Ciência & Tecnologia
Fatec-JB

# Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas

**Marcelo Henrique Armoa** [1]

**Miguel Jafelicci Jr.** [2]

## Resumo

Membranas são barreiras semipermeáveis de separação física entre duas fases utilizadas em processos de separação seletiva dos componentes de misturas químicas ou físicas. Considerando que em termos de composição química existem diversos tipos de membranas, este artigo visa destacar as conhecidas por *Membranas Inorgânicas*. Processos de separação por membranas inorgânicas têm sido desenvolvidos e explorados de maneira intensiva nas últimas cinco décadas para as mais variadas aplicações, a citar, purificação de água, processamento de alimentos, enriquecimento radioativo, dentre outras. Entretanto, apesar do desenvolvimento acadêmico do assunto, a transferência tecnológica deste tema não tem atingido o mercado a contento. Neste trabalho apresenta-se um breve panorama sobre a aplicação destes materiais, juntamente com conceitos básicos necessários à compreensão dos processos de separação por membranas. É ressaltada a utilização da filtração tangencial como o modo ideal de aplicação industrial, otimizando a continuidade do processo e viabilizando aplicação em larga escala. São destacados os processos de nano, ultra e microfiltração, como as principais aplicações, e algumas perspectivas para o uso no setor de biocombustíveis.

**Palavras-chave:** filtração tangencial, nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, extração, biocombustíveis.

## *Abstract*

*Membranes are semipermeables barriers of physical separation among two phases used in processes of selective separation of the components in the chemical or physical mixtures. Among the several types of membranes composition, the aim of this work is to emphasize the inorganic membranes processes separation. These processes have been developed and employed intensively*

[1] Bacharel e Doutor em Química, Professor assistente – Físico-Química, Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, mharmoa@gmail.com

[2] Bacharel e Doutor em Química, Professor Adjunto – Físico-Química, Instituto de Química de Araraquara (UNESP), jafeli@iq.unesp.br

*in the last decades for several purposes, for example, water purification, food processing, radioactive enrichment, among others. However, despite the academic development in this topic, the technology transfer has been shown unsatisfactory. This paper presents a brief overview on the application of these materials, some concepts for understanding these processes. The crossflow filtration was emphasized as the ideal operation mode of industrial application, optimizing the continuous process and allowing large-escale application. It highlights the processes of nano, ultra and microfiltration, as the main uses, and some perpectives for applications in biofuels.*

## Métodos e aplicação de processos de separação membranar

Uma membrana pode ser descrita como uma barreira semipermeável de separação física entre duas fases, evitando contato íntimo entre elas. Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria (BHAVE; RAMESH, 1991; SANTOS, 1999).

Existem duas configurações possíveis para a realização dos processos de filtração por membranas. Nos processos clássicos de filtração, o fluído se movimenta na direção perpendicular à superfície da membrana conforme esquematizado na figura 1a, sendo o processo denominado por filtração normal. Desta forma, pode ocorrer rapidamente o acúmulo de partículas na superfície da membrana, diminuindo subitamente a eficiência da mesma. Por este motivo é comum em processos contínuos optar-se pela filtração tangencial, representada na figura 1b, na qual o fluído se movimenta paralelamente à superfície da membrana sob ação de uma intensa força motriz, minimizando, em condições determinadas, o acúmulo de matéria na superfície da membrana (SANTOS, 1999).

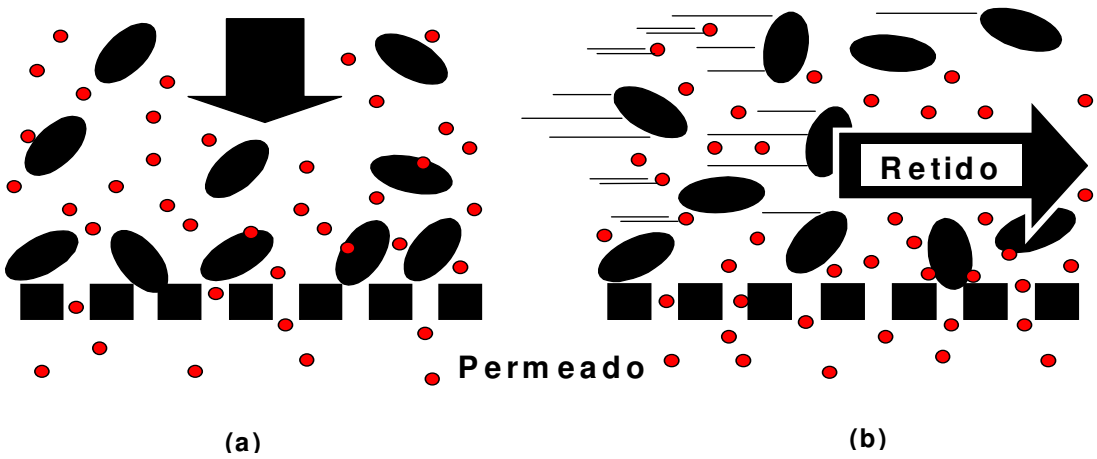



**Figura 1.** Representação esquemática dos modos de filtração: (a) filtração normal; (b) filtração tangencial.

**Mecanismos de seleção e forças motrizes aplicadas**

Uma das principais propriedades pertencentes a uma membrana é conhecida por seletividade, sendo determinante na eficiência e qualidade dos processos de separação a serem realizados. A seletividade de uma membrana pode ser definida como sua capacidade de semipermeabilidade, sendo descrita em suas características de separação e de permeação (BHAVE; RAMESH, 1991). A seletividade consolida-se por meio de alguns mecanismos, entre os quais:

