

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia
Departamento de Física e Química / Instituto de Ciências

UTILIZAÇÃO DE POLÍMEROS HIDROFÍLICOS EM
PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS

Valdir Tesche Signoretti

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Materiais para
Engenharia.**

Orientador: Dr. Alvaro Antônio Alencar de Queiroz

Itajubá - Março 2003
MG – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia
Departamento de Física e Química / Instituto de Ciências

Dissertação de Mestrado

UTILIZAÇÃO DE POLÍMEROS HIDROFÍLICOS EM
PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS

Autor: Valdir Tesche Signoretti

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Antônio Alencar de Queiroz

Prof: Dr. Alvaro Antônio Alencar de Queiroz, Presidente.

Universidade Federal de Itajubá - DFQ/ICI

Prof. Dr. Luiz Francisco Pontin

Universidade Federal de Itajubá - DMC/ICI

Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp/DEMA

Catálogo na fonte elaborada pela Biblioteca Mauá
Bibliotecária Responsável: Jacqueline Rodrigues de Oliveira Balducci -CRB6/1698

678.7:544.722.122 (043.2)

S578u

Signoretti, Valdir Tesche.

Utilização de polímeros hidrofílicos em processos biotecnológicos / por Valdir Tesche Signoretti; orientado por Álvaro Antônio Alencar de Queiroz -- Itajubá-MG : UNIFEI, 2003.
123 p.

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Itajubá

1. Polímeros. 2. Copolímero de enxerto. 3. Hidrogel. 4. Propileno. 5. Mistura binária. 6. Etanol-água. I. Queiroz, Álvaro Antônio de, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico à minha esposa que com seu amor e dedicação me incentivou nos momentos difíceis desta jornada.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Alvaro A. A. de Queiroz o meu agradecimento sincero, ao orientador paciente e amigo que com sua dedicação, compreensão e seu apoio tornou possível a realização deste sonho;
- À Prof. Dra. Olga Zazuco Higa (IPEN/CNEN) pelo acesso à fonte de radiação ionizante;
- Ao Prof. Dr. Élcio Rogério Barrak que auxiliou-me na obtenção da análise termogravimétrica(T G A);
- Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Pontin por sua inestimável colaboração na análise matemática deste trabalho;
- Aos professores doutores Farnésio Moreira de carvalho Filho (diretor do ICI), Newton de Figueiredo Filho (chefe DFQ) que sempre estiveram presentes quando solicitados.
- A Capes pelo apoio financeiro;
- Aos amigos conquistados durante esta trajetória;
- Às secretárias do ICI, UNIFEI em particular à Matilde B. Pereira por sua solidariedade nos momentos de dificuldade da impressão desta dissertação.
- Por fim a todos que estiveram ligados a este projeto,

Muito Obrigado !

A GRANDE INVOCAÇÃO

Do ponto de luz dentro da mente de DEUS,

Que a luz flua para a mente de todos.

Que a luz desça sobre a Terra.

Do ponto de amor dentro do coração de DEUS,

Que o amor flua para o coração de todos.

Que Cristo possa retornar à Terra.

Do centro onde é conhecida a Vontade de DEUS,

Que o propósito guie nossas pequenas vontades-

O propósito conhecido e usado pelo MESTRE.

Do centro do que chamamos a raça humana,

Que funcione o Plano de Amor e da Luz

E que ele possa selar a porta onde

Habita o mal.

Que a luz, o Amor e o Poder

Restaurem o Plano sobre a Terra.

Alice Bailey

ÍNDICE

NOMENCLATURA	VII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO	01
1.1. Produção de Etanol–Um processo biotecnológico vital para a economia mundial.	04
1.2. Processos de Separação Acoplados à Produção do Etanol.	14
1.3. Utilização de Polímeros Hidrofílicos nos Processos Biotecnológicos.	27
1.4. Técnicas de Síntese de Polímeros Hidrofílicos Utilizando a Radiação Ionizante.	30
1.5. Objetivos.	39
2 FENOMENOLOGIA DA DIFUSÃO DE ÁGUA EM HIDROGÉIS.	40
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.1 Síntese dos Copolímeros de Enxerto PP-G-MMA via Radiação Ionizante.	54
3.2 Técnicas de Caracterização	57
3.2.1. Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)	57
3.2.2 MEV	60
3.2.3 Intumescimento	62
3.3. Análise e Controle de Processos – Estudo da interação do PP-G-MMA/ mistura binária etanol-água.	63
3.3.1.O Método Refratométrico	64
3.3.2 . Espectroscopia do visível	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78

4.1 Análise do Processo de Enxertia	78
4.2 Caracterização do copolímero de enxerto por FTIR/ATR	78
4.3 Análise da microestrutura do PP-G-MMA	80
4.4 Propriedades Térmicas do PP-G-MMA	80
4.5 Isotermas de Adsorção	84
4.6 Eficiência de Separação	104
5. CONCLUSÃO	113
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

NOMENCLATURA

F	Grau de liberdade (regra da fase)
C	Número de componentes na solução
P	Fase da Solução
M	Monômero
R [•]	Pequeno radical
S	Solvente
RM _n [•]	Cadeia polimérica em crescimento
UV	Ultra violeta
O ₃	Ozônio
P _n	Cadeia polimérica terminal
P [•]	Radical polimérico
R	Velocidade da reação
k	Constante de velocidade
k _i	Constante de velocidade de iniciação
k _p	Constante de velocidade de propagação
k _t	Constante de velocidade de terminação
R _i	Velocidade de iniciação da reação de enxertia
R _p	Velocidade de propagação da reação de enxertia
R _t	Velocidade de terminação da reação de enxertia
PP	Polipropileno
MMA	Metacrilato de metila
PP-G-MMA	Poli(propileno-graft-metacrilato de metila)

C	Concentração de líquido dentro de uma esfera de raio b
b	Raio da esfera do copolímero de enxerto PP-G-MMA
\vec{r}	Vetor representando o fluxo de líquido no interior das esferas de PP-G-MMA em todas as direções.
r	Comprimento (distância) de \vec{r}
∇^2	Operador laplaciano
φ	Coordenada angular no plano xy
θ	Coordenada angular no plano zy
ρ	Projeção de r no plano xy
C_b	Concentração de líquido na fronteira da esfera de raio b
$M(t)$	Massa de líquido absorvida no tempo t
M_∞	Massa de líquido quando o sistema atinge o equilíbrio
D	Coefficiente de difusão
$G(\%)$	Percentual de enxertia
P_0	Peso inicial das esferas
P_f	Peso após o processo de enxertia
n	Níveis de energia
h	Constante de Planck
ν	Frequência vibracional
E	Energia vibracional
λ	Comprimento de onda de radiação
c	Velocidade da luz no vácuo
$S(\%)$	Percentual de intumescimento
W_0	Peso inicial do copolímero

W	Peso do copolímero intumescido
η	Índice de refração
C_v	Velocidade de fase da luz no vácuo
C_m	Velocidade de fase da luz num meio material
ϕ_v	Ângulo entre um raio de luz incidente com a normal da superfície plana
ϕ_m	Ângulo do raio de luz refratada num meio material com a normal da superfície plana
$\phi_{\text{crít}}$	Ângulo crítico
γ	Ângulo do prisma(ângulo formado pelas duas faces refringentes)
δ	Ângulo do raio crítico no ar com relação à normal sobre a superfície de fronteira do prisma
I_o	Intensidade da luz incidente
I_a	Intensidade da luz absorvida
I_t	Intensidade da luz transmitida
I_r	Intensidade da luz refletida
a	Coefficiente de absorção
c	Concentração da solução
x	Distancia percorrida pelo feixe de luz na solução
A	Absorvância
T	Transmitância
D_0	Fator pré-exponencial [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
E_a	Energia de ativação [kcal/mol]
R	Constante dos gases 1,987 [$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]
T	Temperatura absoluta [K].
M_t/M_∞	Fração em massa de líquido absorvido pelo copolímero

K	Constante característico do sistema
n	Expoente característico do tipo de transporte do penetrante
HETP	Altura equivalente a um prato teórico
H_{col}	altura da coluna
H_R	Altura do empacotamento
N_{EE}	Número de estágios no equilíbrio.
χ_{sp}	Parâmetro de interação polímero-solvente
δ_s	Parâmetro de solubilidade do solvente
δ_p	Parâmetro de solubilidade do polímero
V_s	Volume molar do solvente
R	Constante dos gases $8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
G_i	Constantes de atração molar dos grupos químicos que constituem o polímero
\bar{M}	Massa molar da unidade repetitiva
ρ	Densidade do polímero
ΔH^v	Calor de vaporização do solvente
ΔG_m	Energia livre de Gibbs da mistura
ΔH_m	calor ou entalpia da mistura
ΔS_m	Entropia da mistura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais produtores de etanol no ano de 2000, bilhões de litros.	04
Figura 2– Produtos da alcoolquímica.	07
Figura 3 – Preparação de monômeros a partir do etanol.	08
Figura 4 - Principais etapas da fermentação alcoólica. A partir da sacarose (A) e celular (B).	11
Figura 5 – Dorna utilizada no processo de fermentação alcoólica	13
Figura 6 – Composição do vapor e do líquido do sistema etanol-água, a 760 mmHg, em função da temperatura (Variação isobárica da temperatura).	16
Figura 7 – Ilustração da variação isobárica da temperatura para uma mistura binária (A) e, processo de destilação (B).	19
Figura 8 – Equipamentos de operações unitárias para o fracionamento do álcool: Vista panorâmica de uma coluna de destilação (A), esquema de uma coluna de destilação com borbulhamento (B), recheio (C) e refeedor (D).	21
Figura 9 – Diagrama esquemático de uma unidade de destilação (A) e tipos de recheio (B).	26
Figura 10 – Estrutura química do copolímero de enxerto PP-G-MMA	29
Figura 11 - Representação da difusão em uma matriz polimérica esférica	41
Figura 12 - Verificação do modelo teórico de difusão de água em esferas do copolímero PP-G-MMA.	53
Figura 13 – Fotografia mostrando a ampola de válvula removível conectada a uma linha de alto vácuo para degaseificação.	55
Figura 14 –Fonte de ^{60}Co tipo panorâmica (A) e sala de controle (B) do proceso de obtenção de copolímero tipo hidrogel.	56

- Figura 15 – Princípio do ATR (A) e o equipamento FTIR/ATR utilizado neste trabalho (B). 59
- Figura 16 – Equipamento MEV Phillips XL30 (IPEN/USP) utilizado para análise da microestrutura do copolímero de enxerto PP-G-MMA. 61
- Figura 17 – Reflexão e refração de um raio de luz em uma interface. 64
- Figura 18 – Diagrama esquemático mostrando o raio crítico. 65
- Figura 19 – Princípio de funcionamento de um refratômetro (A) e refratômetro de abbe utilizado neste trabalho. 67
- Figura 20 – Refratômetros para monitoração do refino do álcool em tempo real: visão geral (A), montado em T (B). 69
- Figura 21 – Curva de calibração para a mistura binária etanol-água pela refratometria. 70
- Figura 22 – Espectrofotômetro visível modelo Femto utilizado neste trabalho (A) e sistema ótico do equipamento (B). 75
- Figura 23 – Curva de calibração para a mistura binária etanol-água pela espectrofotometria. 77
- Figura 24 – Efeito da dose de irradiação na enxertia do MMA sobre o polipropileno (PP). Fonte ^{60}Co , concentração MMA: 30 % m/m, temperatura de irradiação: 298 K e taxa de dose de irradiação: $2,0 \text{ kG.h}^{-1}$. 79
- Figura 25 - Espectro ATR/FTIR para o copolímero PP-G-MMA. G: 12,8 % (G = percentual de enxertia). 81
- Figura 26 – Micrografia no MEV mostrando: PP não modificado (A) e PP-G-MMA (B) G: 12,8 % - aumento : 603X. 82
- Figura 27 – Análise termogravimétrica (TGA) do polipropileno (A) e PP-G-MMA. G: 12,8 % m/m, análise em atmosfera de ar. 83

- Figura 28 – Processos de adsorção por interação ácido-base (A) e hidrofóbica ou dispersão (B). 85
- Figura 29- Intumescimento do copolímero PP-G-MMA a 20°C em misturas binárias etanol-água em função do tempo. Composição molar das misturas binárias na fase líquida (X_{EtOH}): 0,0 (A); 0,07 (B); 0,24 (C); 0,55 (D); 1,0 (E). 88
- Figura 30- Intumescimento do copolímero PP-G-MMA a 40°C em misturas binárias etanol-água em função do tempo. Composição molar das misturas binárias na fase líquida (X_{EtOH}): 0,0 (A); 0,07 (B); 0,24 (C); 0,55 (D); 1,0 (E). 89
- Figura 31- Intumescimento do copolímero PP-G-MMA a 50°C em misturas binárias etanol-água em função do tempo. Composição molar das misturas binárias na fase líquida (X_{EtOH}): 0,0 (A); 0,07 (B); 0,24 (C); 0,55 (D); 1,0 (E) 90
- Figura 32 - Cálculo do coeficiente de difusão (D) para esferas de PP-G-MMA a 20°C.
 X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E). 91
- Figura 33 - Cálculo do coeficiente de difusão (D) para esferas de PP-G-MMA a 40°C.
 X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E). 92
- Figura 34 - Cálculo do coeficiente de difusão (D) para esferas de PP-G-MMA a 50°C.
 X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E). 93
- Figura 35 - Coeficiente de difusão (D) em função da fração molar de EtOH para PP-G-MMA: A(20°C), B(40°C), C(50°C). 95
- Figura 36 - Calculo da energia de ativação da resina PP-G-MMA em função do recíproco da Temperatura X_{EtOH} : 0(A), 0,1(B), 0,24(C), 0,55(D), 1(E). 97
- Figura 37 - Energia de ativação (E_a) em função da fração molar de etanol para PP-G-MMA a 20°C, 40°C, 50°C. 98
- Figura 38 - Cálculo do tipo de transporte (n) para esferas de PP-G-MMA a 20°C.
 X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E). 100

- Figura 39 - Cálculo do tipo de transporte (n) para esferas de PP-G-MMA a 40°C.
 X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E). 101
- Figura 40 - Cálculo do tipo de transporte (n) para esferas de PP-G-MMA a 50°C.
 X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E). 102
- Figura 41 - Tipo de transporte (n) em função da fração molar de EtOH para PP-G-MMA:
A(20°C), B(40°C), C(50°C). 103
- Figura 42 – Diagrama esquemático de uma unidade de destilação com coluna empacotada com o copolímero PP-G-MMA. 105
- Figura 43 – Equilíbrio L-V para a mistura binária água etanol em coluna: sem recheio (A), com recheio de PP-G-MMA (B). Y_{EtOH} e X_{EtOH} representam as composições de etanol na fase líquida e vapor respectivamente. Coluna operando em condições de refluxo total. 106
- Figura 44 – Cálculo do HETP segundo McCabe-Thiele. Coluna sem recheio (A) e com recheio (B). para o cálculo foi adotado condições de refluxo total e Y_{EtOH} na alimentação igual a 95 %. 107
- Figura 45 - Dependência de HETP com a altura do empacotamento (H_{col}) na coluna de fracionamento. Dados relativos à coluna empacotada com o PP-G-MMA: Altura da coluna = 350 mm, diâmetro da coluna = 25,4 mm. Coluna sem recheio = coluna. Vigreux com altura de 330 mm e diâmetro de 25, 4 mm (HETP =30,5). Destilação em batelada. 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais fontes de carboidratos que podem ser utilizadas para a produção de etanol.	10
Tabela 2 – Processos de separação baseados nas propriedades moleculares	15

RESUMO

O etanol (EtOH) tem sido proposto há vários anos como um substituto alternativo aos processos petroquímicos. Ele pode ser produzido a partir de recursos renováveis como a cana de açúcar. Entretanto, o processo fermentativo leva à obtenção de uma solução cuja a concentração de etanol é menor que 10% de etanol. Assim, é importante desenvolver-se processos para a remoção de água do etanol. Neste trabalho, foi feita uma investigação para a separação da mistura etanol-água, em fase gasosa, utilizando-se como adsorvente o copolímero de enxerto hidrofílico, poli (propileno-graft-metacrilato de metila) (PP-G-MMA). Foi investigado o comportamento do PP-G-MMA quanto à sorção de água, etanol e da mistura binária EtOH-água. As isotermas de adsorção correspondentes ao PP-G-MMA/água, PP-G-MMA/EtOH e PP-G-MMA/EtOH-água foram avaliadas segundo a lei de Fick. A energia de ativação (E_a) foi determinada a partir dos dados de sorção. Constatou-se que a energia de ativação é dependente da concentração do etanol na mistura binária. Os resultados experimentais demonstraram que tanto o etanol como a água podem ser adsorvidos no copolímero de enxerto PP-G-MMA. Entretanto, a velocidade de sorção do etanol é muito menor relativamente à velocidade de sorção da água. Isto sugere que o processo de separação EtOH-água em fase gasosa no leito adsorvente empacotado é dependente da velocidade e não do deslocamento de equilíbrio. Esta interpretação é apoiada pelos parâmetros de solubilidade do solvente (δ_s) e polímero (δ_p), respectivamente. O mecanismo proposto considera uma orientação das moléculas de etanol na fase polimérica intumescida, que seria favorável à transferência de moléculas de etanol para a fase vapor. A capacidade de transferência de massa da coluna empacotada com PP-G-MMA foi expressa como a altura equivalente a um prato teórico (HETP). Verificou-se que o HETP diminui com a altura do empacotamento na coluna de destilação indicando um aumento da eficiência da coluna de destilação após o seu recheio com o PP-G-MMA.

