p. 348–357, jul. 2019.

LU, L. et al. Poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membranes for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 1, p. 167–173, 2006.

LUSIANA, R. A. et al. Chitosan-tripoly phosphate (CS-TPP) synthesis through cross-linking process: The effect of concentration towards membrane mechanical characteristic and urea permeation. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 2913–2919, 2017.

MA, J. et al. Mussel-inspired fabrication of structurally stable chitosan/polyacrylonitrile composite membrane for pervaporation dehydration. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, p. 150–159, fev. 2010.

MA, W. et al. Preparation of hybrid membranes by incorporating hydrophilic UiO-66 nanoparticles for high-performance pervaporation dehydration of aprotic solvents. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 3, p. 1–12, 2020.

MALI, M. G.; GOKAVI, G. S. **High performance organic/inorganic hybrid mixed matrix blend membranes of chitosan and hydroxyethyl cellulose for pervaporation**

separation of ethanol-water mixtures. Proceedings of the 3rd International Conference on Emerging Technologies: Micro to Nano. **Anais...**Solapur, India: AIP Publishing LLC, 2018. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/toc/apc/1989/1?expanded=1989>>

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook.** New York: Oxford University Press Inc., 1999.

MARTÍNEZ-MEJÍA, G. et al. Synthesis of new chitosan-glutaraldehyde scaffolds for tissue engineering using Schiff reactions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 579, n. July, p. 123658, out. 2019.

MATET, M. et al. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 241–251, jun. 2013.

MERCK. **IR Spectrum Table & Chart | Sigma-Aldrich.** Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>>. Acesso em: 22 fev. 2020.

MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**, v. 23, n. 1–4, p. 133–139, ago. 2003.

MOULIK, S. et al. Chitosan-polytetrafluoroethylene composite membranes for separation of methanol and toluene by pervaporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, n. October 2017, p. 28–38, 2018.

MUJIBUROHMAN, M.; MAHDI, K. A.; ELKAMEL, A. Predictive model of pervaporation performance based on physicochemical properties of permeant-membrane material and process conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 381, n. 1–2, p. 1–9, 2011.

MUJTABA, M. et al. Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 889–904, 2019.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

MURAKAMI, F. S. et al. Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 658–662, set. 2007.

NAJAFI, M.; MOUSAVI, S. M.; SALJOUGH, E. Preparation and characterization of poly(Ether block amide)/graphene membrane for recovery of isopropanol from aqueous solution via pervaporation. **Polymer Composites**, v. 39, n. 7, p. 2259–2267, jul. 2018.

NAM, S. Y. Pervaporation separation of methanol/methyl t-butyl ether through chitosan composite membrane modified with surfactants. **Journal of Membrane Science**, v. 157, n. 1, p. 63–71, 1 maio 1999.

NAVEED, M. et al. Chitosan oligosaccharide (COS): An overview. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 827–843, maio 2019.

NEJI, A. B. et al. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-kaolinite nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 84, n. October 2019, p. 106380, abr. 2020.

NOBLE, R. D. Perspectives on mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–2, p. 393–397, ago. 2011.

NOSHIRVANI, N. et al. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 36–45, 2017.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

ONG, Y. K. et al. Recent membrane development for pervaporation processes. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 1–31, 2016.

OTVAGINA, K. et al. Novel Composite Membranes Based on Chitosan Copolymers with Polyacrylonitrile and Polystyrene: Physicochemical Properties and Application for Pervaporation Dehydration of Tetrahydrofuran. **Membranes**, v. 9, n. 3, p. 38, 7 mar. 2019.

OVERINGTON, A. et al. Concentration of dairy flavour compounds using pervaporation. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 835–848, 2008.

PARK, J. et al. Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses. **Energy Storage Materials**, v. 14, n. December 2017, p. 8–21, set. 2018.

PATIL, M. B.; AMINABHAVI, T. M. Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 128–136, 2008.

PAVONI, J. M. F. **Desenvolvimento de filmes densos de quitosana para aplicações como membranas e embalagens**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

PAVONI, J. M. F. et al. Impact of acid type and glutaraldehyde crosslinking in the physicochemical and mechanical properties and biodegradability of chitosan films. **Polymer Bulletin**, n. 0123456789, 2 mar. 2020.