a) exclusão por tamanho de partículas ou ainda de moléculas em relação ao tamanho dos poros da membrana (peneiras moleculares);

b) seleção por diferença na difusibilidade ou de permeabilidade de um componente em relação a outros solutos de uma mistura, ocasionando o escoamento diferenciado deste componente através da membrana;

c) seleção por diferença nas densidades de carga elétrica de partículas, íons ou moléculas. Para tanto, é necessária a utilização de membranas eletricamente carregadas em sua superfície a fim de que ocorram fenômenos como atração ou repulsão, comumente utilizados em membranas de troca iônica;

d) seleção ocasionada pelo fenômeno de adsorção decorrente de alta área de superfície e existência de um potencial de superfície da membrana em relação ao meio em que está sendo utilizada.

As forças motrizes mais comumente utilizadas para promover processos de separação por membranas são gradientes de pressão, de campo elétrico, ou ainda de potencial químico. Na realidade, o que caracteriza o tipo de separação envolvida é o conjunto de características de uma determinada membrana, combinado com o tipo de força motriz utilizada para promover o fluxo de matéria através da mesma, determinando assim qual será sua aplicação. Assim sendo:

a) nos processos de osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração utiliza-se um gradiente de pressão como força motriz e a separação depende de características como dimensão e difusibilidade das espécies envolvidas;

b) na diálise a força motriz é um gradiente de potencial químico e a separação depende primordialmente das diferenças na difusibilidade das espécies;

c) na eletrodiálise a força motriz é um gradiente de potencial elétrico e a separação depende de diferenças dimensionais e de densidade de carga elétrica das espécie (SANTOS, 1999).

Pode-se ainda fazer combinações entre mais de uma força motriz, como no caso das separações por permeação gasosa nas quais se usa como forças motrizes gradientes de pressão e potencial químico.

De acordo com a dimensão dos poros predominantes na membrana determina-se o fenômeno de transporte dominante no processo de permeação, destinando-se a membrana à sua devida aplicação, sendo determinado o mecanismo de difusão adotado como modelo. Os dois mecanismos mais comumente adotados são fluxo viscoso e difusão de Knudsen, principalmente tratando-se da permeação de espécies gasosas, processos sobre os quais geralmente se constroem modelos. A equação 1 (NISHIYAMA et. al., 2001) representa o mecanismo regido por fluxo viscoso em sistemas gasosos, onde a permeância ($\Pi$) varia em função do gradiente de pressão ($\Delta p$), da viscosidade do fluído ($\eta$), da espessura da membrana ($\delta$) e do raio do poro (r) para cada valor de temperatura. O fator g representa um fator geométrico adimensional.

$$\prod = \frac{1 g r_p^2}{RT\delta 8\eta} \Delta p \quad \textbf{Equação 1}$$

Para este tipo de processo é comum simplificar o tratamento dos dados adotando modelos em função da permeabilidade da membrana. Dentre os modelos propostos o mais difundido é a Lei de Darcy (LOWELL; SHIELDS, 1984; BHAVE; RAMESH, 1991). A ***figura 2*** ilustra a variação do fluxo dos fluídos em relação à pressão transmembrana, demonstrando o comportamento destes frente aos processos de filtração tangencial. Os segmentos A e B ilustram o comportamento da água destilada, regido pela Lei de Darcy, com variação linear do fluxo em relação à pressão transmembrana, conforme expresso pela equação 2. Os segmentos C e D ilustram o comportamento de uma solução de determinado soluto em água, onde o desvio de comportamento da Lei de Darcy denota a formação das camadas de gel primária e secundária, consequências do fenômeno de concentração por polarização, dando-se a pressões características para cada soluto, ou fenômenos de precipitação de partículas coloidais nos poros da membrana (RODRÍGUEZ-IZNAGA; RODRÍGUEZ-FUENTES; BENITEZ-AGUILAR, 1999; GARCIA et al., 1999).