ABSTRACT

Ethanol has been proposed for many years as an alternative substitute to petrochemical processes. It can be produced from renewable resources such as sugar of cane. However, the product of fermentation is a dilute solution of less than 10% of ethanol in water. Thus, the development of the efficient separation processes to remove water from ethanol are important. In this work, an investigation was carried out on ethanol-water separation, in the gas phase, employing the hydrophilic graft copolymer poly (propylene-graft-methylmethacrylate) (PP-G-MMA) as adsorbent. The sorption behavior of water and ethanol on PP-G-MMA has been investigated in relation to the adsorptive separation of water from ethanol. The adsorption isotherms of PP-G-MMA/water, PP-G-MMA/EtOH and PP-G-MMA/EtOH-water were evaluated using Fick law's. From the water-ethanol sorption data the Arrhenius activation parameter (E_a) was determined. The activation parameter was found to be dependent of the ethanol concentration in the binary mixture. The experimental results showed that ethanol as well water can adsorb on PP-G-MMA graft copolymer. The adsorption rate of ethanol, however, is much slower than that of water. This suggest that the selective removal of water from ethanol vapor in a packed-bed adsorber is likely a rate dependent, not a equilibrium-dependent processes. This interpretation is supported by a relatively greater affinity of PP-G-MMA for water, which is estimated with the δ_s and δ_p solubility parameters of the solvent and polymer, respectively. The proposed mechanism considers a particular orientation of ethanol molecules in the swollen phase which would be favorable to the transfer of ethanol molecules. The transfer capability of the PP-G-MMA packing was expressed as the height equivalent to a theoretical plate (HETP). The HETP decrease with the height of packing indicating an increasing efficiency of the packed bed distillation column.

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros trinta anos de domínio português no Brasil (1500-1530) foram caracterizados pela inexistência de um plano de ocupação da terra recém descoberta. Em 1530, preocupado em perder as terras para os franceses e o fracasso do comércio oriental levou a coroa portuguesa a organizar as terras brasileiras na forma de Capitânicas Hereditárias surgindo então dois documentos que regiam o sistema: as Cartas de Doação e os Forais. É fato conhecido que deste sistema apenas as capitânicas de Pernambuco e de São Vicente prosperaram.

Foi na Capitânia de São Vicente e Zona da Mata do Nordeste do Brasil que ocorreu a industrialização e a geração de riqueza durante os séculos XVI e XVII. Baseados em suas experiências nas ilhas do Atlântico (Açores e Cabo Verde) os portugueses resolveram no governo geral de Duarte da Costa (1553-1558) introduzir a cultura do açúcar. Neste caso, São Vicente foi a primeira Capitânia onde se fez o cultivo da cana, mas o Nordeste foi a região que mais se destacou na fabricação do açúcar. Os principais fatores que determinaram o êxito da empresa de açúcar no Brasil foram: o interesse do mercado externo; a experiência dos portugueses, a qualidade dos solos, as condições climáticas e a participação holandesa através do financiamento, refino e distribuição do produto na Europa.

A história do etanol acompanha o desenvolvimento do ciclo Otto, desde sua descoberta na Alemanha no final do século XIX até o desenvolvimento e a produção de veículos em escala industrial nos EUA através de Henry Ford, no início do século XX.

Com o desenvolvimento dos motores à combustão interna por Benz, Daimler e Marcus, o etanol disputou com a gasolina a preferência dos inventores, tendo sido realizados vários ensaios de competição entre esses combustíveis em Meaux, por Ringelman em 1893.¹

Na era do petróleo, século XX, houve muito pouco espaço para os concorrentes da gasolina havendo ao mesmo tempo, no referido século uma valorização do meio ambiente, definindo-se políticas públicas voltadas a proteção do planeta Terra.

O conflito árabe-israelense de 1967, que fez com que os países árabes adotassem o embargo do petróleo como arma punitiva às ações que apoiavam seus tradicionais inimigos causou um sério impacto econômico nos países dependentes. A consequência foi o desemprego, elevadas taxas inflacionárias e o aumento das tensões sociais. Estes efeitos foram seriamente sentidos no Brasil, desacelerando consideravelmente o desenvolvimento nacional.

Em junho de 1975 um decreto presidencial cria o Plano Nacional do Álcool e em 14 de novembro de 1975 foi instituído o Programa Nacional do Álcool, que estabelecem as bases reais ao plano, prevendo instalações de destilarias anexas e de destilarias autônomas, e também prevendo as possibilidades da utilização do álcool como insumo básico da indústria petroquímica.

A principal finalidade do Proálcool seria a de economizar divisa, sendo estimado na época que após onze anos o programa seria responsável por uma poupança de 4,4 bilhões de dólares. Na mesma época estimava-se que a substituição total da gasolina pelo álcool levaria a uma economia muito superior.

Em duas décadas o Proálcool consumiu cerca de US\$ 13 bilhões de dólares em investimentos.³

Vinte e dois anos após a sua criação, uma cortina de fumaça encobre o Proálcool. A baixa do preço do petróleo, a elevação do preço do açúcar no mercado internacional no final da década de 80 que fez as empresas do setor trocarem o álcool por açúcar deixando faltar o produto no mercado interno e pressões da Petrobrás são os principais fatores apontados como uma das causas do fracasso do Proálcool no Brasil.

Quase simultaneamente à interrupção do Proálcool, os Estados Unidos começaram a incentivar sua produção de álcool combustível sendo atualmente o segundo maior produtor do mundo com produção aproximada de 7 bilhões de litros anuais. Em primeiro lugar vem o Brasil com metade da produção mundial: em torno de 12 bilhões de litros anuais.

Com os novos conflitos no oriente médio somados às questões ambientais, o mundo volta-se para o álcool como alternativa de combustível. O governo da Índia está incentivando a construção de vinte destilarias de álcool naquele país e aprovando a mistura de 5% de álcool à gasolina. Os EUA pretendem dobrar sua produção nos próximos dois anos e países como Japão, Tailândia, Austrália e México estudam o uso do álcool como aditivo à gasolina.

1.1 Produção de Etanol – Um processo biotecnológico vital para economia mundial.

A confirmação do aumento da temperatura do planeta causado pelo desequilíbrio nas emissões de CO₂ principalmente pela queima dos combustíveis fósseis, bem como o potencial carcinogênico dos aromáticos utilizados na gasolina definem um novo horizonte para o álcool (etanol).

Nos últimos 25 anos houve grandes mudanças no mercado internacional. De 1975 quando a utilização do etanol era destinada ao segmento industrial e para bebidas, sua utilização como combustível passa a ser dominante a partir da década de 80. A Figura abaixo ilustra os principais produtores de etanol no ano de 2000.²

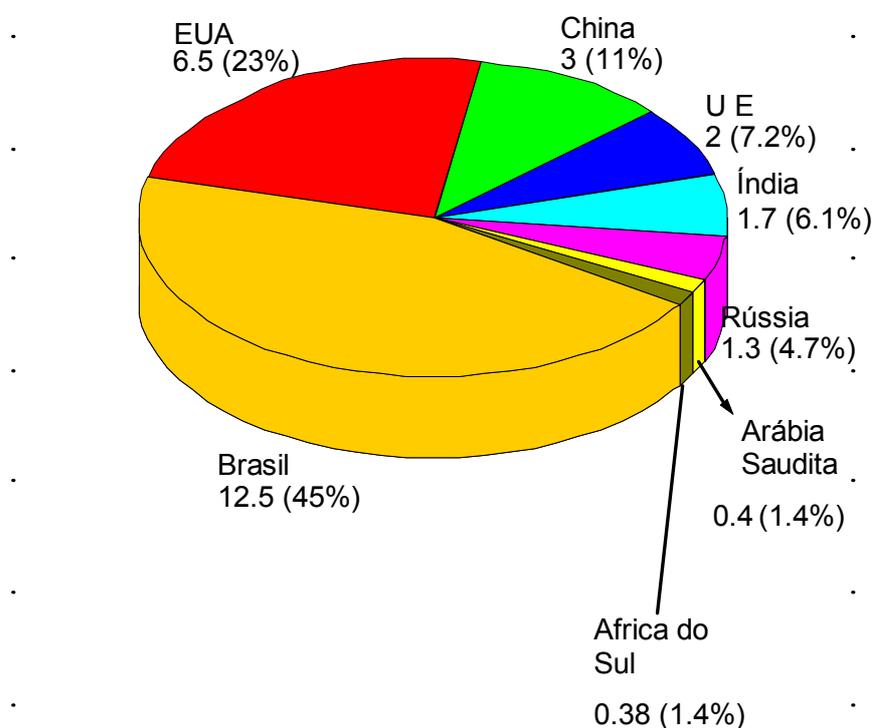


Figura 1 - Principais produtores de etanol no ano de 2000, bilhões de litros.

A indústria petroquímica surgiu na primeira Guerra Mundial, quando cientistas das nações envolvidas no conflito começaram a pesquisar um substituto para a borracha natural. Surge então a borracha sintética, usada inicialmente em pneus, isolamentos e condutores elétricos.

Com a segunda Guerra Mundial, as pesquisas ampliaram-se, diante das dificuldades de suprimentos de vários materiais estratégicos. A matéria-prima utilizada até então eram os gases e outras frações do petróleo não consumidas como combustível. Depois passou-se a utilizar também o gás natural.

A indústria petroquímica é a fonte da maior parte dos artigos de consumo disponíveis no mundo moderno. Desta maneira, a produção de plástico em todas as suas variações, tecidos, fibras sintéticas, química fina para medicamentos e insumos agrícolas possuem seu processo químico alicerçado na petroquímica.

Pela sua própria natureza criadora de substância, a indústria petroquímica responde de forma expressiva a ciclos de crescimento da economia de um país. Além disso, o padrão de comércio da petroquímica é muito desigual ao longo das diversas etapas da sua extensa e variada cadeia: modesto nas etapas iniciais quando a matéria-prima é a nafta, muito reduzido nas etapas intermediárias (pois o eteno é de difícil transporte) e substancialmente mais elevado entre os produtos finais ou mais específicos.

Embora a indústria petroquímica tenha proporcionado a substituição com vantagens, de uma série de matérias-primas utilizadas pelo homem há milhares de anos, como vidro, madeira, algodão, celulose e metais, atravessa hoje um momento de gravidade extrema: a escassez do petróleo. Sendo consumido em maiores quantidades do que a natureza é capaz de prover, as reservas globais de petróleo podem se esgotar.

Existem várias controvérsias que envolvem prognósticos sobre até quando a indústria petroquímica pode contar com o petróleo, recurso este determinante ao modelo de

desenvolvimento atual.³⁻⁴ Independentemente da opção por um prognóstico pessimista ou otimista, o álcool desponta hoje como um substituto real da petroquímica.

Desta maneira, o desenvolvimento de novos catalisadores e rotas químicas sintéticas podem substituir diversas frações comerciais derivadas do petróleo utilizadas na indústria química, minimizando assim a dependência do Brasil de matéria-prima importada.

As Figuras 2 e 3 ilustram os principais produtos petroquímicos que também podem ser obtidos do etanol. Observa-se que as rotas sintéticas são extremamente diversificadas. Torna-se possível, então, obter-se a partir do etanol desde o ácido benzóico, um precursor do ácido acetilsalicílico (aspirina) até corantes, solventes além do produto que mede hoje o nível de desenvolvimento de uma nação: o plástico.

O etanol pode ser produzido a partir de biomassas diretamente ou indiretamente de materiais fermentescíveis. A Tabela 1 ilustra as principais fontes de carboidratos que podem ser utilizados na fabricação do etanol.

As fontes de biomassa indiretamente fermentescíveis necessitam sofrer uma conversão prévia do carboidrato em glicose, de modo a torná-lo assimilável pela levedura alcoólica. Neste caso, a levedura contém um catalisador natural denominado enzima, capaz de efetuar a conversão de glicose em álcool etílico em condições operacionais bastante suaves (temperatura ambiente e pH próximo do fisiológico).

Devido às condições climáticas, o etanol é obtido no Brasil a partir da fermentação da sacarose pela ação das enzimas invertase e zimase, existentes na levedura *Saccharomyces cerevisiae* (fermento de pão). Neste caso, as reações denominam-se de hidrólise e fermentação propriamente ditas. A Figura 4 ilustra as principais reações da fermentação alcoólica.

Neste ponto vale destacar a grande vantagem que o Brasil possui relativamente aos países de clima frio como Europa e Estados Unidos. O Brasil pode produzir o etanol diretamente a partir da sacarose, matéria-prima diretamente fermentescível, enquanto que Europa e EUA produzem etanol a partir do amido, indiretamente fermentescível.

Tabela 1 – Principais fontes de carboidratos que podem ser utilizadas para a produção de etanol.

Carboidrato	Fonte
Glicose ^{DF}	Polpa de frutas
Frutose ^{DF}	Polpa de frutas
Sacarose ^{DF}	Cana de açúcar, beterraba
Amido ^{IF}	Mandioca, batata doce, milho, grãos de cereais, tubérculos em geral.
Celulose ^{IF}	Madeira, bagaço de cana, palha de arroz, sabugo de milho, casca de amendoim.

DF = Fonte diretamente fermentescível.

IF = Fonte indiretamente fermentescível.

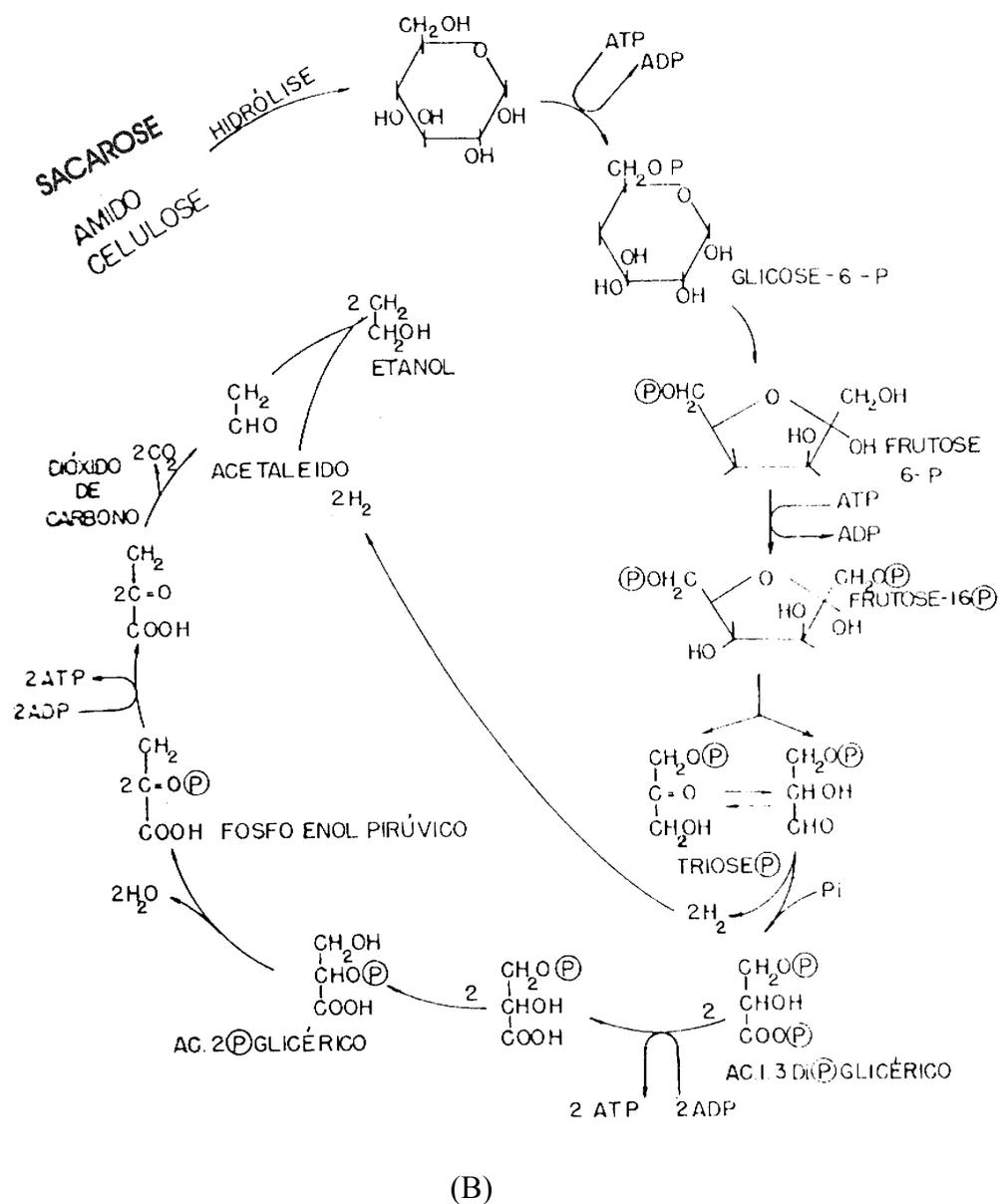
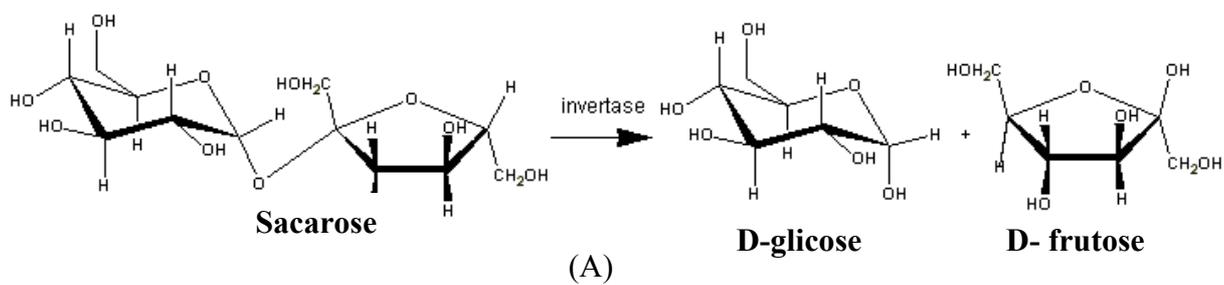


Figura 4 - Principais etapas da fermentação alcoólica. A partir da sacarose (A) e ciclo celular (B).

O processo de fermentação alcoólica (conversão dos açúcares em etanol) é efetuado em dornas cuja capacidade volumétrica é de 400.000 litros, fechada para a recuperação do etanol uma vez que o gás carbônico gerado arrasta o álcool produzido. A temperatura do processo fermentativo é mantida entre 28-30°C com a ajuda de trocadores de calor, uma vez que a reação é exotérmica:



O tempo de fermentação é de 6-8 horas produzindo um “vinho” com cerca de 9,5% de etanol. A levedura é recuperada do processo por centrifugação e o vinho delevurado é enviado para os aparelhos de destilação onde o álcool é separado, concentrado e purificado.