PENG, F. et al. Novel nanocomposite pervaporation membranes composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan-wrapped carbon nanotube. **Journal of Membrane Science**, v. 300, n. 1–2, p. 13–19, 2007.

PEREIRA, C. C. et al. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, v. 274, n. 1–2, p. 1–23, 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th. ed. New York: [s.n.].

PRAJITNO, D. H.; MAULANA, A.; SYARIF, D. G. Effect of Surface Roughness on Contact Angle Measurement of Nanofluid on Surface of Stainless Steel 304 by Sessile Drop Method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 739, n. 1, p. 012029, ago. 2016.

PRIYADARSHI, R. et al. Chitosan film incorporated with citric acid and glycerol as an active packaging material for extension of green chilli shelf life. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, n. April, p. 329–338, 2018.

QORPAK. **Chemical Resistance for Plastics**. Disponível em: <<https://www.qorpak.com/pages/ContainersandClosuresChemPlastics>>. Acesso em: 2 out. 2020.

RAHAT RAHMAN, M. et al. Electrical and Chemical Properties of Graphene over Composite Materials: A Technical Review. **Material Science Research India**, v. 16, n. 2, p. 142–163, 30 ago. 2019.

RAHMANI, S. et al. Investigation on Performance of PDMS-Graphene/PES Hybrid Membrane for Pervaporative Separation of Phenol from Aqueous Streams. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 3, p. 305–315, 2019.

RAO, D. G. Studies on Viscosity-Molecular Weight Relationship of Chitosan Solutions. **Journal of Food Science and Technology (India)**, v. 30, n. 1, p. 66–67, 1993.

REKIK, S. B. et al. Development and characterization of porous membranes based on kaolin/chitosan composite. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 1–9, jul. 2017.

RUDRAPATI, R. Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries. In: **Graphene Production and Application**. [s.l.] IntechOpen, 2020. p. 1–14.

SAHIN, S. **Principles of pervaporation for the recovery of aroma compounds and applications in the food and beverage industries**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2010.

SAMBUDI, N. S.; KIM, M. G.; PARK, S. BIN. The formation of web-like connection among electrospun chitosan/PVA fiber network by the reinforcement of ellipsoidal calcium carbonate. **Materials Science and Engineering: C**, v. 60, p. 518–525, mar. 2016.

SAMPRANPIBOON, P. et al. Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 174, n. 1, p. 55–65, jul. 2000.

SANJARI, A. J.; ASGHARI, M. A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. **ChemBioEng Reviews**, v. 3, n. 3, p. 134–158, jun. 2016.

SARANYA, R. et al. Preparation and Performance Evaluation of Nanokaolinite-Particle-Based Polyacrylonitrile Mixed-Matrix Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 13, p. 4942–4951, 4 abr. 2012.

SAUKANI, M. et al. The Low Concentration of Sodium Hydroxide Influence on The Compressive Strength of Fly Ash/Natural Kaolin-Based Geopolymer. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 515, n. 1, p. 012063, 17 abr. 2019.

SHEN, J. NAN et al. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through mixed matrix membranes of chitosan and Ag⁺/carbon nanotubes. **Journal of Membrane Science**, v. 462, p. 160–169, 2014.

SHENVI, S. S. et al. Preparation and characterization of PPEES/chitosan composite nanofiltration membrane. **Desalination**, v. 315, p. 135–141, 2013.

SHI, J. et al. Chitosan sub-layer binding and bridging for nanofiber-based composite forward osmosis membrane. **Applied Surface Science**, v. 478, n. January, p. 38–48, jun. 2019.

SILVESTRE, W. P. et al. Pervaporation in the separation of essential oil components: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 93, n. May, p. 42–52, 1 nov. 2019.

SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; TESSARO, I. C. Potential of chitosan-based membranes for the separation of essential oil components by target-organophilic pervaporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, n. March, p. 116676, 1 nov. 2020.

SILVESTRO, I. et al. Chitosan–Graphene Oxide Composite Membranes for Solid-Phase Extraction of Pesticides. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 16, p. 8374, 4 ago. 2021.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

SIROUSAZAR, M. et al. Mineral kaolinite clay for preparation of nanocomposite hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S1, p. 2658–2667, 25 jul. 2012.