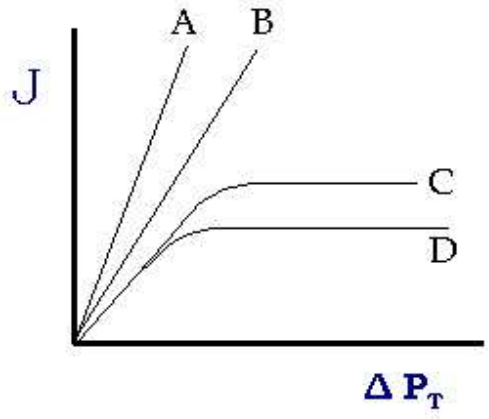



**Figura 2.** Fluxo dos fluídos segundo a Lei de Darcy: (a) e (b) Água destilada; (c) e (d) Soluções aquosas (BHAVE; RAMESH, 1991).

$$v = K \frac{\Delta P}{l} \quad \textbf{Equação 2}$$

A Lei de Darcy representa a base dos estudos em permeametria, sendo desta forma utilizada não somente para membranas, mas para qualquer material poroso. Em 1927 Kozeny complementou a Lei de Darcy incluindo a influência da viscosidade dos fluidos (com base nos estudos de Poiseuille) (LOWELL; SHIELDS, 1984). Posteriormente, em 1937, Carman propôs a então denominada equação de Kozeny-Carman (equação 3), que inclui a influência da forma e tortuosidade da estrutura porosa. Pode ser alternativamente utilizada para descrição de fluxos laminares através de matrizes inorgânicas porosas (BHAVE; RAMESH, 1991). A ***constante de Kozeny-Carman*** (equação 4) relaciona os valores numéricos $f_0$ e $f_t$ , que correspondem respectivamente a forma e tortuosidade dos poros. Tortuosidade é o fator comumente utilizado na literatura científica para descrever o grau de randomicidade da estrutura de materiais porosos, sendo relativa a características do material em questão como espessura, área, forma e volume de poros e permeabilidade, dependendo, entretanto, da viscosidade do permeado.

$$J = \frac{(P_1 - P_2)\varepsilon^3}{\beta \eta t_m S_i^2 (1-\varepsilon)^2} \qquad \textbf{Equação 3}$$

$$\beta = f_0 f_t \qquad \textbf{Equação 4}$$

A equação 5 representa o mecanismo regido por difusão de Knudsen em sistemas gasosos, onde a permeância (Π) varia em função da espessura da membrana (δ) e do número de Knudsen ($D^{Kn}$), sendo o número de Knudsen função quadrática do peso molecular da espécie gasosa envolvida, não importando desta forma a dimensão dos poros e a viscosidade do fluído (NISHIYAMA et. al., 2001).

$$\prod = \frac{1g}{RT\delta} D^{Kn} \qquad \textbf{Equação 5}$$

De uma forma geral, membranas com diâmetro médio de poro superior a 5 nanômetros apresentam mecanismo de difusão regido por fluxo viscoso, processo em que o fluxo de permeado depende da pressão aplicada e da viscosidade do fluído, proporcionando a aplicação destas membranas como interface em reações trifásicas, como hidrogenações de alcenos líquidos.

Entretanto, membranas com diâmetro médio de poro inferior a 5 nanômetros apresentam mecanismo dominado por difusão de Knudsen, processo em que o fluxo do permeado independe do gradiente de pressão, aplicando-se estas membranas como interface em reações bifásicas (gás/catalisador) (ZENG; LIN; SWARTZ, 1998; NISHIYAMA et. al., 2001; JULBE; FARRUSSENG; GUIZARD, 2001).

**Características químicas e estruturais de membranas**

De maneira geral, e quanto à composição química, membranas podem ser classificadas em duas classes (BHAVE; RAMESH, 1991; SANTOS, 1999; ZAHID, 1993):

a) orgânicas: constituídas por polímeros orgânicos (acetato de celulose, poliamidas ou polisulfonas) e amplamente utilizadas nos processos comerciais de osmose reversa. Apresentam algumas limitações em seu emprego quanto às condições de utilização por apresentarem sensibilidade a variações de temperatura, pH e pressão, a ação de alguns solventes e também a ataques por micro-organismos;

b) inorgânicas: constituídas em sua maioria por óxidos tais como sílica, titânia, zircônia e alumina, entre outros, que podem ser utilizados isoladamente ou combinados, como é o caso das membranas compósitas. Há também outros tipos, inclusive anteriores historicamente em relação a estas, como é o caso das membranas de carbono microporoso, preparadas a partir da pirólise controlada de polímeros orgânicos em atmosfera inerte, prestando-se a uma ampla utilização para purificação de líquidos ou gases em sua plenitude, devido à grande área de superfície e consequente capacidade de adsorção em seus poros, que apresentam tamanho da ordem de 2 nm.