Normalmente as usinas de destilação produzem cerca de 350 m³ álcool/dia. Na destilação do vinho resulta um subproduto importante, a vinhaça. A vinhaça, rica em água, matéria orgânica, nitrogênio, potássio e fósforo, é utilizada na lavoura para irrigação da cana, na chamada fertirrigação. A Figura 5 ilustra uma dorna de fermentação alcoólica típica.



Figura 5 – Dornas utilizadas no processo de fermentação alcoólica

1.2. Processos de Separação Acoplados à Produção do Etanol

O processo de separação do etanol é geralmente abordado por uma disciplina da engenharia química denominada operações unitárias.⁵ Neste caso, a principal preocupação do engenheiro químico será a de extrair, de forma segura, ambientalmente correta e a baixo custo, o máximo de etanol a partir do processo fermentativo.

Processos de separação são conjuntos de operações industriais que propiciam a separação de substâncias de valor econômico, neste caso o etanol, das misturas onde se encontram utilizando processos físicos.

As operações de separação envolvem o maior grupo de processos das operações unitárias dividindo-se em métodos de separação mecânica – em se tratando de sólidos particulados ou soluções líquidas homogêneas e equilíbrio de fase – quando o processo de separação envolve uma solução líquida homogênea com diferenças no ponto de ebulição de cada componente da mistura. A classificação de alguns processos de separação em função das propriedades físicas ou químicas dos componentes a serem separados são apresentados na Tabela 2.

O processo de separação mais amplamente utilizado na indústria do álcool é a destilação. Esta operação, também denominada fracionamento, envolve como principal agente de separação o calor. Este método de separação está baseado nas diferenças do ponto de ebulição de cada componente da mistura, ou seja, a facilidade maior ou menor de cada componente se tornar vapor. A Figura 6 mostra o diagrama de equilíbrio líquido-vapor (L-V) para o sistema binário etanol-água à pressão atmosférica.

Tabela 2 – Processos de separação baseados nas propriedades moleculares de uma substância.

Propriedade Molecular	Processo de Separação
Tamanho (volume, raio de van der Waals)	Filtração, microfiltração, ultrafiltração, diálise separação gasosa, cromatografia de permeação em gel
Pressão de vapor	Destilação
Ponto de congelamento	Cristalização
Afinidade	Extração, adsorção, absorção hiperfiltração, separação de gás, pervaporação, cromatografia por afinidade.
Carga elétrica	Troca de íons, eletrodialise, eletroforese
Densidade	Centrifugação
Natureza química	Complexação, membranas líquidas

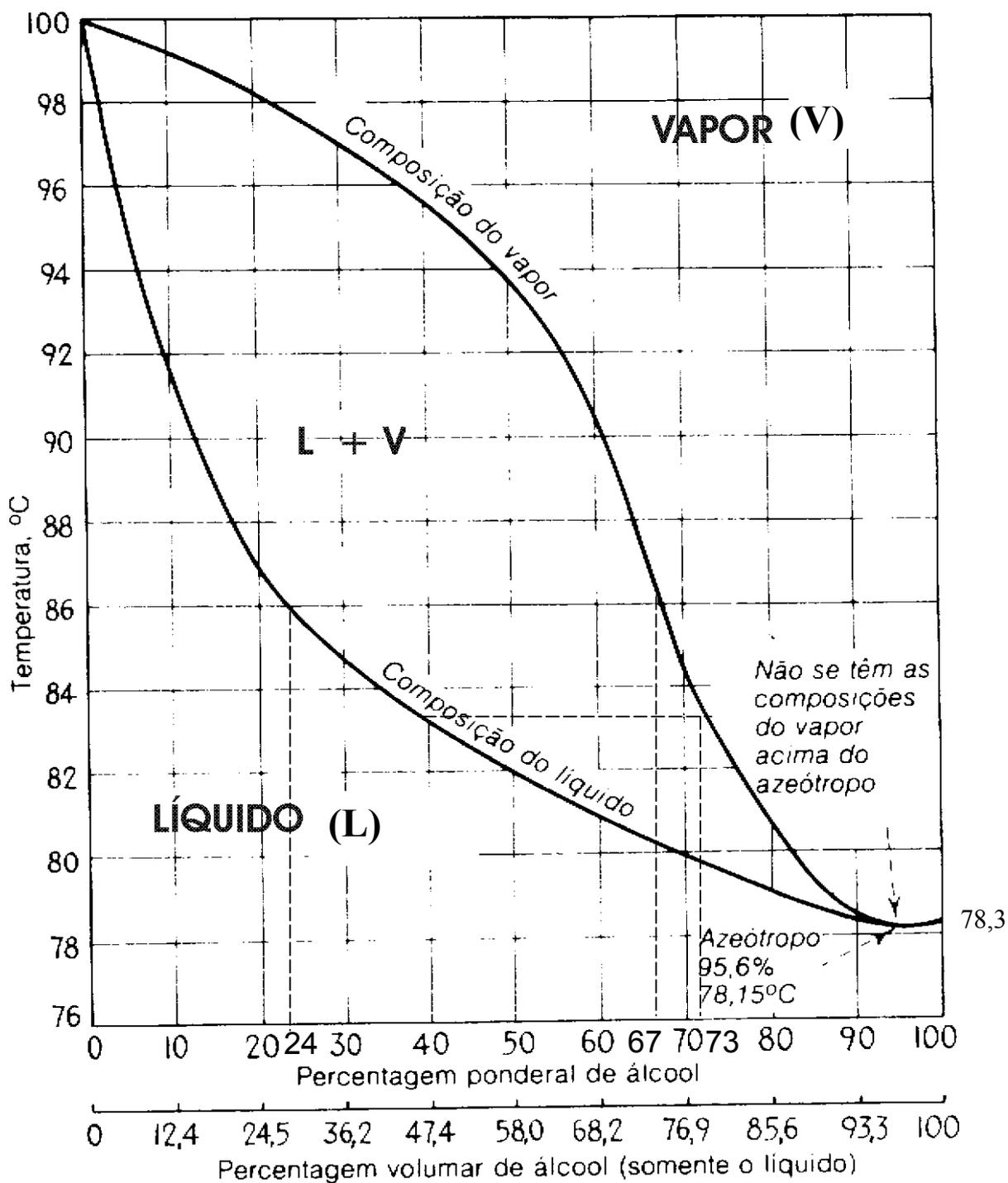


Figura 6 – Composição do vapor e do líquido do sistema etanol-água, a 760 mmHg, em função da temperatura (variação isobárica da temperatura).

Existem vários aspectos que merecem ser apontados no diagrama L-V da Figura 6:

1) a regra das fases estabelece que:

$$F = C + 2 - P$$

Na região indicada como líquido, existe apenas uma fase (P) para esta solução de 2 componentes (C). Portanto a regra das fases indica que existem 3 graus de liberdade para o sistema etanol-água. Na região indicada como vapor, o sistema existe apenas em 1 fase e os mesmos critérios se aplicam.

Na região indicada como líquido + vapor existem 2 fases presentes em equilíbrio e como a pressão é mantida fixa, resta apenas 1 grau de liberdade. Isto corresponde a dizer que para uma solução cuja a temperatura é de 86 °C as composições do líquido e vapor são 0,24 e 0,67 respectivamente.

2) O diagrama L-V da mistura binária água-álcool permite relacionar a uma determinada temperatura a composição do vapor em equilíbrio com a fase líquida (no processo isobárico). Por exemplo, uma solução onde X_2 (etanol, solução) = 0,40 está em equilíbrio com o vapor que é lido da curva superior (curva do vapor) a mesma temperatura de 83,8°C. Este gráfico indica Y_2 (etanol, vapor) = 0,73, e portanto o vapor é mais rico em etanol.

Outro aspecto importante do diagrama L-V, representado na Figura 7 (A), é a seqüência de eventos que se observa no aquecimento da mistura líquida etanol-água, à pressão constante, a partir de uma temperatura baixa, correspondente ao ponto **a**, até uma temperatura superior, **a''**.

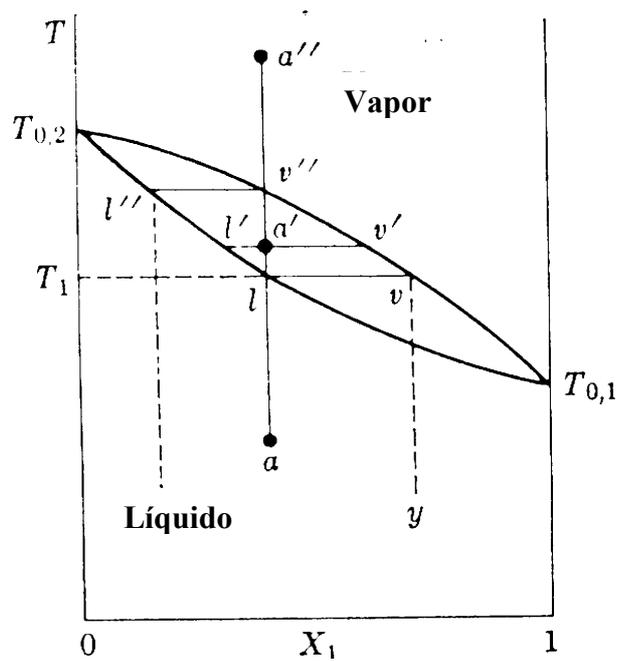
Em **a**, o sistema consiste em líquido; com o aumento da temperatura, o sistema permanece no estado líquido até o ponto **l**, nesta temperatura T_1 aparecem os primeiros traços do vapor de composição **y**. O vapor é muito mais rico do que o líquido em etanol uma vez que este é o componente mais volátil. Continuando com o aumento da

temperatura, o ponto se desloca para a' e a composição do líquido varia continuamente ao longo de $l'l'$ e a composição do vapor varia continuamente ao longo de $v v'$. Em a' a razão entre o número de moles do líquido e do vapor é dada por $\frac{\overline{a'v'}}{\overline{a'l'}}$ ou seja; a conhecida regra da alavanca da engenharia química.

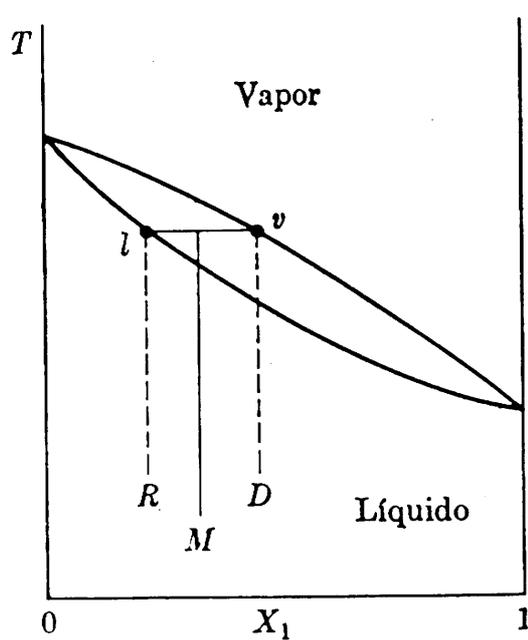
Se a temperatura for aumentada mais, em v'' desaparece o último traço de líquido de composição X'' . Em a'' todo o sistema se encontra na fase vapor.

Quando existe um processo de transferência de massa ou seja, remove-se uma parte do vapor nos primeiros estágios do processo seguido de condensação o condensado ou destilado, é mais rico no componente mais volátil (etanol), enquanto que o líquido se empobrece quanto a este componente.

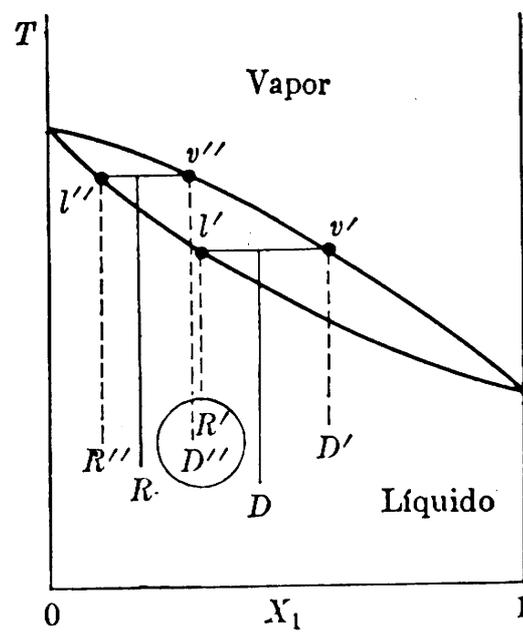
A Figura 7-(B) ilustra o processo do aumento da temperatura de uma mistura M até que a metade dela se evapore, e a outra metade permaneça líquida. A composição do vapor é v e do resíduo R é l . O vapor é removido e condensado, dando um destilado D de composição v .



(A)



(a)



(b)

(B)

Figura 7 – Ilustração da variação isobárica da temperatura para uma mistura binária

(A) e, processo de destilação (B).

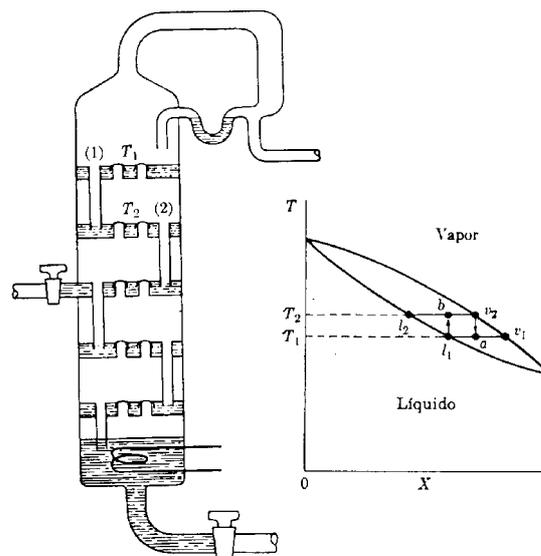
Em seguida, o destilado é aquecido até que a metade evapore (Figura 7(B)-b). O vapor é removido e condensado; obtemos um destilado D' com composição v' e um resíduo R' com composição l' . O resíduo original R é tratado do mesmo modo: o destilado é D'' e o resíduo R'' . como D'' e R'' possuem aproximadamente a mesma composição, podem-se juntá-los e o processo em seguida, é repetido com as três frações R'' , $(D'' + R')$ e D' . A continuação do processo finalmente leva a um destilado quase puro de líquido mais volátil e a um resíduo constituído pelo líquido menos volátil, denominado no caso do processo fermentativo de vinhaça.

O tempo e o trabalho requeridos para o processo de destilação do álcool por bateladas torna-o contra produtor sendo introduzido o processo contínuo por intermédio das colunas de fracionamento. A Figura 8 ilustra uma coluna de fracionamento típica dos processos de destilação do álcool.

A coluna de fracionamento é aquecida em sua parte inferior pelo refeedor, um sistema que fornece o calor necessário para vaporizar a solução binária água-álcool. Ao longo da coluna existe um gradiente de temperatura sendo o topo mais frio do que a extremidade inferior.



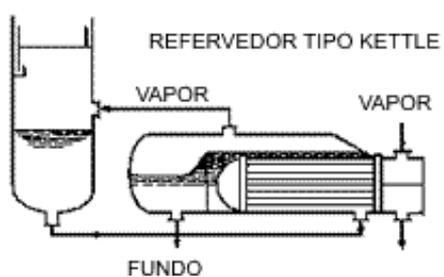
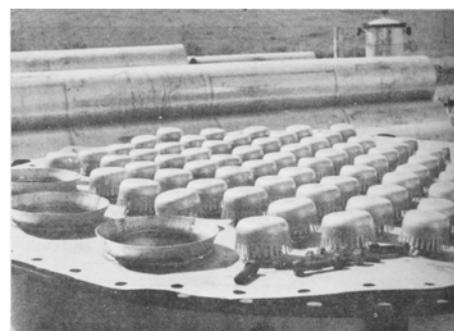
(A)



(B)



(C)



(D)



Figura 8 – Equipamentos de operações unitárias para o fracionamento do álcool:

Vista panorâmica de uma coluna de destilação (A), esquema de uma coluna de destilação com borbulhamento (B), tipos de recheio (C) e esquema de ligação do refervedor com a coluna (D).

Considerando a Figura 8 (B), se a temperatura no topo da coluna é T_1 e supondo que o vapor recolhido nesta está em equilíbrio com o líquido que existe no prato superior, o prato número 1, as composições do líquido e do vapor são dadas por l_1 e v_1 . No prato seguinte, o número 2, a temperatura é T_2 , ligeiramente superior; o vapor que abandona esse prato tem a composição v_2 . Quando este vapor sobe ao prato 1, ele é resfriado até a temperatura T_1 , ponto *a*. Isto quer dizer que uma parte do vapor v_2 se condensa para formar l_1 ; sendo l_1 mais rico no constituinte menos volátil, o vapor que abandona o prato é mais rico no componente mais volátil e no equilíbrio sua composição é dada por v_1 . Isto se repete em todos os pratos da coluna.

O vapor sobe pela coluna e vai se resfriando e devido a esse resfriamento o componente menos volátil condensa de preferência e o vapor é enriquecido no componente mais volátil em sua ascensão pela coluna. Se em cada posição da coluna o líquido estiver em equilíbrio com o vapor, então, a composição do vapor será dada pela respectiva curva de composição Figura 8 (B). A temperatura em qualquer ponto é uma função da posição deste ponto na coluna. A temperatura do líquido l_1 em sua queda para o prato inferior sobe a T_2 e o ponto de estado ascende a *b* como aparece na Figura 8 (B). A vaporização de uma parte do componente mais volátil dá origem ao vapor de composição v_2 e o líquido passa à composição l_2 . em seu fluxo para baixo, o líquido vai se tornando cada vez mais rico no componente menos volátil.

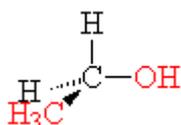
A ascensão de vapor e a queda do líquido pela coluna leva a uma redistribuição contínua dos dois componentes entre as duas fases para estabelecer o equilíbrio em cada temperatura (posição) da coluna.