SMITH, J. M.; VAN NESS, C. H.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. São Paulo: [s.n.].

SMITHA, B. et al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review. **Journal of Membrane Science**, v. 241, n. 1, p. 1–21, 2004.

SOLTANI, S.; EBRAHIMIAN-HOSSEINABADI, M.; ZARGAR KHARAZI, A. Chitosan/graphene and poly(D, L-lactic-co-glycolic acid)/graphene nano-composites for nerve tissue engineering. **Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 13, n. 6, p. 684–690, 17 dez. 2016.

SONG, R.; ZHONG, Z.; LIN, L. Evaluation of chitosan quaternary ammonium salt-modified resin denture base material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 102–110, abr. 2016.

SOUZA, B. C. DE et al. Validated High-Performance Liquid Chromatographic (HPLC) Method for the Simultaneous Quantification of 2,3-Butanediol, Glycerol, Acetoin, Ethanol, and Phosphate in Microbial Cultivations. **Analytical Letters**, p. 1–16, 11 jan. 2021.

SPOONER, E. **What is Surface Energy?** Disponível em: <www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy#Fowkes-model>. Acesso em: 19 set. 2020.

STRUSZCZYK, M. H. Chitin and chitosan: Part III. Some aspects of biodegradation and bioactivity. **Polimery/Polymers**, v. 47, n. 9, p. 619–629, 2002a.

STRUSZCZYK, M. H. Chitin and chitosan Part II. Applications of chitosan. **Polimery/Polymers**, v. 47, n. 6, p. 396–403, 2002b.

SUN, A.; SHENG, Q.; ZHENG, J. A Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Direct Electrochemistry of Hemoglobin in Palladium Nanoparticles/Graphene–Chitosan Nanocomposite Film. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 166, n. 3, p. 764–773, 3 fev. 2012.

SUN, H. et al. Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 17, p. 5367–5374, 2008.

SUNITHA, K.; SATYANARAYANA, S. V.; SRIDHAR, S. Phosphorylated chitosan membranes for the separation of ethanol–water mixtures by pervaporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1569–1574, jan. 2012.

TEIXEIRA, M. A. et al. Evaluation of group-contribution methods to predict VLE and odor intensity of fragrances. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 15, p. 9390–9402, 2011.

TERRAZA, C. A. et al. Preparation of CuONPs@PVDF/Non-Woven Polyester Composite Membrane: Structural Influence of Nanoparticle Addition. **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 862, 3 ago. 2018.

TRENTINI, A. et al. Análise de membranas de poliuretano com carbonato de cálcio nanométrico e pó de ostra na separação de gases. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 195–200, 2020.

TRIFUNOVIĆ, O.; TRÄGÅRDH, G. The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 259, n. 1–2, p. 122–134, ago. 2005.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217–2262, mar. 2006.

UNLU, D.; HILMIOGLU, N. D. Pervaporation catalytic membrane reactor application over functional chitosan membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 559, n. January, p. 138–147, 2018.

URKIAGA, A.; BOLAÑO, N.; DE LAS FUENTES, L. Removal of micropollutants in aqueous streams by organophilic pervaporation. **Desalination**, v. 149, n. 1–3, p. 55–60, set. 2002.

VAN DER BRUGGEN, B.; LUIS, P. **Pervaporation**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2014.

VANE, L. M. Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 94, n. 2, p. 343–365, 2019.

VATANPOUR, V. et al. Polysaccharides in fabrication of membranes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 281, n. December 2021, p. 119041, abr. 2022.

VINU, M. et al. Effects of structural crystallinity and defects in microporous Al-MOF filled chitosan mixed matrix membranes for pervaporation of water/ethanol mixtures. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 83, p. 143–151, 2018.

VINU, M. et al. Microporous 3D aluminum MOF doped into chitosan-based mixed matrix membranes for ethanol/water separation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 66, n. 9, p. 1165–1171, 8 set. 2019.

WANG, S. et al. Non-woven PET fabric reinforced and enhanced the performance of ultrafiltration membranes composed of PVDF blended with PVDF-g-PEGMA for industrial applications. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 1072–1079, mar. 2018.

WANG, X.-P. et al. A novel composite chitosan membrane for the separation of alcohol-water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 119, n. 2, p. 191–198, out. 1996.