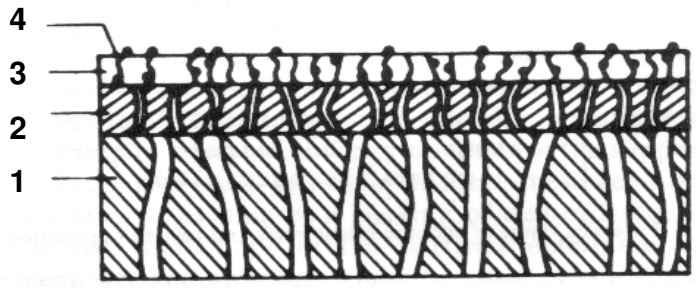
Morfologicamente, as membranas podem ser classificadas em:

a) simétricas: sistemas com estrutura homogênea ao longo do eixo transversal da membrana. Incluem-se neste tipo algumas membranas capilares vítreas e membranas de alumina obtidas por oxidação anódica do alumínio metálico;

b) assimétricas: estas são na maioria membranas preparadas por meio de processo sol-gel e posterior tratamento térmico. Compostas por diversas camadas, podem apresentar mudança gradual na microestrutura, com decréscimo no tamanho de poro ao longo do eixo transversal da

membrana. Membranas cerâmicas suportadas em substratos variados são exemplos típicos de membranas assimétricas.

A figura 3 ilustra a formação de uma membrana assimétrica, desde a camada suporte, passando por camadas com estrutura porosa ultrafina, até a modificação química da superfície. As características dos substratos empregados como suporte, no que condiz a sua estrutura porosa, possuem influência determinante sobre a performance das membranas assimétricas. Muitas membranas assimétricas são preparadas por processo sol-gel, e a presença de irregularidades (poros com diferença muito grande de tamanho) na estrutura porosa do substrato pode promover o arraste das partículas coloidais precursoras para o interior dos poros maiores, ocasionando o entupimento do suporte, além de tensões capilares indevidas durante a preparação, o que ocasionaria trincas superficiais prejudiciais à sua seletividade (SANTOS et. al., 1997). Os suportes são em geral constituídos por alumina, titânia, sílica ou carbono e devem apresentar a menor polidispersividade possível de distribuição de tamanho de poros, além de valores satisfatórios de porosidade e diâmetro médio de poro.




1. Suporte poroso (poros entre 1 e 15 μm);
2. Camada intermediária (poros entre 100 e 1500 nm);
3. Camada de separação (poros entre 3 e 100 nm);
4. Modificação química da camada de separação.

1 + 2 : membrana primária para microfiltração

1 + 2 + 3: membrana secundária para ultrafiltração

1 + 2 + 3 + 4: nanofiltração, purificação gasosa e osmose reversa

**Figura 3.** Representação esquemática de membrana compósita assimétrica e possíveis aplicações (BHAVE; RAMESH, 1991).

## Processos membranares: infraestrutura e pilotos de filtração

As questões infraestruturais têm sido apontadas como o grande empecilho na aplicação e expansão dos processos de separação por membranas. Embora se prove muitas vezes superioridade em relação a outros processos tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista da eficiência tecnológica, os custos iniciais com a instalação de uma planta representam uma barreira a ser transposta. Em contrapartida, os estudos acadêmicos não cessam em busca de melhorias nos materiais que tragam rentabilidade energética que incentive a aplicação industrial do processo. Concomitantemente, alguns setores produtivos, como a indústria alimentícia e farmacêutica, já se utilizam das vantagens dos processos de separação por membranas. A otimização dos processos de filtração, bem como a avaliação de membranas produzidas em laboratório, são efetuadas em pilotos de filtração com dimensões adequadas ao laboratório, com área de exposição das membranas da ordem de grandeza de poucos centímetros quadrados. Em contrapartida, industrialmente deparamos com plantas que podem apresentar mais de 200 $m^2$ em área de membrana exposta, sendo possíveis capacidades de processamento de mais de 800 L/h. A figura 4 representa a planta industrial, para separação de levedura contida na cerveja, instalada na cervejaria Dortmunder Actien-Brauerei. Sua capacidade de processamento é de 50 L/h $m^2$, totalizando cerca de 3600 L $h^{-1}$ (SCHENK FILTERSYSTEME, 1995).




**Figura 4.** Planta industrial para processamento de cerveja – área de filtração de 72 $m^2$ (Dortmunder Actien-Brauerei) (SCHENK FILTERSYSTEME, 1995).

As membranas utilizadas neste tipo de processo possuem estrutura porosa ultrafina e, conforme anteriormente citado, devem ser adequadamente suportadas. Os suportes são comercializados

majoritariamente na forma de discos, cilindros e tubos multicanais, estes também denominados do tipo colmeia (*honey-comb*). Os discos são preferidos em testes preliminares ou laboratoriais, pela simplicidade e facilidade de obtenção e aplicação. Industrialmente, os módulos de filtração mais utlilizados são os que empregam elementos filtrantes multicanais (*honey-comb*), como representado na figura 5, por maximizarem a área superficial de membranas em contato com os fluídos, além de promoverem economia de energia no bombeamento.



a) b)

**Figura 5.** Elementos filtrantes (Honey-comb): a) ilustrando canais que suportam membranas ultrafiltrantes; b) módulos de filtração (SCHENK FILTERSYSTEME, 1995).