A fim de promover um contato eficiente entre o líquido e o vapor uma variedade de enchimentos para colunas de destilação foram desenvolvidos, sendo utilizado atualmente

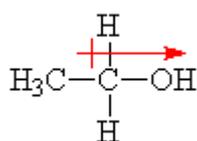
uma variedade de materiais desde pequenas peças cerâmicas de diversos formatos (anéis raching), esferas de vidro até as bandejas ou pratos perfurados e de válvula.⁶

O objetivo final dos “recheios” ou enchimentos de colunas de fracionamento sempre é o de espalhar o líquido em camadas relativamente finas de modo que a redistribuição dos componentes possa ocorrer com rapidez. Ressalta-se que, se os pontos de ebulição são muitos próximos a coluna precisa ter um número grande de pratos teóricos. Por outro lado, basta uma coluna com poucos pratos teóricos para separar os componentes da mistura. A Figura 9 mostra um diagrama esquemático de uma unidade de destilação típica e os tipos de recheio comumente utilizados. Muitas vezes o recheio de uma coluna de refino de álcool tem por objetivo otimizar a separação do etanol na mistura etanol-água uma vez que estes dois líquidos tendem a formar um azeótropo.

O etanol ou álcool etílico, possui como grupo funcional a hidroxila, -OH, que dá à molécula características polares. A estrutura do álcool etílico é apresentada logo abaixo:



Desta maneira, observa-se que o álcool etílico contém oxigênio, um dos elementos que mais atraem para si pares de elétrons de ligação, quando ligados a outros átomos. Assim, é como se o par de elétrons C:O se "deslocasse" mais para o oxigênio, criando um dipolo. Isto pode ser representado esquematicamente por:



Neste caso, o carbono fica "mais positivo" por perder parte de sua densidade eletrônica, enquanto o oxigênio fica "mais negativo" por receber essa densidade eletrônica extra. Portanto, o etanol é em princípio, uma molécula polar.

As conseqüências dessa propriedade são muito importantes para se ter uma boa idéia das variações das propriedades químicas e físicas dos álcoois. Primeiramente, existe o princípio de que solventes polares dissolvem com facilidade solutos polares, e isso explica porquê o etanol é tão solúvel em água. De fato, o etanol é tão miscível com a água que forma misturas especiais, chamadas de azeótropos. Os azeótropos são soluções onde os componentes não podem ser separados por destilação simples: ao se aquecer a mistura binária água-etanol, primeiro começa a evaporar o etanol, que tem o ponto de ebulição mais baixo, até a solução atingir uma determinada concentração água/etanol.

A partir daí é essa mistura água/etanol quem vai evaporar. Os vapores produzidos passam a ter então, a mesma concentração do líquido que lhes está dando origem; este ponto é chamado de "azeótropo" e corresponde a uma concentração máxima de 97,1% em volume (v/v), equivalente a 95,5% em massa (m/m), sendo o restante, água. Sendo desejado uma maior concentração em etanol, é preciso utilizar alguma técnica de desidratação do álcool, estando disponível atualmente vários processos. Os mais utilizados são a adição de um terceiro componente como o ciclo hexano que irá formar um outro azeótropo de ponto de ebulição mais baixo (destilação azeotrópica), adição de etilenoglicol ou glicerina (destilação extrativa).

A formação de um azeótropo na coluna de retificação determina a existência de duas classes de álcool: álcool hidratado e álcool anidro ou absoluto. As especificações para os tipos de álcool hidratado e do anidro dependem basicamente da aplicação que será dada ao álcool.

Especificamente ao álcool anidro combustível, é mostrado que a especificação americana quanto ao grau alcoólico (99,0 %v/v mínimo) foi baseada nos estudos de equilíbrio com misturas de gasolina, etanol e água, enquanto que a brasileira (99,6 %v/v) não tem consistência técnica e é muito rígida, encarecendo a produção do álcool.

A formação de azeótropo água-etanol está indicado na Figura 6. Observa-se que a temperatura da mistura permanece constante acima de 95 % de etanol na mistura.

A importância do processo de destilação em biotecnologia se deve à sua eficiência no processo de separação da mistura binária etanol-água. Entretanto, a taxa de consumo energético do refeedor é diretamente proporcional a fração molar de água o que demanda na operação de fracionamento uma grande quantidade de energia..

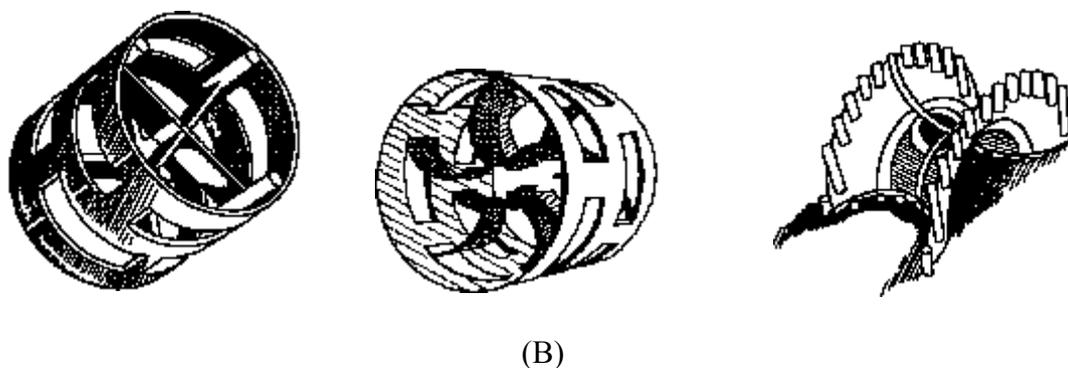
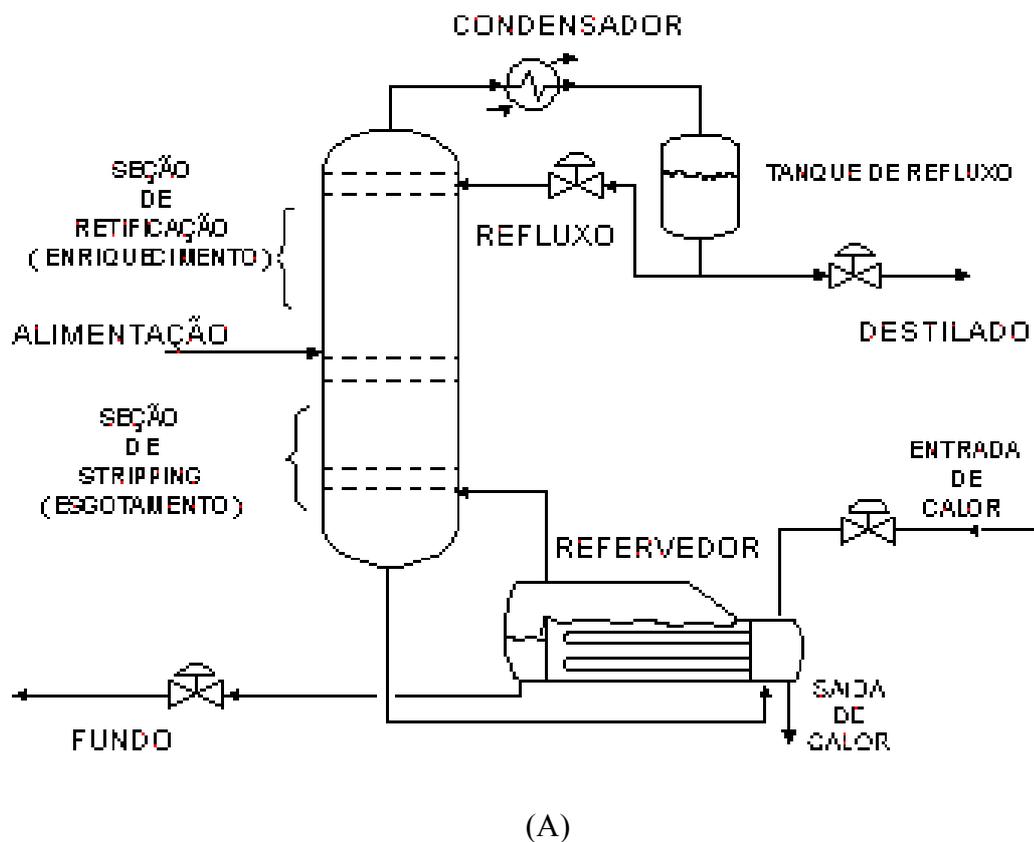


Figura 9 – Diagrama esquemático de uma unidade de destilação (A) e anéis Raschig para o recheio da coluna (B).

1.3. Utilização de Polímeros Hidrofílicos nos Processos Biotecnológicos.

Inúmeras tecnologias foram desenvolvidas nas últimas três décadas com a finalidade de se reduzir o consumo de energia no processo de fracionamento da mistura binária etanol-água.⁷⁻¹¹ Assim, processos envolvendo as técnicas de pervaporação, peneiras moleculares¹²⁻¹⁴, processos de extração supercríticos¹⁵, fibras ôcas¹⁶ e as resinas trocadoras de ions¹⁷ tem se destacado na literatura como técnicas de purificação do etanol em escala industrial.

Embora tais tecnologias possuam uma eficiência elevada, sua implementação bem como a formação de mão-de-obra especializada é sobretudo incipiente nos países emergentes devido em grande parte ao elevado custo do implemento bem como a manutenção da planta operacional.

Recentemente, uma classe de materiais que tem chamado a atenção dos engenheiros de processo para sua utilização na separação de misturas binárias etanol-água são os polímeros com elevada capacidade de sorção de água ou hidrogéis.¹⁸

Atualmente os polímeros tipo hidrogéis tem sido amplamente utilizados nos processos de separação acoplados à indústria de base biotecnológica particularmente na purificação ou liberação de compostos bioativos de interesse imediato da indústria farmacêutica.¹⁹⁻²²

Uma classe de hidrogéis importante para os processos de operações unitárias da engenharia química particularmente o processo de separação água-álcool, são os copolímeros de enxerto de elevada hidrofílicidade denominados copolímeros de enxerto tipo hidrogéis.

O copolímero de enxerto tipo hidrogel é constituído por uma matriz polimérica hidrofóbica na qual é introduzido uma macromolécula com propriedades hidrofílicas.

A hidrofiliçidade ou capacidade de sorçõo de água do copolímero de enxerto dependerá dos grupos químicos funcionais característicos da macromolécula enxertada na matriz polimérica.

A enxertia de hidrogéis em uma matriz polimérica é uma técnica muito atrativa para a síntese de materiais destinados ao recheio das colunas de destilação, dado as propriedades térmicas e mecânicas do copolímero de enxerto resultante. A Figura 10 ilustra o copolímero de enxerto utilizado neste trabalho, no caso o poli(propileno-graft-metacrilato de metila) (PP-G-MMA).

Trabalhos recentes da literatura especializada envolvem o estudo da interação de copolímeros de enxerto com misturas binárias água-álcool, indicando desde então um crescente interesse na aplicação destes materiais nos processos fermentativos.²³⁻²⁴

O processo de síntese química de copolímeros de enxerto hidrofílicos requer energia, competindo em termos de custo com o processo de fracionamento da mistura binária etanol-água.

Com o fim de tornar economicamente mais viável a fabricação de suportes tipo hidrogéis para a indústria do álcool, é necessário modificar-se a superfície dos polímeros comercialmente disponíveis, melhorando ou imputando-lhes propriedades hidrofílicas, o que pode ser alcançado pela técnica de copolimerização por enxertia via radiação ionizante.

A obtenção de copolímeros de enxerto via radiação ionizante tornou-se alvo de grandes investimentos pelos países desenvolvidos em função do grande potencial de aplicação destes materiais na engenharia.

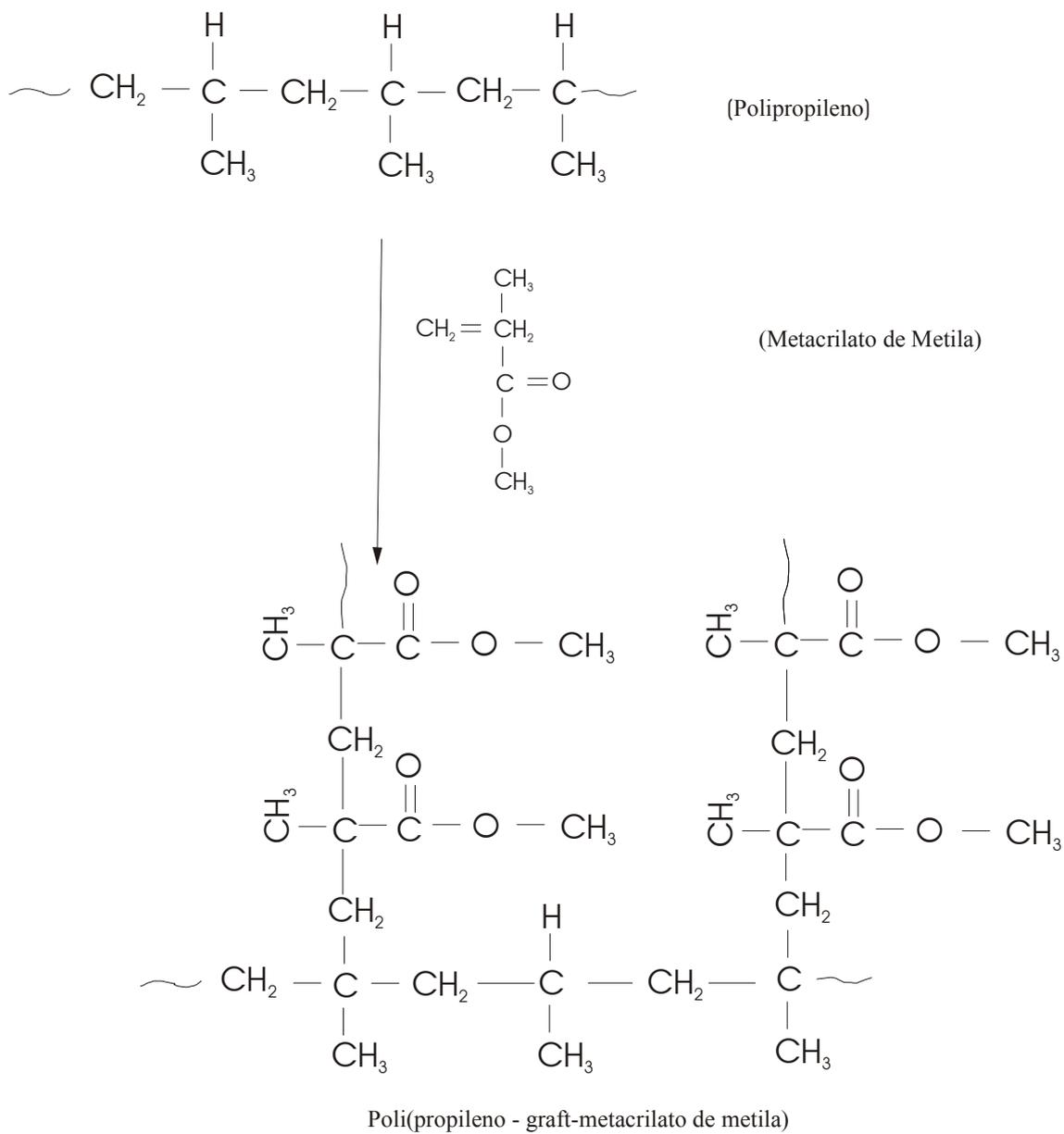


Figura 10 – Estrutura química do copolímero de enxerto PP-G-MMA

1.4. Técnicas de síntese de polímeros hidrofílicos utilizando a radiação ionizante.

Estudos cinéticos de polimerização induzida pela radiação tem sido realizados nas últimas 5 décadas para uma grande variedade de monômeros polimerizados em solução ou em fase gasosa contribuindo para a elucidação de mecanismos reacionais²⁵⁻²⁶. Desses estudos foram comprovados que:

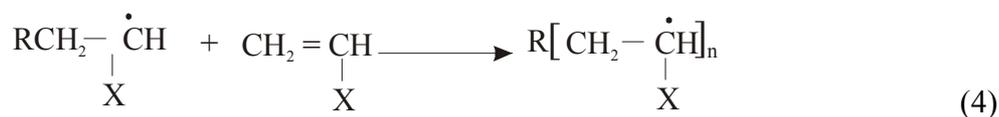
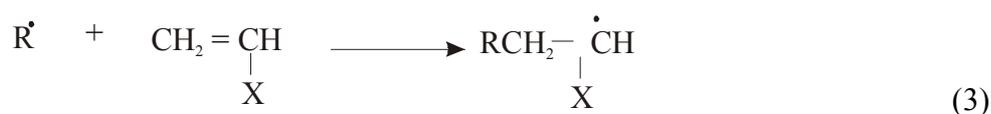
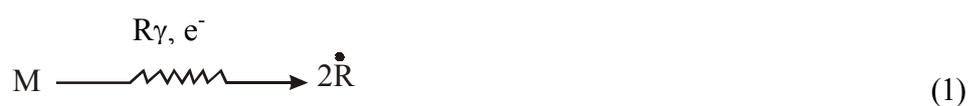
- a) A polimerização ocorre pelo mecanismo via radical livre;
- b) O mecanismo de polimerização sempre envolve uma terminação mútua de crescimento de cadeias;
- c) A velocidade de polimerização pode ser relacionada com a velocidade de produção de radicais no solvente;
- d) A velocidade de produção de radicais no solvente é relacionada com a química da radiação do solvente.

Os rendimentos da polimerização induzida pela radiação são elevados, podendo citar-se como vantagens²⁷

- a) O processo é limpo, ou seja, no final do processo não há a presença de resíduos causado pela decomposição de iniciadores ou catalisadores químicos,
- b) Permite o uso de um grande intervalo de taxas de dose de irradiação e portanto, diferentes velocidades de iniciação,
- c) Existe muito pouco ou nenhum efeito da temperatura,
- d) Não há perigo de descontrole reacional devido à exotermia da etapa de propagação,
- e) Há possibilidade de iniciação no estado sólido.

Estas características permitem a obtenção de polímeros de alta pureza, podendo ser utilizados para a fabricação de membranas hidrofílicas, artigos óticos e outros polímeros de aplicações na medicina e biotecnologia.²⁸⁻²⁹

A investigação sistemática da polimerização induzida pela radiação demonstrou que o mecanismo seguido durante a reação de polimerização era via radical livre. Neste processo os radicais gerados no meio pela radiólise do monômero M e eventualmente o solvente S adicionam-se à dupla ligação do monômero iniciando o crescimento das cadeias poliméricas:



Os radicais R^\bullet tornam-se quimicamente ligados à cadeia polimérica terminal e são portanto eliminados do meio reacional.