WONG, D. W. S. et al. Chitosan-lipid films: microstructure and surface energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 540–544, 1 abr. 1992.

WRONSKA, N. et al. Chitosan-Functionalized Graphene Nanocomposite Films: Interfacial Interplay and Biological Activity. **Materials**, v. 13, n. 4, p. 998, 23 fev. 2020.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2nd. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.

ZAITSAU, D. H.; VEREVKIN, S. P.; SAZONOVA, A. Y. Vapor pressures and vaporization enthalpies of 5-nonanone, linalool and 6-methyl-5-hepten-2-one. Data evaluation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 386, p. 140–148, jan. 2015.

ZHANG, W. et al. Improving the pervaporation performance of the glutaraldehyde crosslinked chitosan membrane by simultaneously changing its surface and bulk structure. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, p. 213–223, fev. 2010.

ZHANG, X. et al. Multilayer assembled CS-PSS/ceramic hollow fiber membranes for pervaporation dehydration. **Separation and Purification Technology**, v. 203, n. January, p. 84–92, 2018.

ZHAO, J. et al. Enhanced pervaporation dehydration performance of ultrathin hybrid membrane by incorporating bioinspired multifunctional modifier and $TiCl_4$ into chitosan. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 395–404, nov. 2013.

ZHEN, Z.; ZHU, H. Structure and Properties of Graphene. In: **Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–12.

ZHOU, H. et al. Fabrication of high silicalite-1 content filled PDMS thin composite pervaporation membrane for the separation of ethanol from aqueous solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. October 2016, p. 1–11, 2017.

ZIELIŃSKA, K.; KUJAWSKI, W.; CHOSTENKO, A. G. Chitosan hydrogel membranes for pervaporative dehydration of alcohols. **Separation and Purification Technology**, v. 83, n. 1, p. 114–120, nov. 2011.

APÊNDICE A – PARÂMETROS DE ENTRADA E RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A Tabela A-14 compila os valores de entrada dos parâmetros físico-químicos, termodinâmicos e moleculares para cada uma das quatro substâncias cujo comportamento em misturas binárias foi simulado utilizando o software PRO II (Aveva, Reino Unido).

Tabela A-14 – Compilação dos parâmetros físico-químicos, termodinâmicos e moleculares das substâncias limoneno, linalol, água e etanol, usados como base para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida.

Parâmetro	Unidade	Limoneno	Linalol	Água	Etanol
Número CAS	-	5989-27-5	78-70-6	7732-18-5	64-17-5
Massa molar	g·mol ⁻¹	136,24	154,25	18,02	46,07
Massa específica do líquido a 25 °C	kg·m ⁻³	846,72	857,60	996,97	789,01
Ponto de ebulição normal	K	450,60	471,25	212,00	172,92
Temperatura crítica	K	653,00	646,00	705,16	465,39
Pressão crítica	kPa	2820,00	3155,00	3198,80	891,69
Volume molar crítico	m ³ ·mol ⁻¹	0,470	0,570	0,896	2,675
Fator de compressibilidade crítico	-	0,244	0,277	0,229	0,240
Fator acêntrico	-	0,3808	0,6903	0,3448	0,6452
PR Peneloux	-	0,0095268	0,011409	0,0026264	0,1367900
SRK Peneloux	-	0,033499	0,038124	0,054345	0,27446
Parachor	mN ^{0,25} ·cm ³ ·m ^{-0,25} ·mol ⁻¹	429,06	414,20	52,60	148,92
Parâmetro de solubilidade de Hildebrand	cal ^{0,5} ·cm ^{-1,5}	8,241	9,673	23,371	12,773
Z _{RA} (equação de Rackett)	-	0,244	0,230	0,229	0,240
Volume molar do líquido	m ³ ·mol ⁻¹	0,1622	0,1797	0,2894	0,9390
Entalpia de vaporização	kJ·kmol ⁻¹	-	51400,0	-	-
Entalpia de fusão	kJ·kmol ⁻¹	13400,0	15940,0	2580,3	2119,9
Ponto de fusão normal	K	198,80	199,00	273,25	-173,38
Temperatura no ponto triplo	K	198,80	-	273,02	-173,38
Pressão no ponto triplo	kPa	6,25·10 ⁶	-	0,088724	7,03·10 ⁸
Entalpia de combustão	kJ·kmol ⁻¹	-5,82·10 ⁶	-40960	0	-5,31·10 ⁵
Poder calorífico superior	kJ·kmol ⁻¹	6,57·10 ⁶	-	0	6,07·10 ⁵
Poder calorífico inferior	kJ·kmol ⁻¹	5,82·10 ⁶	-	0	5,50·10 ⁵
Número de carbonos	-	10	10	0	2
Número de hidrogênios deficientes	-	-4	1	0	2
Momento de dipolo	D	0,639	2,300	1,850	1,691
Raio de giração	nm	4,51·10 ⁻⁷	-	2,42·10 ⁻⁹	8,89·10 ⁻⁹
Parâmetro Q (UNIFAC)	-	4,980	6,060	1,400	1,972
Parâmetro R (UNIFAC)	-	6,2030	7,0356	0,9200	2,1055
Entalpia de formação (fase vapor)	kJ·kmol ⁻¹	-6400	-1,78·10 ⁵	-1,04·10 ⁵	-1,01·10 ⁵
Energia de Gibbs de formação (fase vapor)	kJ·kmol ⁻¹	-	-1,03·10 ⁵	-98276	-72162