Estes suportes são fixados aos módulos de filtração por meio de anéis de vedação aderidos à superfície externa dos elementos. Os anéis de vedação são escolhidos de acordo com as condições de trabalho a se submeter o sistema. Tratando-se de processos realizados em temperaturas próximas da temperatura ambiente, estes anéis podem ser confeccionados em borracha de silicone, resina epoxy, polyester ou teflon, entre outros compostos possíveis, atuando por estrangulamento ao se conectarem os módulos de filtração ao sistema (BHAVE; RAMESH, 1991). Para processos realizados em temperaturas elevadas, os anéis de vedação devem apresentar coeficientes de expansão térmica compatível com o conjunto, além de se conectarem perfeitamente aos elementos, pois não poderão ser comprimidos contra os elementos durante a vedação. Nestes casos podem ser confeccionados em polímeros termorresistentes, para processos realizados em temperaturas de até 250 $^{o}$C. Dentre os polímeros termorresistentes possíveis para esta condição de temperatura cita-se o poli(tetraflúor-etileno), conhecido como PTFE. Tratando-se de processos efetuados a temperaturas mais elevadas, como

alguns processos catalíticos em fase gasosa, os anéis podem ser confeccionados em alumina não porosa ou filamentos de grafite.

A figura 6 é uma representação esquemática de um sistema de filtração tangencial. Ilustra-se em destaque a camada filtrante suportada no elemento macroporoso, a permeação do fluído através da camada filtrante (a ser recolhido como permeado) e o fluxo tangencial do fluído retido no interior dos canais do elemento filtrante. O fluxo no interior do sistema é mantido com o auxílio de bombas mecânicas, enquanto o fluxo transmembranar por pressurização com injeção de gases inertes.

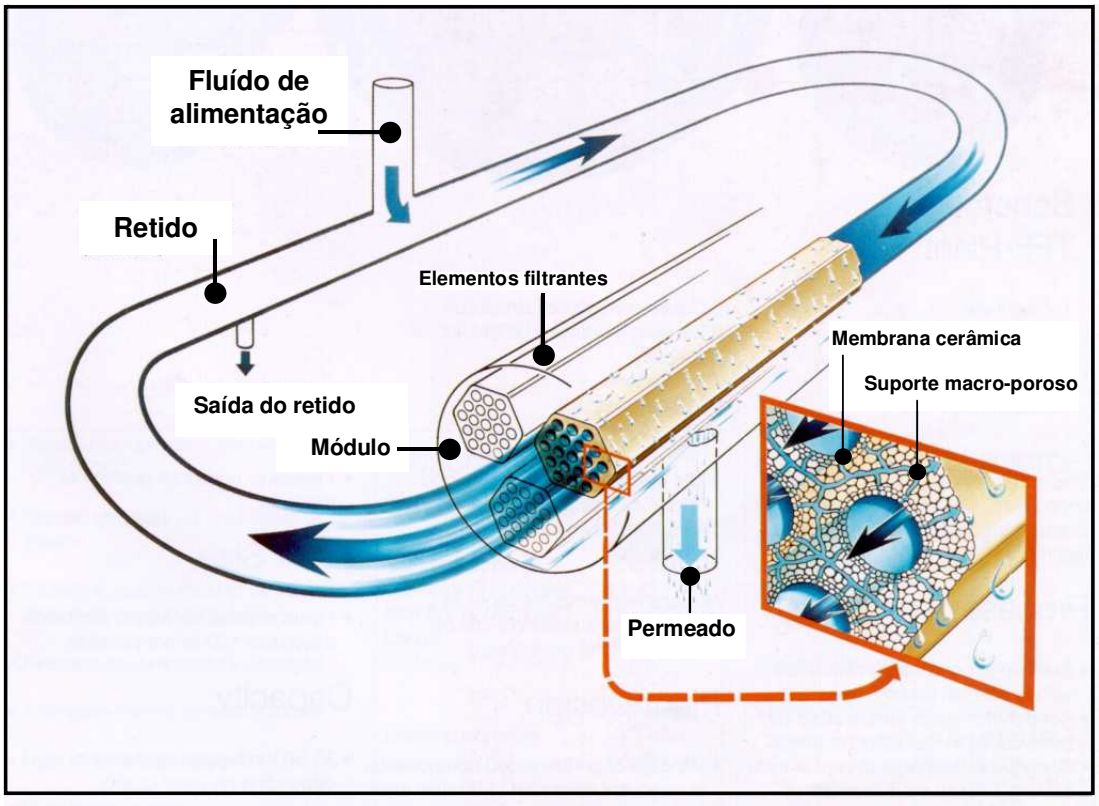



**Figura 6.** Representação esquemática de sistema de filtração tangencial, indicando o destino do fluído como retido ou permeado [adaptado de (SCHENK FILTERSYSTEME, 1995)].