Os radicais poliméricos podem combinar-se entre si ou com a cadeia em crescimento RM_n^\bullet :



Geralmente as reações (3), (6) e (7) são competitivas e as regras de competição se aplicam ao sistema. Se a concentração do monômero for muito alta e a taxa de dose baixa, as reações (6) e (7) tornam-se desprezíveis reagindo todos os radicais livres com o monômero na reação³⁰.

Para muitas aplicações as propriedades da superfície de um copolímero são de igual ou maior importância que as propriedades do interior da matriz polimérica (bulk). No caso da interação com líquidos, propriedades como molhabilidade, adesão e sorção das superfícies poliméricas possibilitam a aplicação dos materiais poliméricos na biotecnologia.³¹

Superfícies poliméricas podem ser modificadas física, química ou biologicamente. As modificações físicas e químicas são feitas pela simples deposição física de outros componentes como surfactantes e polímeros ou, pela modificação química direta com a introdução de grupos funcionais específicos, como $-SO_3$, $C=O$, $-COOH$, etc.³¹

As fontes de energia mais comumente utilizadas para modificação química são radiações ionizantes provenientes de irradiador gama (^{60}Co), acelerador de elétrons, reatores de descarga de plasma e fotoquímicos (UV e O_3).³²⁻³⁴

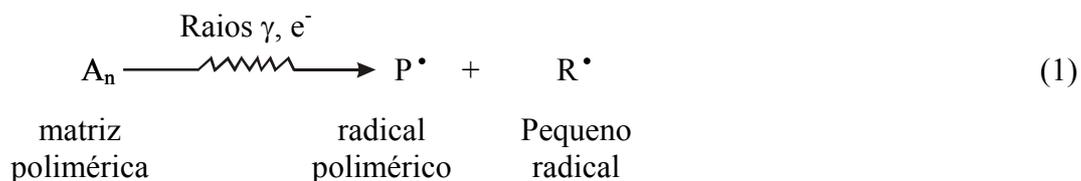
A técnica de enxertia induzida pela radiação é um método alternativo de modificação de materiais poliméricos.³⁵ Pelo uso desta técnica, a modificação pode ser feita somente a nível de superfície, ou se desejado, também no interior da matriz polimérica. O produto polimérico obtido de um processo de enxertia é chamado de copolímero de enxerto.

Um copolímero de enxerto é composto de uma cadeia principal ao longo da qual existem novas cadeias poliméricas ligadas chamadas cadeias enxertadas.

O mecanismo da copolimerização por enxertia é análogo ao da homopolimerização, sendo que as espécies iniciadoras são radicais poliméricos. A reação de enxertia pode ser dividida em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação³⁶.

Iniciação

Nesta etapa a matriz polimérica ao ser exposta à radiação ionizante produz as espécies iniciadoras da reação:



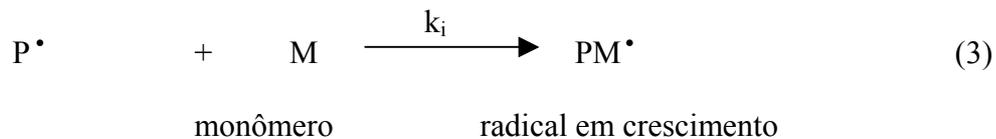
A velocidade de formação dos radicais P^\bullet e R^\bullet depende somente da intensidade da radiação (I):

$$R \propto I \quad (2)$$

$$R = k.I$$

sendo k uma constante de velocidade.

O radical P^\bullet induz a reação de propagação:



A velocidade de iniciação da reação de enxertia é,

$$R_i = k_i \cdot [P^\bullet] \cdot [M] \quad (4)$$

sendo k_i uma constante para a iniciação da reação de enxertia. A etapa seguinte ao processo de reação denomina-se propagação.

Propagação



Neste caso, a velocidade de propagação (R_p) depende somente da concentração de radicais livres e do monômero. Logo.

$$R_p = k_p \cdot [PM_n^\bullet] \cdot [M] \quad (6)$$

A etapa de propagação é acompanhada do processo de terminação. Neste caso, o tipo de solvente utilizado no processo de polimerização e a temperatura são fatores determinantes desta etapa.

Terminação

Se dois macrorradicais se combinam então a reação é terminada e o copolímero de enxerto é formado. A velocidade de terminação (R_t) depende somente do quadrado da concentração de radicais,

$$R_t = 2k_t \cdot [PM_n^\bullet]^2 \quad (7)$$

Assim, a velocidade da reação de terminação aumenta mais rapidamente que a reação de propagação quando a concentração de radicais é elevada.

Se assumirmos que o comprimento da cadeia polimérica é longo, então a reação de iniciação pode ser desprezada em relação à reação de propagação. Assim, a seguinte reação para a velocidade de enxertia pode ser obtida:

$$R_p = k_p \cdot [PM_n^\bullet] \cdot [M] \quad (8)$$

Introduzindo a hipótese do estado-estacionário de que a velocidade de variação da concentração de radicais é pequena quando comparada a sua velocidade de formação e desaparecimento, então teremos que,

$$k_i [P^\bullet] \cdot [M] = 2 k_t [PM_n^\bullet]^2 \quad (9)$$

ou,

$$R_i = 2k_t [PM_n^\bullet]^2 \quad (10)$$

Portanto,

$$[PM_n^\bullet] = [R_i / 2k_t]^{1/2} \quad (11)$$

Substituindo (11) em (8), encontramos a seguinte equação:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [R_i / 2k_t]^{1/2} \quad (12)$$

Embora não seja rigorosamente correto assumir a hipótese do estado estacionário de radicais livres capazes de iniciar a reação de copolimerização, Restaino e Reed³⁷ tem mostrado que esta hipótese é amplamente justificada para a enxertia do acetato de vinila sobre o poli(tetrafluoro-etileno). Os autores ressaltam no entanto, que a hipótese do estado estacionário aplica-se apenas aos radicais formados na superfície da matriz polimérica e não àqueles criados dentro do filme.

Existem basicamente três diferentes métodos para preparar um copolímero de enxerto através da radiação ionizante: irradiação simultânea, pré-irradiação e peroxidação³⁸.

O método da irradiação simultânea é também chamado de enxertia mútua (ou direta). Neste método de enxertia, o polímero a ser modificado é irradiado diretamente na presença do monômero, podendo este estar em fase condensada ou gasosa. A irradiação é usualmente realizada na ausência de ar.

O método da pré-irradiação envolve a irradiação da matriz polimérica que é depois colocada em contato com o monômero na fase líquida ou gasosa. A enxertia ocorre pela reação do monômero com os radicais capturados na matriz polimérica. Esta técnica é quase totalmente inibida pelo oxigênio, exigindo procedimentos de deaeração.

O método da peroxidação consiste na irradiação de uma matriz polimérica em presença de ar, levando à obtenção de peróxidos e hidroperóxidos.

O peso molecular da cadeia enxertada é também controlado por outros fatores como a presença de agentes transferidores de cadeia, concentração do monômero, temperatura reacional e viscosidade do meio. A difusão do monômero dentro da matriz polimérica desempenha um papel importante no método da enxertia simultânea, já que é por este meio que o monômero atinge os sítios ativos dentro da matriz polimérica.³⁹

Teoricamente qualquer substrato polimérico pode ser enxertado pela radiação. Contudo a eficiência no processo de enxerto depende da natureza da matriz polimérica bem como do monômero utilizado, ou seja um dado monômero em particular pode enxertar bem sobre uma dada matriz, polimérica podendo no entanto, não enxertar bem sobre outros polímeros⁴⁰

A eficiência da enxertia induzida pela radiação depende do rendimento de radicais livres (G) da matriz polimérica e do monômero utilizado. O valor G é definido como o número de radicais livres formados por 100 eV de energia absorvidos por grama de material.

No método da enxertia simultânea particularmente, somente os casos onde o valor G da matriz é alto e o do monômero é baixo, pode possibilitar uma enxertia efetiva⁴¹.

1.5 OBJETIVOS

Com base no exposto, os seguintes objetivos podem ser apontados neste trabalho:

1. Objetivo Geral

Avaliar o desempenho do copolímero de enxerto PP-G-MMA no processo de separação do etanol da mistura binária etanol-água.

2. Objetivos Específicos

Serão estudadas as seguintes variáveis com a finalidade de avaliar o desempenho do PP-G-MMA no processo de separação:

1. Efeito da enxertia do monômero MMA na hidrofiliabilidade do PP.
2. Efeito da concentração de etanol no processo de difusão da mistura etanol-água no copolímero de enxerto.
3. Influência da temperatura na difusão da mistura binária no copolímero de enxerto.
4. Comparar o desempenho da coluna de destilação empacotada com o PP-G-MMA e sem recheio no processo de separação do etanol da mistura binária etanol-água.

2.FENOMENOLOGIA DA DIFUSÃO DE ÁGUA EM HIDROGÉIS

De acordo com Aithal et.al ⁵⁷⁻⁵⁸ a absorção de líquidos por membranas poliméricas é considerado um processo de difusão. A difusão de líquidos e o processo de relaxação em um polímero acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g) são governados principalmente pela mobilidade de segmentos da cadeia que é afetado pelo volume total de vazios e sua distribuição dentro da matriz polimérica. Neste caso as cadeias poliméricas ajustam-se rapidamente na presença das moléculas de líquido penetrante não havendo, portanto anomalias no processo de difusão e o processo então pode ser descrito pela segunda lei de Fick como também informado por De Queiroz et.al. ⁵⁹⁻⁶¹

A situação real consiste em esferas de copolímero de enxerto poli(propileno-g-metacrilato de metila) (PP-G-MMA), imersas em soluções de uma mistura de água/etanol.

Isto acarreta um fluxo em todas as direções para o interior das esferas \vec{r} (x, y, z).

Se $C(x, y, z, t)$ é em um dado ponto \vec{r} num instante t, a segunda lei de Fick para o transporte dentro da esfera ilustrado na Figura 11 é :

$$\frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} = \vec{\nabla} (D \vec{\nabla} C(x, y, z, t)) \quad 2^{\text{a}} \text{ lei de Fick} \quad (2.1)$$

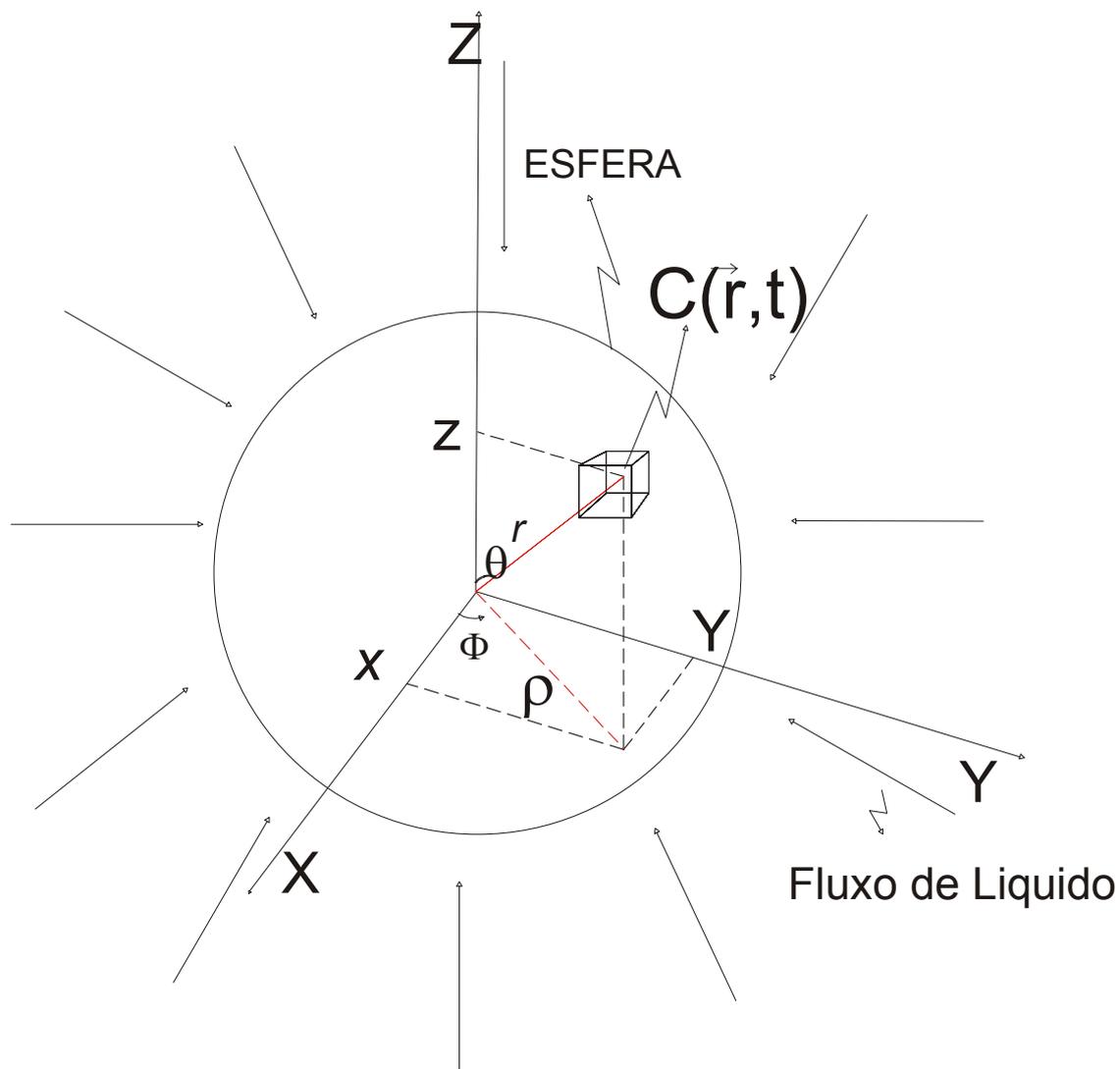


Figura 11 - Representação do fenômeno da difusão em uma matriz polimérica esférica.

Sendo: D = Coeficiente de difusão que pode depender de (x, y, z, t)

Para D constante no tempo e homogêneo no espaço, a equação (2.1) torna-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} C = D \vec{\nabla}^2 C \quad , \text{ com} \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{operador laplaciano em coordenadas cartesianas}).$$

Para facilitar a abordagem matemática do problema e em se tratando de material de geometria esférica, passaremos a adotar o sistema de coordenadas esféricas (r, φ, θ) .

A equação (2.2) em coordenadas esféricas torna-se:

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 C(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

Sendo que o laplaciano nestas coordenadas, assume a seguinte forma:

$$\vec{\nabla}^2 C(\vec{r}, t) = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r C(\vec{r}, t)) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C(\vec{r}, t)}{\partial \phi^2} \right] \quad (2.4)$$

Fazendo $C(\vec{r}, t) = C(r, t)$, ou seja a penetração do fluxo de líquido na esfera não depende de φ e θ para uma dada distância (r) , a equação (2.4) reduz-se a:

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r C(r, t))}{\partial r^2} \quad (2.5)$$

Para resolvermos a eq.(2.5) acima é preciso estabelecer as condições de contorno.

Para o nosso problema estas condições são:

$$\begin{array}{l} \text{condições} \\ \text{de} \\ \text{contorno} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C(r, 0) = 0 \quad , \quad 0 \leq r \leq b \quad \text{condição inicial} \\ C(b, t) = C_b = \text{constante}, t \geq 0 \quad \text{condição de fronteira} \end{array} \right.$$

Assim temos o seguinte “problema de contorno” para ser resolvido.

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r C(r, t))}{\partial r^2}$$

$$C(r, 0) = 0 \quad , \quad 0 \leq r \leq b$$

$$C(b, t) = C_b \quad , \quad t \geq 0$$

Método de resolução

Para resolvermos este problema vamos primeiramente propor que

$$C(r,t) = W(r,t) + V(r) \quad (2.6)$$

com $W(r,t)$ e $V(r)$ funções a determinar.

Derivando a eq.(2.6) acima e substituindo em (2.5) temos

$$\frac{\partial W(r,t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r W(r,t)}{\partial r^2} + D \frac{1}{r} \frac{d^2 r V(r)}{dr^2} \quad (2.7)$$

Vamos impor agora que

$$\frac{d^2(rV(r))}{dr^2} = 0 \quad (2.8) \quad \text{e} \quad V(b) = C_b \quad (2.9)$$

$$\text{assim } \frac{d}{dr}(rV(r)) = a = \text{constante} \quad (2.10)$$

integrando a eq. (2.10) temos que

$$rV(r) = ar + b \quad (2.11)$$

ou

$$V(r) = a + \frac{b}{r} \quad (2.12)$$

Com a e b constantes a determinar. Para que $V(r)$ esteja definida para todo $0 \leq r \leq b$ devemos ter $b = 0$ e da condição $V(b) = C_b$ temos que

$$V(b) = a = C_b \quad \text{portanto } V(r) = C_b \quad (2.13)$$

Substituindo (2.8) em (2.7) temos que

$$\frac{\partial W(r,t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r W(r,t)}{\partial r^2} \quad (2.14)$$

$$\text{De (2.6) temos que } W(r,t) = C(r,t) - V(r) = C(r,t) - C_b \quad (2.15)$$

Portanto as condições de contorno de $W(r,t)$ serão

$$W(r,0) = C(r,0) - V(r) = -V(r) = -C_b \text{ ou}$$

$$W(r,0) = -C_b$$

e

$$W(b,t) = C(b,t) - V(b) = C_b - C_b = 0 \text{ ou}$$

$$W(b,t) = 0$$

Assim temos para $W(r,t)$ o seguinte problema de contorno

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial W(r,t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r W(r,t)}{\partial r^2} \\ \text{c.c. } \left\{ \begin{array}{ll} W(r,0) = -C_b & 0 \leq r \leq b \\ W(b,t) = 0 & t \geq 0 \end{array} \right. \end{array} \right\} \quad (2.16)$$

Onde c.c é condições de contorno.

Para resolvermos (2.16), usamos inicialmente o método da separação de variáveis, que consiste em propor uma solução na forma.

$$W(r,t) = R(r).T(t) \quad (2.17)$$

Derivando (2.17) e substituindo em (2.16) temos:

$$R(r) \frac{dT(t)}{dt} = D.T(t) \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r))$$

Dividindo ambos os membros, da equação acima, por $D.R(r).T(t)$ temos.

$$\frac{1}{DT(t)} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{r R(r)} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) \quad (2.18)$$

Da equação (2.18), como as variáveis t e r são independentes, temos que a única maneira não trivial para que ela seja verificada é que ambos os membros sejam constantes.