Os resultados dos cálculos dos coeficientes de atividade para a mistura água + etanol utilizando o modelo termodinâmico UNIQUAC à temperatura de 40 °C (313 K) são apresentados na Tabela A-15.

Tabela A-15 - Coeficientes de atividade (γ) para a mistura de água e etanol a 40 °C (313 K) em diferentes frações molares, calculado por simulação computacional utilizando o software PRO II (Aveva, Reino Unido).

X_{etanol}	γ_{etanol}	$\gamma_{\text{água}}$	$X_{\text{água}}$
zero	7,416384	1,000000	1,000000
0,010101	6,713097	1,000502	0,989899
0,020202	6,112068	1,001942	0,979798
0,030303	5,594984	1,004236	0,969697
0,040404	5,147351	1,007306	0,959596
0,050505	4,757600	1,011086	0,949495
0,060606	4,416416	1,015519	0,939394
0,070707	4,116247	1,020551	0,929293
0,080808	3,850921	1,026137	0,919192
0,090909	3,615365	1,032235	0,909091
0,101010	3,405378	1,038810	0,898990
0,111111	3,217463	1,045827	0,888889
0,121212	3,048691	1,053257	0,878788
0,131313	2,896596	1,061072	0,868687
0,141414	2,759093	1,069249	0,858586
0,151515	2,634406	1,077766	0,848485
0,161616	2,521021	1,086601	0,838384
0,171717	2,417637	1,095737	0,828283
0,181818	2,323134	1,105157	0,818182
0,191919	2,236543	1,114845	0,808081
0,202020	2,157023	1,124787	0,797980
0,212121	2,083841	1,134970	0,787879
0,222222	2,016355	1,145381	0,777778
0,232323	1,954004	1,156010	0,767677
0,242424	1,896293	1,166846	0,757576
0,252525	1,842784	1,177880	0,747475
0,262626	1,793092	1,189102	0,737374
0,272727	1,746873	1,200505	0,727273
0,282828	1,703821	1,212081	0,717172
0,292929	1,663664	1,223823	0,707071
0,303030	1,626157	1,235724	0,696970
0,313131	1,591083	1,247778	0,686869
0,323232	1,558244	1,259980	0,676768
0,333333	1,527463	1,272325	0,666667
0,343434	1,498580	1,284807	0,656566
0,353535	1,471451	1,297422	0,646465
0,363636	1,445944	1,310166	0,636364
0,373737	1,421941	1,323036	0,626263
0,383838	1,399332	1,336028	0,616162
0,393939	1,378020	1,349139	0,606061
0,404040	1,357913	1,362367	0,595960
0,414141	1,338930	1,375709	0,585859
0,424242	1,320995	1,389163	0,575758
0,434343	1,304038	1,402728	0,565657
0,444444	1,287995	1,416403	0,555556
0,454545	1,272808	1,430186	0,545455
0,464646	1,258423	1,444076	0,535354
0,474747	1,244790	1,458075	0,525253
0,484848	1,231862	1,472182	0,515152
0,494949	1,219597	1,486397	0,505051
0,505050	1,207955	1,500721	0,494950
0,515152	1,196899	1,515157	0,484848
0,525253	1,186395	1,529706	0,474747
0,535354	1,176412	1,544370	0,464646
0,545455	1,166918	1,559152	0,454545
0,555556	1,157888	1,574056	0,444444