## Membranas: histórico e aplicações

Para muitos usos, membranas inorgânicas representam um produto relativamente novo, mas na realidade seu desenvolvimento iniciou-se na década de 1940, podendo ser dividido em três períodos (BHAVE; RAMESH, 1991; KOROS; ILMA; SHIMIDZU, 1996):

1°) desenvolvimento e produção em massa de membranas inorgânicas para separação de isótopos de urânio por difusão gasosa utilizando o gás $UF_6$ (membranas de carbono e cerâmicas assimétricas);

2°) desenvolvimento e uso industrial das matrizes inorgânicas como um novo gênero de membranas adaptado à ultra e microfiltração para processos de separação de produtos em fase líquida;

3°) pesquisa (recente) visando à variação dos processos fundamentais e das características das membranas já existentes (propriedades químicas e físicas), a fim de aperfeiçoar os processos de separação seletiva e tornar viável a aplicação em reações catalíticas.

O estudo e o desenvolvimento das membranas cerâmicas, inclusive as vítreas, não se apresentam como novidade na história destes materiais, porém apresentam inovações e versatilidade quanto às suas aplicações, à composição química e ainda quanto aos processos de síntese. Nos últimos anos um grande número de universidades e laboratórios industriais procura novas técnicas para produção das membranas já existentes e também para o desenvolvimento de novas aplicações. O desenvolvimento do 2° período (ultra e microfiltração) deu-se na década de 1980, sendo resultado do acúmulo de conhecimento por companhias que trabalharam com a difusão gasosa nuclear e das limitações das membranas poliméricas em termos de temperatura, pressão, durabilidade e inerticidade química.

As membranas inorgânicas apresentam grande potencial por solucionarem dificuldades de aplicação relacionadas a outros tipos de membrana, como as poliméricas, especialmente devido à integridade estrutural quando submetidas a condições drásticas como temperatura, pressão, natureza ou pH do meio. Entre as vantagens deste tipo de membrana podemos citar alta estabilidade térmica, estabilidade mecânica sob gradientes de pressão, estabilidade química considerável (especialmente em solventes orgânicos), durabilidade e atividade eletroquímica

facilmente realizável, ainda com controle adequado da distribuição do tamanho e dimensão de poros (SANTOS, 1999).

Processos de separação por membranas têm apresentado um grande progresso movido por necessidades tecnológicas, econômicas e ambientais. As vantagens destes processos em relação às técnicas tradicionais estão relacionadas com a possibilidade de operação em fluxo contínuo, além do fato de se poder trabalhar à temperatura ambiente, evitando a necessidade de mudança de estado físico (transformação de fase) das espécies envolvidas. Estas vantagens podem incentivar a aplicação de separações por membranas e impelir o seu desenvolvimento em processos de purificação e esterilização nas indústrias farmacêutica e alimentícia em geral, tratamento de água para uso industrial ou urbano e tratamento de efluentes industriais ou urbanos (JULBE et al., 2001).

Os segmentos mais significativos são representados pelos processos de nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração. Estes processos, entre outros exemplos e dentro de suas respectivas limitações, permitem efetuar modificações de composições salinas, fracionamento/concentração de moléculas ou separar partículas de líquidos. Pode-se, desta forma, efetuar modificações de composições salinas no caso da nanofiltração, fracionamento ou concentração de moléculas em ultrafiltração ou separar partículas de líquidos em microfiltração (SANTOS, 1999). Pode-se ainda utilizar membranas como meio de imobilização para outros compostos com propriedades diversas que lhes confiram maior seletividade, especificidade ou propriedades catalíticas (ARMOA, 2007; JULBE; FARRUSSENG; GUIZARD, 2001).

Dentre as aplicações em microfiltração, pode-se citar a clarificação de sucos e bebidas na indústria alimentícia, além do pré-tratamento de água para osmose reversa e nanofiltração. Aplica-se também em processos ambientais, como denitrificação de águas residuais por biorreatores (WASIK et. al., 2001). Verificam-se propostas de aplicações tecnológicas, como a retirada de material asfáltico na extração de óleos minerais, acarretando na diminuição da viscosidade dos óleos, do teor de metais nos produtos e de custos com transporte do fluído e processamentos posteriores (LAI; SMITH, 2001).

Processos de clarificação representam uma das etapas de processamento na indústria alimentícia, visando a adequar o produto aos padrões exigidos pelo consumidor. São processados sucos e

polpa de fruta, açúcares e derivados, bebidas fermentadas, entre outros (CARRERE; BLASZKOW, 2001; GAN, 2001; PETROTOS; QUANTICK; PETROPAKIS, 1999). O objetivo desta etapa é a retirada de material suspenso e particulado como bagaço e micro-organismos residuais, além do material péctico, sendo o padrão estabelecido com base no grau *brix* do produto.