Assim seja

$$\frac{1}{DT(t)} \frac{dT(t)}{dt} = -\omega^2 \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{r} \frac{1}{R(r)} \frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) = -\omega^2 \quad (2.20)$$

com $-\omega^2$ uma constante real a determinar.

OBS: A escolha $-\omega^2$ é para simplificações futuras, como veremos a seguir.

De (2.19) temos.

ou

$$\frac{dT(t)}{dt} = -D\omega^2 T(t) \Rightarrow \frac{dT}{dt} + D\omega^2 T(t) = 0 \quad (2.21)$$

que é uma equação diferencial ordinária de ordem 1, cuja solução geral é:

$$T(t) = e^{-D\omega^2 t} \quad (2.22)$$

De (2.20) temos

$$\frac{1}{r} \frac{1}{R(r)} \frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) = -\omega^2 \Rightarrow \frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) + \omega^2 rR(r) = 0 \quad (2.23)$$

Se definirmos a $F(r) = rR(r)$ e substituindo em (2.23) temos

$$\frac{d^2}{dr^2} F(r) + \omega^2 F(r) = 0 \quad (2.24)$$

De onde vemos que (2.24) é uma equação diferencial ordinária de ordem 2, cuja a solução geral é.

$$F(r) = a \cos \omega r + b \operatorname{sen} \omega r \quad \text{ou que}$$

$$R(r) = a \frac{\cos r}{r} + b \frac{\operatorname{sen} r}{r} \quad (2.25)$$

Portanto a equação (2.17) se torna

$$W(r,t) = \left(\alpha \frac{\cos \omega r}{r} + \beta \frac{\operatorname{sen} \omega r}{r} \right) \cdot e^{-D\omega^2 t} \quad (2.26)$$

Com α , β e ω constantes a determinar.

Como $W(r,t)$ deve estar definida para todo $0 \leq r \leq b$, temos que em $r = 0$ a equação (2.26) diverge, devido ao termo $\frac{\cos \omega r}{r} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \infty$, por sua vez,

$$\frac{\operatorname{sen} \omega r}{r} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \omega, \text{ lembrando que } \frac{\operatorname{sen} \theta}{\theta} \xrightarrow{\theta \rightarrow 0} 1 \text{ (limite fundamental)}$$

Assim devemos ter que $\alpha = 0$.

Para determinarmos β e ω usamos as condições de contorno em (2.16).

Com $\alpha = 0$, (2.26) fica,

$$W(r,t) = \beta \frac{\operatorname{sen} \omega r}{r} e^{-D\omega^2 t} \quad (2.27)$$

Usando as condições de fronteira $W(b,t) = 0$, $t \geq 0$, em (2.16), temos

$$W(b,t) = \beta \frac{\operatorname{sen} \omega b}{b} e^{-D\omega^2 t} = 0, \quad t \geq 0 \quad (2.28)$$

A equação (2.28) para ser nula devemos impor que $\operatorname{sen} \omega b = 0$.

Para que $\operatorname{sen} \omega b$ seja nulo, devemos ter que

$$\omega b = n\pi \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots$$

ou

$$\omega_n = n \frac{\pi}{b}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.29)$$

Em (2.29) foi afixado o sub-índice n para explicitar que ω depende de n .

Assim até este momento (2.27) fica

$$W(r,t) = \beta_n \frac{\text{sen} \omega_n r}{r} e^{-D \omega_n^2 t} \quad (2.30)$$

Com β_n uma constante a ser determinada pela condição inicial $W(r,0) = -C_b$, $0 \leq r \leq b$ em (2.16).

Para uma condição inicial arbitrária a única maneira de (2.30) ser solução do nosso problema é impor que

$$W(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \frac{\text{sen} \omega_n r}{r} e^{-D \omega_n^2 t} \quad (2.31)$$

Cálculo de β_n

$$\beta_n = -\frac{2}{b} C_b \int_0^b r \cdot \text{sen} \omega_n r \cdot dr \quad (2.32)$$

Resolvendo a integral da equação (2.32)

$$\int_0^b r \cdot \text{sen} \omega_n r \cdot dr = -\frac{r \cos(\omega_n r)}{\omega_n} \Big|_0^b + \frac{1}{\omega_n} \int_0^b \cos(\omega_n r) dr$$

$$\int_0^b r \cdot \text{sen} \omega_n r \cdot dr = -\frac{b \cos(\omega_n b)}{\omega_n} = -\frac{b \cos\left(\frac{n\pi}{b} b\right)}{\omega_n} = -\frac{b \cos(n\pi)}{\omega_n} =$$

$$\int_0^b r \cdot \text{sen } \omega_n r \cdot dr = -\frac{b(-1)^n}{\omega_n} \quad (2.33)$$

n	$\text{Cos}(n\pi)$
1	-1
2	1
3	-1
4	1

$$\beta_n = \frac{2}{b} C_b \left(\frac{-b(-1)^n}{\omega_n} \right) = 2C_b \frac{(-1)^n}{\omega_n}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.34)$$

Esta solução foi proposta por Fourier para o problema da condução do calor ⁴²

Assim temos finalmente que a solução $C(r,t)$ dada por (2.6) será, de acordo com (2.13) e (2.31):

$$C(r,t) = C_b + 2C_b \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\text{sen}(\omega_n r)}{(\omega_n r)} \cdot e^{-D\omega_n^2 t} \quad (2.35)$$

Para sabermos a massa $M(t)$ total de líquido dentro de toda a esfera, devemos integrar (2.35) no volume da esfera, assim temos

$$M(t) \equiv \int_0^b C(r,t) dV$$

$$M(t) = \int_0^b \left[C_b + 2C_b \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\text{sen}\omega_n r}{\omega_n r} e^{-D\omega_n^2 t} \right] dV \quad (2.36)$$

Com $dV = 4\pi r^2 dr$ (em coordenadas esféricas)

$$\begin{aligned}
M(t) &= \int_0^b C_b 4\pi r^2 dr + \int_0^b \left[2C_b \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\text{sen}\omega_n r}{\omega_n r} e^{-D\omega_n^2 t} \right] 4\pi r^2 dr = \\
&= C_b 4\pi \int_0^b r^2 dr + 4\pi 2C_b \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{-D\omega_n^2 t}}{\omega_n} \int_0^b r \text{sen}(\omega_n r) dr = \\
&= C_b 4\pi \frac{r^3}{3} \Big|_0^b + 8\pi C_b \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n e^{-D\omega_n^2 t}}{\omega_n} \left(\frac{-b(-1)^n}{\omega_n} \right) \right] = \\
&= C_b \frac{4}{3} \pi b^3 - 8\pi C_b b \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n \cdot (-1)^n e^{-D\omega_n^2 t}}{\omega_n^2} \right) =
\end{aligned}$$

sendo $V_b = \frac{4}{3} \pi b^3$ (volume da esfera de raio “b”) e lembrando que: $\omega_n = \frac{n\pi}{b}$ e

$(-1)^n \cdot (-1)^n = (-1)^{2n} = 1$ chegaremos a equação (2.37).

$$\begin{aligned}
M(t) &= C_b V_b - C_b \delta \pi b \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{e^{-D\omega_n^2 t}}{\left(\frac{n\pi}{b} \right)^2} \right) = \\
M(t) &= C_b V_b - C_b \delta \frac{\pi}{\pi^2} b^3 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\omega_n^2 t}}{n^2} = \\
M(t) &= C_b V_b - C_b \delta \frac{b^3}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\omega_n^2 t}}{n^2} \tag{2.37}
\end{aligned}$$

A inversão acima dos símbolos de integral e somatório, nem sempre é possível para séries infinitas. Mas neste caso é possível porque a série acima converge uniformemente no intervalo (0, b), e esta é uma condição suficiente.⁴²

Após simples manipulação algébrica o termo $8\frac{b^3}{\pi}$ da equação (2.37) pode ser rearranjado (multiplicando e dividindo ambos, numerador e denominador por “ π e 3” para se chegar ao volume da esfera $V_b = \frac{4}{3}\pi b^3$).

$$8\frac{b^3}{\pi} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{4b^3}{3} \pi \right) \frac{3}{\pi} = \frac{6}{\pi^2} \left(\frac{4}{3} \pi b^3 \right) = \frac{6}{\pi^2} V_b$$

Com este artifício algébrico a equação (2.37) torna-se a equação (2.38).

$$M(t) = C_b V_b - \frac{6}{\pi^2} C_b V_b \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\omega_n^2 t}}{n^2} \quad (2.38)$$

$$M(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} C_b V_b \equiv M_{\infty} \quad ; \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\omega_n^2 t}}{n^2} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$$

Dividindo ambos os membros da equação (2.38) por $C_b V_b$

$$\frac{M(t)}{C_b V_b} = \frac{C_b V_b}{C_b V_b} - \frac{6}{\pi^2} \frac{C_b V_b}{C_b V_b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\omega_n^2 t}}{n^2} =$$

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\omega_n^2 t}}{n^2} \quad (2.39)$$

Tomando apenas o primeiro termo do somatório, isto é, $n=1$ e substituindo o valor de ω_n dado pela equação (2.29), a equação (2.39) após uma pequena manipulação algébrica torna-se a equação (2.40).⁴³

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-D \left[\frac{\pi}{b} \right]^2 t} \quad (2.40)$$

Sendo,

$M(t)$ a massa de líquido absorvida no tempo t

M_∞ a massa de líquido quando o sistema atinge o equilíbrio

b o raio da esfera da matriz polimérica.

De (2.40) temos

$$\frac{M(t)}{M_\infty} - 1 = -\frac{6}{\pi^2} e^{-D \left[\frac{\pi}{b} \right]^2 t}$$

Multiplicando ambos os membros por (-1) tem-se

$$1 - \frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{6}{\pi^2} e^{-D \left[\frac{\pi}{b} \right]^2 t} \quad (2.41)$$

Tomando o logaritmo neperiano de ambos os lados da equação (2.41) chega-se a equação (2.42).

$$\begin{aligned} \ln \left[1 - \frac{M(t)}{M_\infty} \right] &= \ln \left[\frac{6}{\pi^2} e^{-D \left[\frac{\pi}{b} \right]^2 t} \right] = \\ \ln \left[1 - \frac{M(t)}{M_\infty} \right] &= \ln \frac{6}{\pi^2} + \ln e^{-D \left[\frac{\pi}{b} \right]^2 t} = \\ \ln \left[1 - \frac{M(t)}{M_\infty} \right] &= \ln \frac{6}{\pi^2} - D \left[\frac{\pi}{b} \right]^2 t \end{aligned} \quad (2.42)$$

Que expressa uma equação de reta cujo o coeficiente angular é $(-D \left[\frac{\pi}{b} \right]^2)$, sendo D e b o coeficiente de difusão e o raio da esfera do copolímero de enxerto poli(propileno-g-metacrilato de metila) (PP-G-MMA) respectivamente.

Que são mostrados nas Figuras 32, 33 e 34, ver nas páginas 91, 92, 93 respectivamente.

Fazendo o gráfico da função $\frac{M(t)}{M_\infty}$, verificamos a validade do modelo proposto, ou seja verificamos a boa concordância dos dados experimentais (curva de intumescimento) com o modelo teórico.

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\omega_n^2 t}}{n^2} \quad (2.39)$$

Para $t = 0$

$$\frac{M(0)}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\frac{M(0)}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \frac{\pi^2}{6} = 1 - 1 = 0$$

Para $t \rightarrow \infty$

$$\frac{M(\infty)}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot (0) = 1$$

A Figura 12 ilustra a condição inicial quando as esferas do copolímero PP-G-MMA estão secas, no tempo $t = 0$ e no tempo $t = \infty$, ou seja um tempo para que o sistema (copolímero e solução etanol-água) atinja o equilíbrio.

Pela eq. (2.39) verificamos que para $t=0$ o valor do termo exponencial é 1 e o valor do somatório torna-se então $\frac{\pi^2}{6}$, levando a expressão à zero.

Na outra condição para $t = \infty$, o termo exponencial tende a zero levando conseqüentemente a eq. 2.39 obter um valor final de 1.

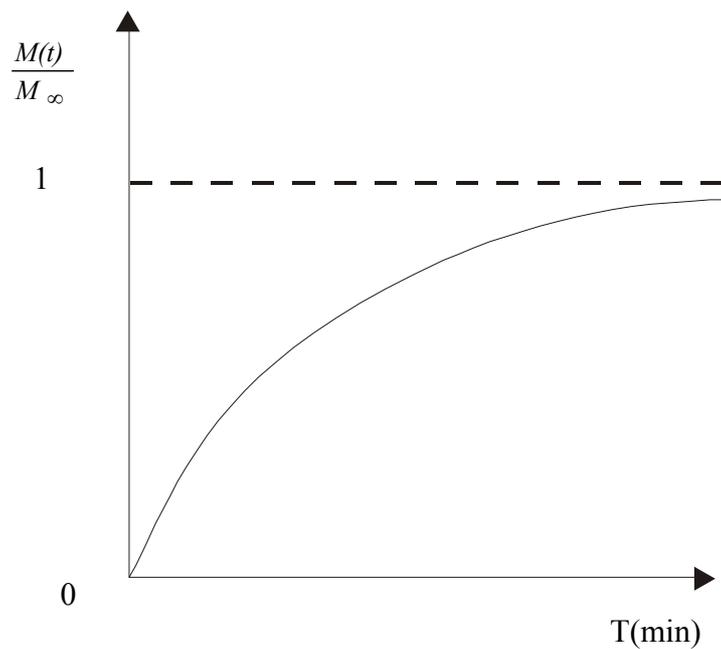


Figura 12 - Verificação do modelo teórico de difusão de água em esferas do copolímero PP-G-MMA.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese do copolímero de enxerto PP-G-MMA via radiação ionizante

Para a reação de copolimerização foi utilizado o monômero metacrilato de metila (MMA, Aldrich) sem extração do inibidor de homopolimerização.

Para o processo de enxertia com raios gama, foi adotado o processo de irradiação simultânea (direto). Assim, o polímero polipropileno (obtido pelo processo Spheripol OPP) com o monômero MMA (30 % m/m) e o solvente (água) foram colocados em uma ampola de vidro provida de uma válvula removível (Figura 13). A ampola conectada a uma linha de alto vácuo foi degaseificada pela técnica de congelamento e descongelamento com nitrogênio líquido até atingir um vácuo da ordem de 0,013 Pa, procedendo-se em seguida a irradiação em uma fonte de ^{60}Co do tipo panorâmica a uma taxa de dose de 0,36 kGy/h e a uma dose total de 25,0 kGy (Figura 14 (A)).

Após a etapa de irradiação as esferas foram lavadas e mantidas em imersão em água destilada por 24 horas. Para a extração do homopolímero e monômero residuais, as esferas foram lavadas a refluxo com água destilada por 24 horas em um extrator Soxhlet. Os produtos foram secos sob vácuo até obterem um peso constante a temperatura ambiente (25°C). O percentual de enxertia (G) foi calculado por:

$$G(\%) = \frac{P_f - P_0}{P_0} \times 100$$

sendo P_0 o peso inicial das esferas e P_f , o peso após o processo de enxertia. O percentual de enxertia obtido nas condições acima mencionadas foi de 12,8 % m/m.



Figura 13 – Fotografia mostrando a ampola de válvula removível conectada a uma linha de alto vácuo para degaseificação.



(A)



(B)

(B)

Figura 14 – Fonte de ^{60}Co tipo panorâmica (A) e sala de controle (B) do processo de obtenção de copolímero tipo hidrogel. Instalações do IPEN/USP.

3.2 Técnica de Caracterização

3.2.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)

Átomos covalentemente ligados formando uma molécula não permanecem fixos um em relação ao outro mas vibram ao redor de uma distância interatômica média. A energia absorvida resultante da interação de um polímero com radiação eletromagnética de determinada energia pode ser convertida em movimentos vibracionais e rotacionais o que leva a variações nas distâncias interatômicas e nos ângulos das moléculas. A energia absorvida associada com as vibrações de uma molécula ligada covalentemente é descrita pela mecânica quântica em termos de níveis de energia vibracionais discretos, sendo os diferentes níveis de energia vibracional dado por:

$$E = (n + \frac{1}{2}).h\nu$$

Os comprimentos de onda de radiação ($\lambda = c/\nu$) capaz de excitar uma molécula de um nível vibracional a outro inclui a região do infravermelho. As vibrações moleculares podem causar uma variação no momento de dipolo se a absorção da radiação eletromagnética dentro da região do infravermelho está para ocorrer. Esta condição é conhecida como regra da seleção. A banda IR resultante é uma banda vibracional fundamental com uma intensidade proporcional ao quadrado da variação do momento de dipolo.

Na espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR) utiliza-se um interferômetro para coletar os dados ao invés do monocromador usados nos espectrômetros dispersivos convencionais.

As vantagens do espectrômetro FTIR sobre os convencionais são uma melhora na razão sinal/ruído por unidade de tempo, um maior ganho de energia, maior velocidade e precisão no espectro obtido. A desvantagem é a necessidade de um computador para a análise do interferograma obtido.