X_{etanol}	γ_{etanol}	$\gamma_{\text{água}}$	$X_{\text{água}}$
0,565657	1,149295	1,589087	0,434343
0,575758	1,141114	1,604248	0,424242
0,585859	1,133324	1,619546	0,414141
0,595960	1,125903	1,634986	0,404040
0,606061	1,118832	1,650576	0,393939
0,616162	1,112091	1,666324	0,383838
0,626263	1,105664	1,682238	0,373737
0,636364	1,099534	1,698329	0,363636
0,646465	1,093685	1,714608	0,353535
0,656566	1,088104	1,731086	0,343434
0,666667	1,082776	1,747779	0,333333
0,676768	1,077689	1,764700	0,323232
0,686869	1,072832	1,781866	0,313131
0,696970	1,068191	1,799297	0,303030
0,707071	1,063758	1,817013	0,292929
0,717172	1,059522	1,835036	0,282828
0,727273	1,055474	1,853391	0,272727
0,737374	1,051604	1,872107	0,262626
0,747475	1,047906	1,891213	0,252525
0,757576	1,044372	1,910743	0,242424
0,767677	1,040994	1,930736	0,232323
0,777778	1,037766	1,951231	0,222222
0,787879	1,034682	1,972275	0,212121
0,797980	1,031737	1,993919	0,202020
0,808081	1,028927	2,016217	0,191919
0,818182	1,026246	2,039234	0,181818
0,828283	1,023692	2,063037	0,171717
0,838384	1,021262	2,087705	0,161616
0,848485	1,018953	2,113322	0,151515
0,858586	1,016763	2,139984	0,141414
0,868687	1,014692	2,167799	0,131313
0,878788	1,012740	2,196886	0,121212
0,888889	1,010907	2,227381	0,111111
0,898990	1,009195	2,259434	0,101010
0,909091	1,007607	2,293216	0,090909
0,919192	1,006147	2,328920	0,080808
0,929293	1,004819	2,366765	0,070707
0,939394	1,003630	2,406999	0,060606
0,949495	1,002588	2,449905	0,050505
0,959596	1,001703	2,495809	0,040404
0,969697	1,000986	2,545081	0,030303
0,979798	1,000452	2,598150	0,020202
0,989899	1,000117	2,655513	0,010101
1,000000	1,000000	2,717745	zero

Os resultados dos cálculos dos coeficientes de atividade para a mistura limoneno + linalol utilizando o modelo termodinâmico UNIQUAC à temperatura de 40 °C (313 K) são apresentados na Tabela A-16.

Tabela A-16 - Coeficientes de atividade (γ) para a mistura de limoneno e linalol a 40 °C (313 K) em diferentes frações molares, calculado por simulação computacional utilizando o software PRO II (Aveva, Reino Unido).

X_{limoneno}	γ_{limoneno}	γ_{linalol}	X_{linalol}
zero	2.390642	1.000000	1.000000
0.010101	2.366314	1.000052	0.989899
0.020202	2.342219	1.000210	0.979798
0.030303	2.318356	1.000475	0.969697
0.040404	2.294721	1.000851	0.959596
0.050505	2.271316	1.001340	0.949495
0.060606	2.248137	1.001944	0.939394
0.070707	2.225184	1.002667	0.929293