Os processos de purificação por osmose reversa e por nanofiltração, realizados por membranas não porosas (em geral poliméricas) ou por membranas que apresentam estrutura porosa ultrafina (microporosas), necessitam de que se faça um pré-tratamento da água com a finalidade de diminuir a concentração de material na forma coloidal ou suspenso na forma de micropartículas. Este pré-tratamento, que pode ser realizado por microfiltração, tem a finalidade de retardar entupimentos reversíveis e evitar os irreversíveis, prolongando a vida útil destas membranas (ZAHID, 1993).

Membranas macroporosas encontram aplicação também como suporte na composição de membranas assimétricas. Tratando-se de membranas utilizadas em separações microscópicas, classificadas como nano ou ultrafiltrantes de acordo com sua capacidade de separação, torna-se evidente a necessidade de serem suportadas em sistemas macroporosos que lhes confiram resistência mecânica (ARMOA, 2002, 2007; SANTOS; PULCINELLI; SANTILLI, 1997). Isto devido a apresentarem elevada fragilidade, em consequência da espessura bastante diminuta de sua constituição. A fim de não comprometer a integridade estrutural e características de permeabilidade da membrana frente aos fluídos, é necessário aliar certas características ao suporte, de forma que este apresente o menor valor possível de diâmetro de poros, além de elevada porosidade e estrutura porosa regular (expressa pela tortuosidade).

Um setor promissor de aplicação é a extração e purificação da lignina, composto que apresenta elevado poder calorífico, para uso como biocombustível em substituição aos obtidos por fontes não renováveis de energia (JÖNSSON; WALLBERG, 2009; WALLBERG; JARWON, 2003). São encontrados estudos de extração a partir da polpa de papel, representando agregação de valor a um subproduto da indústria celulósica. Entretanto, não é exagero dizer que o processo seria viável a partir dos variados tipos de biomassa. Processo similar pode ser empregado na extração de diversos óleos essenciais, cuja extração por membranas tem sido estudada, utilizando-se fluído supercrítico.

No setor de biocombustíveis verifica-se a aplicação de membranas principalmente no tocante à produção de etanol. Diversos trabalhos indicam que mais de sessenta por cento dos custos da produção do produto estão relacionados ao processo de desidratação, já que o etanol se encontra em pequena proporção na mistura pós-fermentação, sendo necessária a elevação dos valores desta proporção a valores aceitáveis para comercialização. Os trabalhos indicam a utilização de membranas no processo conhecido como pervaporação, por meio do qual a membrana em contato com o vapor da mistura água/etanol se apresenta mais permeável a um destes componentes, tornando efetiva a separação. Comercialmente já se utiliza deste conceito, fazendo-se uso de membranas poliméricas similares às utilizadas em osmose reversa. Nas últimas duas décadas, tem aumentado o interesse no estudo com membranas inorgânicas, devido às inúmeras vantagens apresentadas sobre as poliméricas. Assim, são encontrados exemplos que utilizam membranas poliméricas, membranas constituídas por zeólitas (WANG et. al., 2009), por materiais cerâmicos como $TiO_2$ (dióxido de Titânio) (ARMOA, 2007) ou $ZrO_2$ (dióxido de Zircônio) (GESTEL et. al., 2008) e também membranas compósitas construídas pela deposição de uma camada polimérica sobre materiais cerâmicos (KREITER et. al., 2008).

Julga-se também extremamente promissora, embora se verifiquem raros os estudos, a utilização de membranas catalíticas para a produção de combustíveis alternativos às fontes fósseis, verificando-se estudos relacionados à fixação de carbono do ar atmosférico (MOORE, 2006), com expectativas promissoras na redução do gás carbônico atmosférico para espécies alcoólicas. Nesta proposta, utiliza-se gás carbônico como fonte de carbono, em uma espécie de polimerização, resultando em etanol, em um processo de grande interesse ambiental e econômico, já que a matéria-prima seria o próprio ar atmosférico. Em outros estudos relacionados à produção de energia, faz-se uso de membranas na produção do gás de síntese, uma mistura de monóxido de Carbono e Hidrogênio molecular extremamente energética e de grande importância industrial (MAIYA et. al., 2000; PRABHU; RADHAKRISHNAN; OYAMA, 1999).

## Conclusão

O intuito deste trabalho é despertar na comunidade/setor de biocombustíveis o interesse pelo tema, processos de separação por membranas, expondo de maneira introdutória os principais aspectos relacionados ao assunto, como um breve histórico, as principais classes em termos de composição física e química, além de propor as principais aplicações encontradas na literatura

acadêmica e alguns exemplos de aplicações tecnológicas já consagradas. Acredita-se poder dar início a uma linha de pesquisa no assunto, direcionada para o setor bioenergético, sendo promissoras as perspectivas de trabalho. Geralmente, os maiores empecilhos para a implementação deste tipo de tecnologia estão relacionados aos custos infraestruturais e ao valor elevado das membranas comerciais corriqueiramente encontradas. Porém, acredita-se que o desenvolvimento de novas tecnologias nacionais para o preparo destes materiais possa torná-los mais atraentes do ponto de vista econômico.