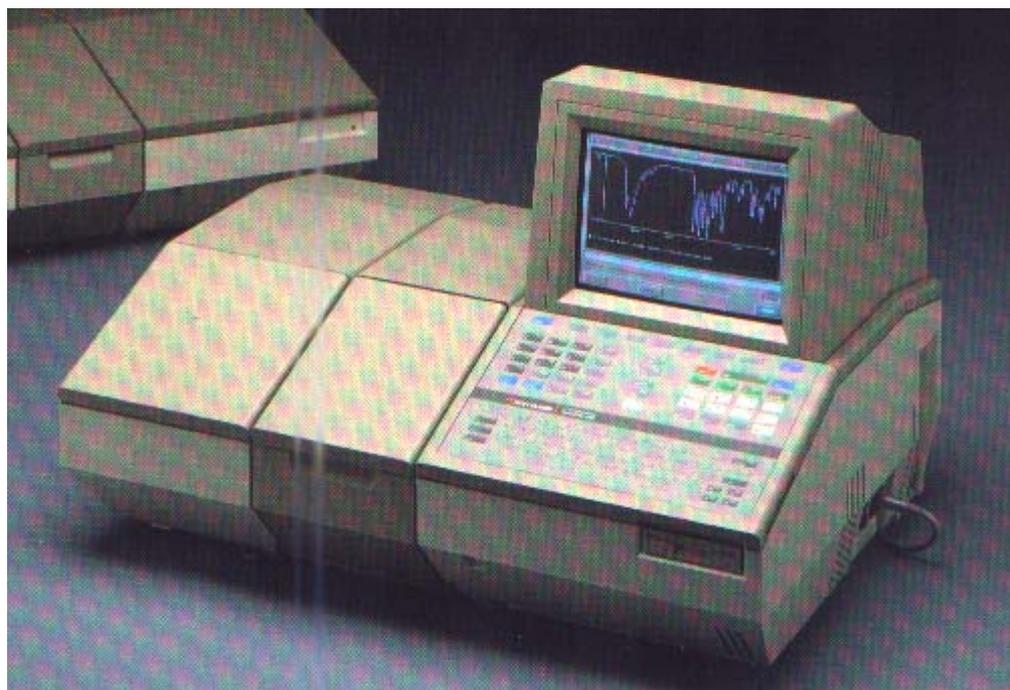
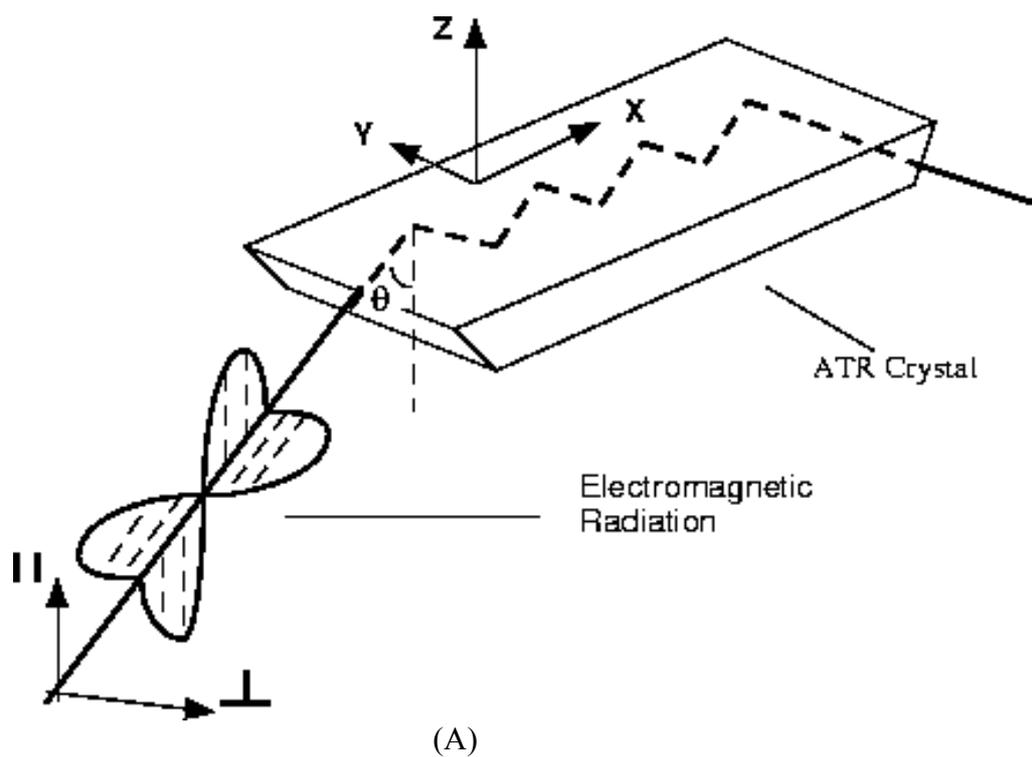
Quando a luz propaga-se de um meio para o outro, sendo o índice de refração do primeiro maior que o segundo, gera-se o fenômeno de reflexão interna.

O desenvolvimento da espectroscopia de reflexão interna com o uso da reflexão total atenuada (ATR) para o estudo de filmes finos foi feito por Harrick⁴⁴⁻⁴⁵. Assim, a luz infravermelha entra no prisma num ângulo de incidência apropriado e é refletido nas superfícies internas do prisma gerando um espectro de profundidade aproximada 1 μm ,⁴⁶⁻⁴⁷ de alguma espécie absorvedora de infravermelho em contato com a superfície polimérica.

A espectroscopia FTIR/ATR pode ser utilizada na determinação da distribuição de cadeias poliméricas enxertadas em uma dada matriz polimérica.

O poli(propileno-graft-metacrilato de metila) (PP-G-MMA) foi caracterizado por espectroscopia vibracional (FTIR/ATR) utilizando um espectrômetro Perkin Elmer modelo Paragon 1000. Foi usado um acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de KRS5 e ângulo de incidência de 45°.

A Figura 15 mostra o princípio de operação do acessório ATR e o equipamento FTIR/ATR utilizado neste trabalho.



(B)

Figura 15 – Princípio do ATR (A) e o equipamento FTIR/ATR utilizado neste trabalho (B).

3.2.2 MEV

A microestrutura do copolímero de enxerto foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após deposição de ouro, o PP-G-MMA foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura Phillips modelo XL30. A Figura 16 mostra o microscópio eletrônico utilizado neste trabalho.

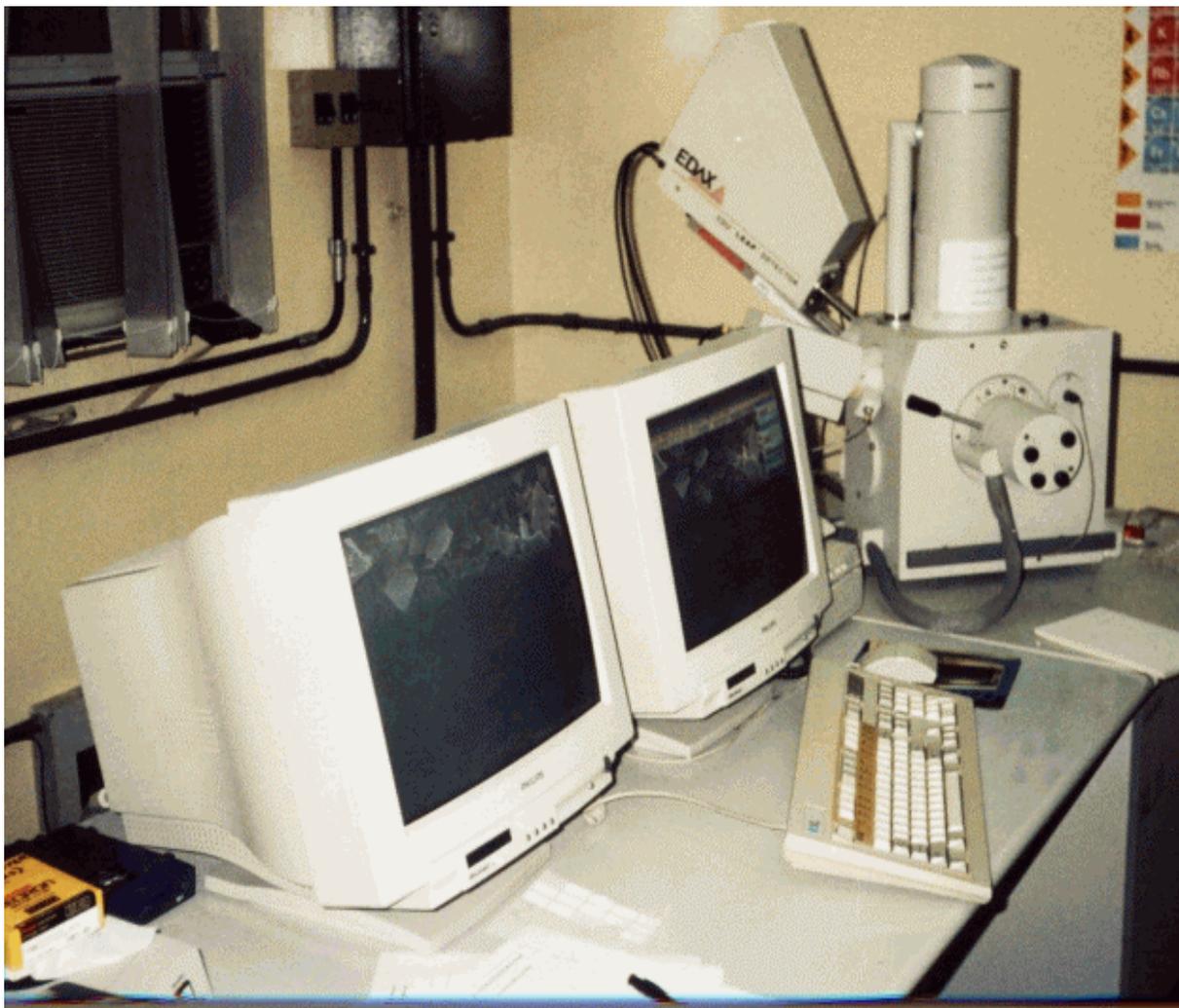


Figura 16 – Equipamento MEV Phillips XL30 (IPEN/USP) utilizado para análise da microestrutura do copolímero de enxerto PP-G-MMA.

3.2.3 Intumescimento

Para medidas do intumescimento, o copolímero PP-G-MMA foi imerso em soluções binárias etanol-água em tubos de vidro providos de tampa de tal forma a manter o líquido em equilíbrio com o seu vapor.

Os copolímeros PP-G-MMA foram pesados em intervalos de tempo regulares após extração do excesso de líquido das superfícies com auxílio de um papel de filtro. As pesagens foram repetidas até a indicação de um peso constante e realizadas em triplicata.

O intumescimento no equilíbrio (S) foi calculado por:

$$S(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

sendo W é o peso do copolímero intumescido e W_0 seu peso inicial.

Para o estabelecimento do erro experimental desta técnica foram efetuados ensaios em triplicata. Os valores do desvio-padrão e do coeficiente de variação foram 0,0027 e 3,5%, respectivamente.

3.3 Análise e Controle de Processos – Estudo da interação do PP-G-MMA/mistura binária etanol-água.

Como visto anteriormente, o processo fermentativo para a produção do etanol é seguido por um processo de operações unitárias denominado de fracionamento ou destilação. Neste caso, o engenheiro de processos estabelece um ferramental analítico conveniente para o acompanhamento da separação binária etanol-água.

O ferramental analítico para o controle do processo de separação deve possuir como requisitos, baixo custo, eficiência e operacionalidade. Duas ferramentas analíticas são utilizadas neste trabalho para o estudo da separação da mistura binária etanol-água: a refratometria e a espectroscopia no visível.

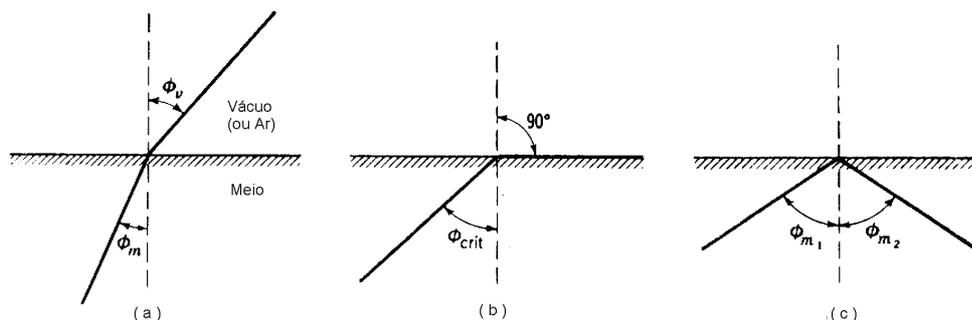
Ambas, refratometria e espectroscopia no visível aproveitam o fenômeno da interação radiação-matéria para a análise da concentração de álcool etílico numa mistura binária. Estas técnicas além de sua simplicidade permitem ao engenheiro projetar sistemas de monitoração em tempo real, reduzindo consideravelmente o custo operacional do processo, uma vez que o laboratório de controle de qualidade torna-se dispensável. A fenomenologia envolvida nas duas técnicas são apresentadas a seguir.

3.3.1. O Método refratométrico

Chama-se refratômetro o instrumento empregado para determinar o índice de refração de um líquido, embora também existam instrumentos para determinação do índice de refração de sólidos. O índice de refração (η) é a razão entre a velocidade de fase da luz no vácuo (C_v) e a velocidade de fase da luz num meio material (C_m).⁴⁸ Define-se com relação a uma superfície plana do meio e do vácuo, como ilustrado na Figura 17.

$$\eta = \frac{C_v}{C_m} = \frac{\text{sen } \phi_v}{\text{sen } \phi_m} \quad (1)$$

sendo η = Índice de refração, C_v = Velocidade de fase da luz no vácuo, C_m = Velocidade de fase da luz num meio material, ϕ_v = Ângulo entre um raio de luz incidente com a normal da superfície plana, ϕ_m = Ângulo do raio de luz refratada num meio material com a normal da superfície plana, ϕ_{crit} = Ângulo crítico.



(a) $\phi_m < \phi_{\text{crit}}$, (b) $\phi_m = \phi_{\text{crit}}$, (c) $\phi_m > \phi_{\text{crit}}$

Figura 17 - Reflexão e refração de um raio de luz em uma interface.

$$\eta = \text{sen}\delta \cos\gamma + \text{sen}\gamma \sqrt{(\eta_g^2 - \text{sen}^2 \delta)} \quad (2)$$

sendo γ = Ângulo do prisma(ângulo formado pelas duas faces refringentes), δ = Ângulo do raio crítico no ar com relação à normal sobre a superfície de fronteira do prisma (Figura 18).

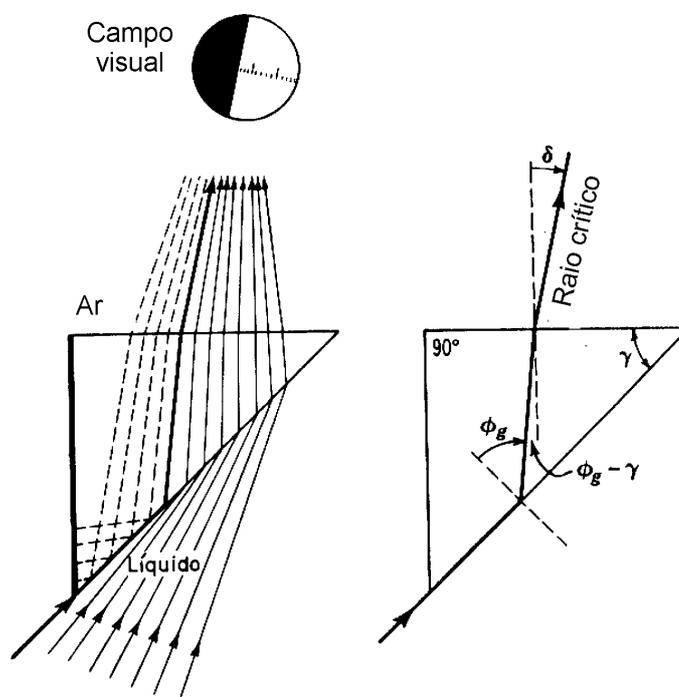


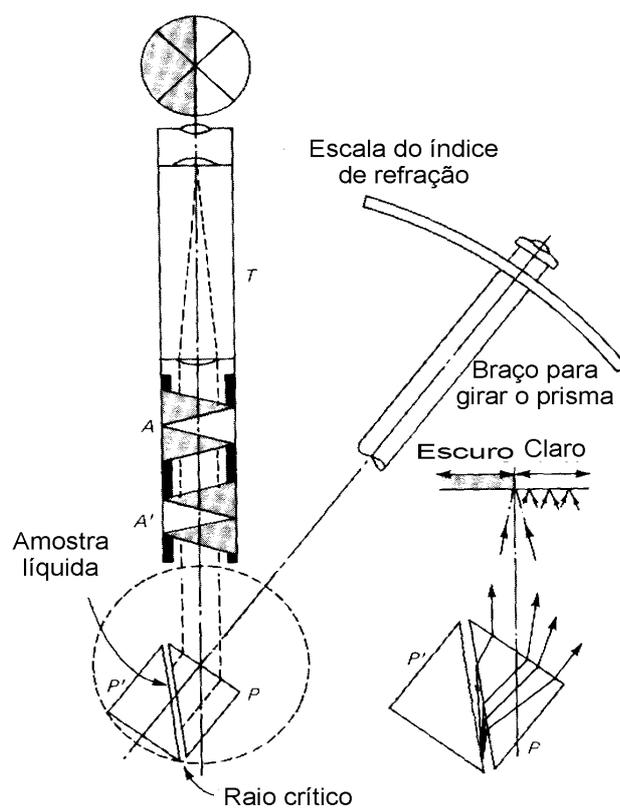
Figura 18 - Diagrama esquemático mostrando o raio crítico.

A Figura 19 (A), representa um caminho óptico do refratômetro de Abbe, o campo do telescópio mostrará uma região clara e outra escura a linha bem definida que os separa é o ângulo crítico.

A luz é dispersa pelo prisma do refratômetro, mediante o primeiro prisma compensador (A') e pela amostra de líquido.

A magnitude da dispersão é diferente para cada líquido, o segundo prisma compensador (A) se ajusta manualmente até que sua dispersão é exatamente igual e oposta a produzida pelo refratômetro e o líquido. A metade do tubo do telescópio possui um anel estriado que se gira até que a compensação é total e desaparecem as irisações (cores do arco íris), deixando uma linha de demarcação bem definida entre as duas regiões clara e escura do campo visual.

O refratômetro de Abbe possui dois prismas o primeiro dos quais (P') tem uma face fosca. É usado como suporte da amostra líquida e iluminado com luz difusa. O prisma superior (P) é o refrator. O prisma do refratômetro é girado por um braço lateral, até colocar a extremidade da região escura diretamente sobre a interseção das linhas cruzadas, como é ilustrado na Figura 19 (A). A Figura 19 (B) mostra o refratômetro de Abbe utilizado neste trabalho.