Xlimoneno	γlimoneno	γlinalol	Xlinalol
0.080808	2.202455	1.003511	0.919192
0.090909	2.179949	1.004480	0.909091
0.101010	2.157664	1.005576	0.898990
0.111111	2.135600	1.006804	0.888889
0.121212	2.113754	1.008165	0.878788
0.131313	2.092126	1.009665	0.868687
0.141414	2.070714	1.011306	0.858586
0.151515	2.049517	1.013094	0.848485
0.161616	2.028533	1.015031	0.838384
0.171717	2.007762	1.017123	0.828283
0.181818	1.987202	1.019373	0.818182
0.191919	1.966852	1.021788	0.808081
0.202020	1.946711	1.024371	0.797980
0.212121	1.926777	1.027128	0.787879
0.222222	1.907050	1.030065	0.777778
0.232323	1.887528	1.033187	0.767677
0.242424	1.868210	1.036501	0.757576
0.252525	1.849095	1.040013	0.747475
0.262626	1.830182	1.043729	0.737374
0.272727	1.811469	1.047657	0.727273
0.282828	1.792956	1.051805	0.717172
0.292929	1.774643	1.056180	0.707071
0.303030	1.756526	1.060790	0.696970
0.313131	1.738607	1.065645	0.686869
0.323232	1.720883	1.070753	0.676768
0.333333	1.703354	1.076124	0.666667
0.343434	1.686019	1.081769	0.656566
0.353535	1.668877	1.087699	0.646465
0.363636	1.651928	1.093924	0.636364
0.373737	1.635169	1.100458	0.626263
0.383838	1.618602	1.107313	0.616162
0.393939	1.602224	1.114503	0.606061
0.404040	1.586035	1.122043	0.595960
0.414141	1.570035	1.129947	0.585859
0.424242	1.554222	1.138233	0.575758
0.434343	1.538597	1.146917	0.565657
0.444444	1.523158	1.156020	0.555556
0.454545	1.507906	1.165559	0.545455
0.464646	1.492839	1.175557	0.535354
0.474747	1.477958	1.186035	0.525253
0.484848	1.463261	1.197018	0.515152
0.494949	1.448749	1.208532	0.505051
0.505050	1.434422	1.220604	0.494950
0.515152	1.420278	1.233264	0.484848
0.525253	1.406319	1.246543	0.474747
0.535354	1.392543	1.260474	0.464646
0.545455	1.378952	1.275096	0.454545
0.555556	1.365545	1.290446	0.444444
0.565657	1.352323	1.306567	0.434343
0.575758	1.339285	1.323504	0.424242
0.585859	1.326432	1.341307	0.414141
0.595960	1.313765	1.360029	0.404040
0.606061	1.301284	1.379728	0.393939
0.616162	1.288990	1.400465	0.383838
0.626263	1.276883	1.422308	0.373737
0.636364	1.264966	1.445331	0.363636
0.646465	1.253239	1.469615	0.353535
0.656566	1.241703	1.495245	0.343434
0.666667	1.230360	1.522319	0.333333
0.676768	1.219212	1.550940	0.323232
0.686869	1.208260	1.581223	0.313131
0.696970	1.197507	1.613294	0.303030
0.707071	1.186954	1.647290	0.292929
0.717172	1.176606	1.683365	0.282828
0.727273	1.166465	1.721686	0.272727
0.737374	1.156534	1.762440	0.262626

Xlimoneno	γ limoneno	γ linalol	Xlinalol
0.747475	1.146816	1.805834	0.252525
0.757576	1.137316	1.852098	0.242424
0.767677	1.128039	1.901488	0.232323
0.777778	1.11899	1.954290	0.222222
0.787879	1.110173	2.010825	0.212121
0.797980	1.101595	2.071454	0.202020
0.808081	1.093264	2.136582	0.191919
0.818182	1.085185	2.206670	0.181818
0.828283	1.077369	2.282237	0.171717
0.838384	1.069824	2.363876	0.161616
0.848485	1.062560	2.452261	0.151515
0.858586	1.055590	2.548169	0.141414
0.868687	1.048925	2.652488	0.131313
0.878788	1.042580	2.766248	0.121212
0.888889	1.036572	2.890641	0.111111
0.898990	1.030919	3.027058	0.101010
0.909091	1.025639	3.177124	0.090909
0.919192	1.020758	3.342756	0.080808
0.929293	1.016299	3.526218	0.070707
0.939394	1.012293	3.730208	0.060606
0.949495	1.008773	3.957954	0.050505
0.959596	1.005776	4.213348	0.040404
0.969697	1.003346	4.501114	0.030303
0.979798	1.001534	4.827032	0.020202
0.989899	1.000396	5.198226	0.010101
1.000000	1.000000	5.623561	zero