## Referências

ARMOA, M. H. **Otimização das condições hidrotérmicas no preparo de filtros macroporosos de sílica**. 2003. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

ARMOA, M. H. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO2, de nanocompósitos metal/TiO2 e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico**. 2007. 153 f. Tese (doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

BHAVE, I.; RAMESH, R. **Inorganic membranes:** synthesis, characteristics and applications. New York: Chapman & Hall, 129, p. 83-84, 1991.

CARRERE, H.; BLASZKOW, F. Comparison of operating modes for clarifying lactic acid fermentation broths by batch cross-flow microfiltration. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 751-756, 2001.

GAN, Q. Beer clarification microfiltration – effect of surface hydrodynamics and reversed membrane morphology. **Chemical Engineering and Processing**, v. 40, p. 413-419, 2001.

GARCIA, H. V.; VELEZ, M. H.; GARRIDO, O. S.; DUARTE, J. M. M. CdS doped-MOR type zeolite characterization, **J. Solid-State Eletronics**, p. 1171-1175, 1999.

GESTEL, T. V.; SEBOLD, D.; KRUIDHOF, H.; BOUWMEESTER, H. J. M. $ZrO_2$ and $TiO_2$ membranes for nanofiltration and pervaporation Part 2. Development of $ZrO_2$ and $TiO_2$ toplayers for pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 318, p. 413–421, 2008.

JÖNSSON, A.; WALLBERG, O. Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. **Desalination**, v. 237, p. 254–267, 2009.

JULBE, A.; FARRUSSENG, D.; GUIZARD, C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas. **Journal of Membrane Science**, v. 181, p. 3-20, 2001.

KOROS, W. J.; ILMA, Y. ; SHIMIDZU, T. Terminology for membranes and membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 120, p. 149 - 159, 1996.

KREITER, R.; WOLFS, D. P.; ENGELEN, C. W. R.; VAN VEEN, H. M.; VENTE, J. F. High-temperature pervaporation performance of ceramic-supported polyimide membranes in the dehydration of alcohols. **Journal of Membrane Science**, v. 319, p. 126–132, 2008.

LAI, W. C.; SMITH, K. J. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes. **Fuel**, v. 80, p. 1121-1130, 2001.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity.** 2nd ed. Bristol: Chapman and Hall, 1984. p. 48 - 53, 87 - 135, 205 - 216.

MAIYA, P.S.; ANDERSON, T.J.; MIEVILLE, R.L.; DUSEK, J.T.; PICCIOLO, J.J.; BALACHANDRAN, U. Maximizing $H_2$ production by combined partial oxidation of $CH_4$ and water gas shift reaction. **Applied Catalysis A:** General, v. 196, p. 65–72, 2000.

MOORE, T. A. A biochemist seeks to better plants photosynthetic powers. **Nature**. v. 443, n. 7, p. 5, 2006.

NISHIYAMA, N.; PARK, D. H.; KOIDE, A.; EGASHIRA, Y. A mesoporous sílica (MCM – 48) membrane: preparation and characterization. **Journal of Membrane Science,** v. 182, p. 235 - 244, 2001.

PETROTOS, K. B.; QUANTICK, P. C.; PETROPAKIS, H. Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane – module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance. **Journal of Membrane Science**, v. 160, p. 171-177, 1999.

PRABHU, A.K.; RADHAKRISHNAN, R.; OYAMA, S. T. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors. **Applied Catalysis A:** General, v. 183, p. 241-252, 1999.

RODRÍGUEZ-IZNAGA, I. R.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; BENITEZ-AGUILAR, A. The role of carbonate ions in the ion-exchange $Ni^{+2}$ – 2 $NH_4^+$ in natural clinoptinolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 41, p.129 - 136, 2000.

SANTOS, L. R. B. dos. **Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estanho preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 217 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

SANTOS, L. R. B. dos; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Formation of $SnO_2$ supported porous membranes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 477-481, 1997.

SCHENK FILTERSYSTEME. Crossflow filtration. Waldstetten, 1995. Não paginado. Catálogo.

WALLBERG, O.; JARWON, A. Wimmerstedt, R. Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane. **Desalination**, v. 156, p. 145-153, 2003.

WANG, Z.; GE, Q.; SHAO, J.; YAN, Y. High Performance Zeolite LTA Pervaporation Membranes on Ceramic Hollow Fibers by Dipcoating-Wiping Seed Deposition. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 6910-6911, 2009.

WASIK, E.; BOHDZIEWICZ, J.; BLASZCZYK, M. Removal of nitrates from ground water by a hybrid process of biological denitrification and microfiltration membrane. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 57-64, 2001.

ZAHID, A. **Reverse osmosis:** membrane technology, water chemistry and industry applications. London: Chapman & Hall, 1993.

ZENG, Y.; LIN, Y. S.; SWARTZ, S. L. Perovskite type ceramic membranes: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane. **Journal of Membrane Science**, v. 150, p. 87 - 98, 1998.