(A)

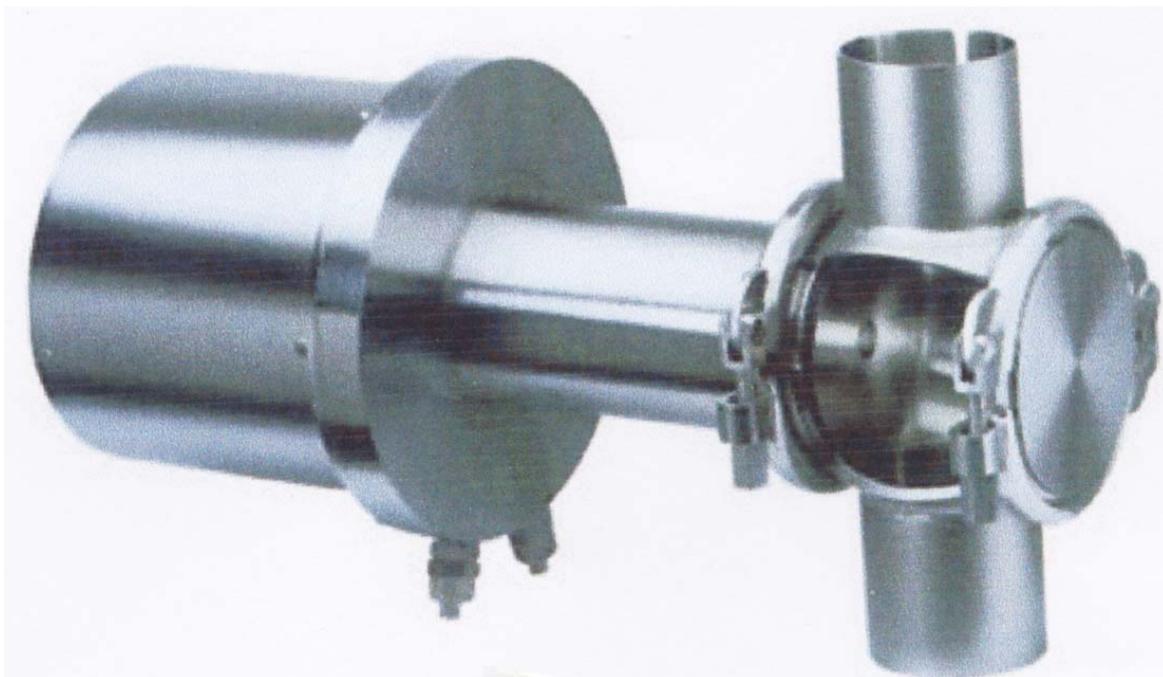


(B)

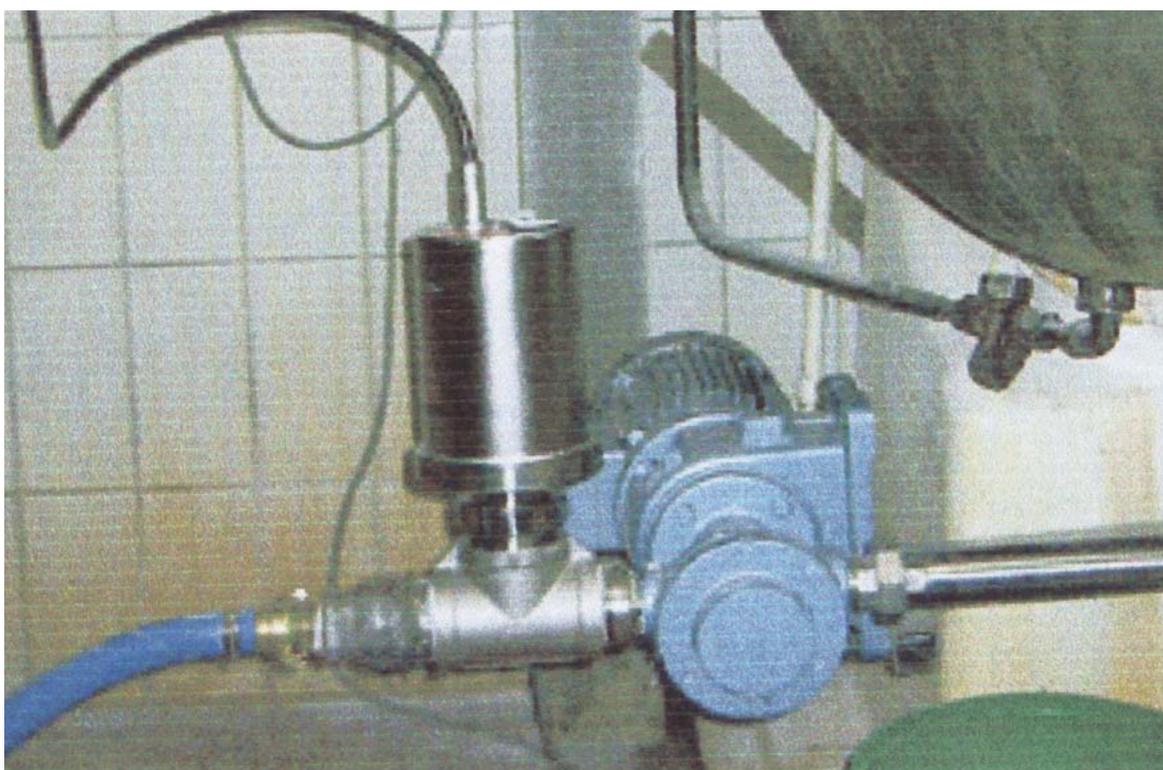
Figura 19 – Princípio de funcionamento de um refratômetro (A) e refratômetro de Abbe utilizado neste trabalho (B).

A utilização de refratômetros manuais (Abbe) torna-se um tanto onerosa em termos de processos. Recentemente, foram lançados no mercado refratômetros que podem ser utilizados no controle de processo de refino do álcool em tempo real. A Figura 20 ilustra o refratômetro para controle de processos que envolvam a destilação/refino.

A Figura 21 mostra a relação linear entre o índice de refração, n , e a concentração de etanol que será utilizada como curva de calibração neste trabalho.



(A)



(B)

Figura 20 – Refratômetros para monitoração do refino do álcool em tempo real: visão geral (A), montado em T (B).

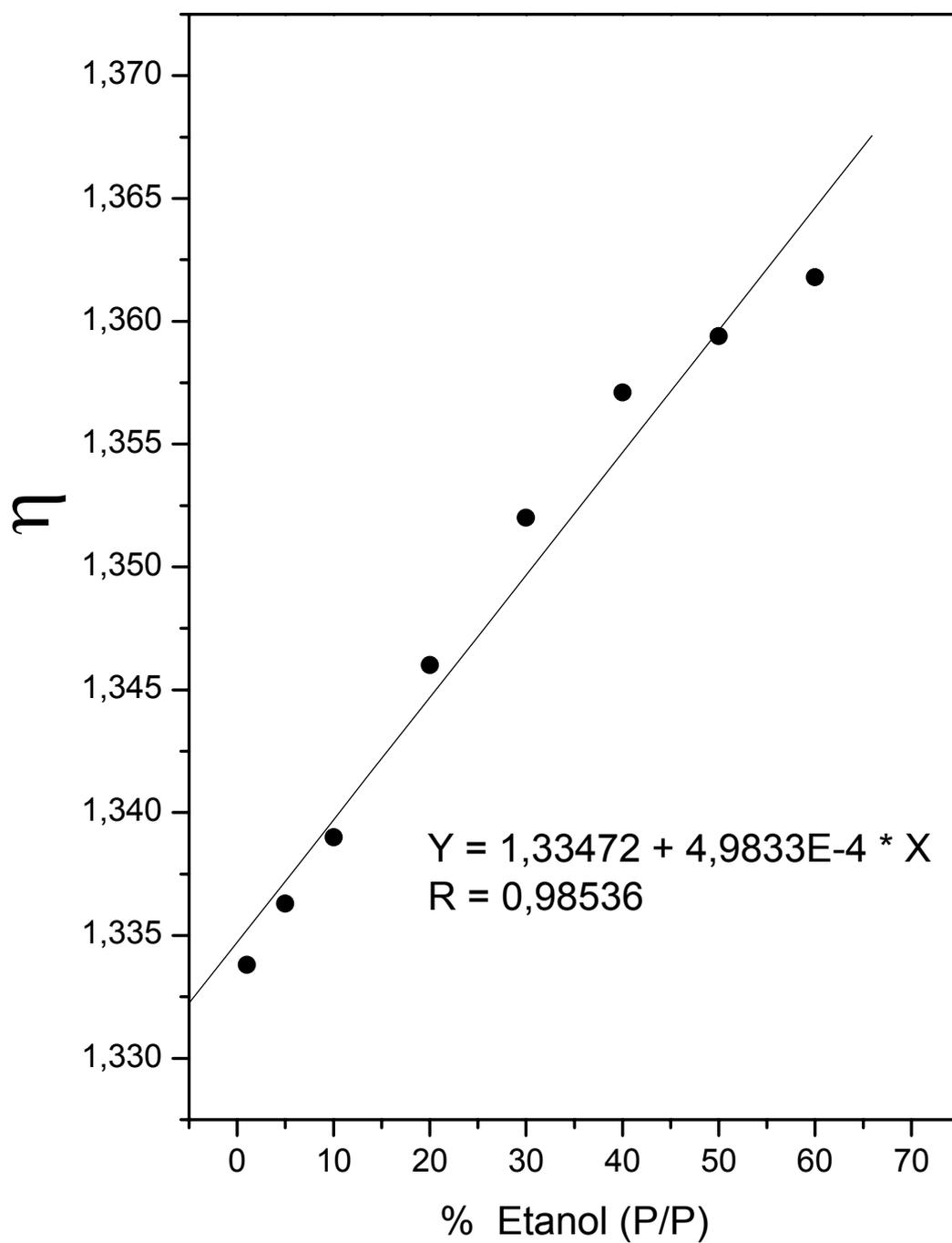


Figura 21 – Determinação da curva de calibração para a mistura binária etanol-água pela refratometria. n representa o índice de refração.

3.3.2 Espectroscopia do visível

Quando a luz (monocromática ou heterogênea) incide sobre um meio homogêneo, uma porção da luz incidente é refletida, uma outra é absorvida pelo meio e a restante é transmitida. Se a intensidade da luz incidente for expressa por I_0 , a da luz absorvida por I_a , a da transmitida por I_t , e a da refletida por I_r

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (1)$$

No caso da interface ar-vidro, conseqüentemente no do uso das células de vidro, pode-se dizer que 4 por cento da luz incidente são refletidos. I_r é usualmente eliminada pelo uso de um artifício como o emprego de uma célula de comparação, de modo que

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2)$$

A relação entre a quantidade de luz incidente (I_0) e a transmitida (I_t) depois de um feixe colimado atravessar uma espessura da solução é dada por:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-a.c.x} \quad (3)$$

sendo a coeficiente de absorção, c a concentração, x é a distancia percorrida pelo feixe de luz na solução

Expressando-se a concentração (c) em molaridade, o coeficiente de absorção (a) é molar e é um parâmetro que depende da natureza do absorvente e do comprimento de onda incidente quando a lei de Beer (*a intensidade do feixe de luz monocromática decresce exponencialmente á medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente*) é obedecida.⁴⁹ A absorvância da solução é dada por:

$$\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = a.c.x \quad (4)$$

A equação (4), fundamental da colorimetria e da espectrofotometria é chamada de *lei de Lambert-Beer* e é uma função linear da concentração.⁴⁹

A razão I_t/I_0 é fração da luz incidente que é transmitida por uma espessura (x) do meio e é chamada transmitância T . A sua recíproca I_0/I_t é a opacidade, e absorvância (A) do meio (a princípio também chamada de densidade ótica D ou extinção E) é dada por:⁵⁰

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (5)$$

Assim, um meio com absorvância 1 para um dado comprimento de onda transmite 10 por cento de luz incidente no comprimento de onda considerado.

A relação que existe entre a absorvância A , a transmitância T e o coeficiente de absorção molar é:

$$A = a.c.x = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \log\frac{1}{T} = -\log T \quad (6)$$

A lei de Lambert- Beer pode ser reescrita como:

$$c \propto \log \frac{I_0}{I_t}$$

$$c \propto \log \frac{1}{T}$$

$$\text{ou } c \propto A \quad (7)$$

Portanto, fazendo-se um gráfico de A (ou $\log I/T$) na ordenada contra concentração na abscissa, resulta uma linha reta que passa pelo ponto $c = 0, A = 0$ ($T = 100\%$).

A curva de calibração gerada experimentalmente pode então ser usada para a determinação de concentrações desconhecidas de soluções do mesmo material, após a medida das absorvâncias.

Em geral, é melhor trabalhar-se com luz de comprimento de onda próximo daquele para o qual a solução exibe o máximo de absorção seletiva (ou mínimo de transmitância seletiva) obtendo-se desta maneira a máxima sensibilidade.

A lei de Beer é, geralmente, obedecida sobre um intervalo amplo de concentração, se a estrutura do soluto no estado dissolvido não mudar com a concentração.

Também podem ocorrer discrepâncias quando a luz utilizada não for monocromática. O comportamento de uma substância pode sempre ser verificado fazendo-se o gráfico de $\log I_0/I_t$ ou $\log T$ contra as concentrações; se a reta passar pela origem, isto indica a concordância com a lei de Beer. No caso de soluções que não obedeçam à lei de Beer, é melhor se preparar uma curva de calibração usando uma série de padrões de concentrações conhecidas. As leituras do instrumento são, então, colocadas na ordenada contra as concentrações, digamos, em mg por 100 cm³ ou 1000 cm³ na abscissa. Para trabalhos de maior precisão, cada curva de calibração deverá cobrir um intervalo de diluição semelhante ao que se encontrará na comparação real.

As escalas dos espectrofotômetros são, usualmente, calibradas de modo a dar leituras diretas de absorvância ou transmitância. Deve-se notar que em medidas colorimétricas I_0 é usualmente entendido como a intensidade da luz transmitida pelo solvente puro, ou a intensidade da luz que entra na solução; I_t é a intensidade da luz que emerge da solução, ou é transmitida pela solução.

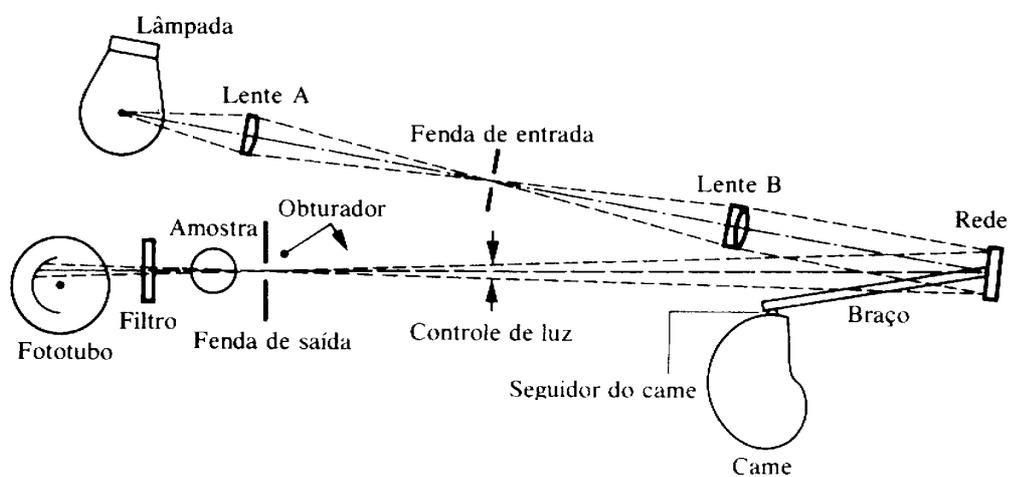
O sistema ótico de um espectrofotômetro pode ser visto na Figura. 22 (B). Focaliza-se a luz branca de uma lâmpada de tungstênio sobre a lente A.

Localizada na abertura de entrada; a lente B recolhe a luz da fenda de entrada e a refocaliza sobre a fenda de saída, depois que ela tenha sido refletida e dispersada na rede de difração. Para se obter vários comprimentos de onda a rede é girada por meio de um braço que se move quando o came (peça giratória de contorno adequado a permitir um movimento alternativo especial a outra peça, chamada seguidor) é girado; a escala de comprimentos de onda fica fixada ao mesmo eixo do came. A luz monocromática que passa através da fenda de saída passa através da amostra para ser medida e incide sobre o fototubo. Sempre que a amostra é removida do instrumento um obturador cai sobre o feixe de luz, de modo que o controle do amplificador pode ser ajustado sem outras manipulações. O controle da luz se destina ao ajuste do medidor para uma deflexão total da escala com um "branco" adequado localizado no compartimento de amostra. Como recipientes para as amostras usam-se cubetas ou pequenos tubos de ensaio.

Para o trabalho colorimétrico o controle de comprimentos de onda é girado até que o comprimento de onda desejado, em nm, seja indicado na escala de comprimentos de onda. O controle do amplificador é ajustado de modo a levar a agulha do medidor para zero na "Escala de por cento de Transmitância" ou ∞ na "Escala de Absorvância". A cubeta que contém água ou outro solvente é então posto no suporte de amostra. O controle de luz é, depois, girado até que o medidor indique "100" ou "0". Introduce-se a amostra desconhecida no lugar do "branco" e logo se lê diretamente no medidor o valor de Transmitância, em por cento, ou de Absorvância.



(A)

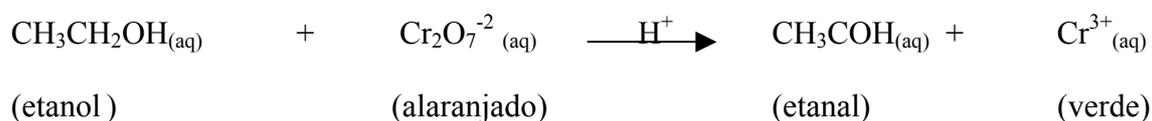


(B)

Figura 22 – Espectrofotômetro visível modelo Femto utilizado neste trabalho (A) e sistema óptico do equipamento (B).

A espectroscopia no visível abrange um intervalo muito pequeno do espectro eletromagnético: 400-700 nm. Assim, o método só é útil quando as soluções apresentam um máximo de absorção neste intervalo de comprimento de onda.

A mistura binária etanol-água não apresenta absorção no visível, como pode ser observado experimentalmente. No entanto, a análise quantitativa do etanol presente no sistema binário pode ser efetuada utilizando-se a metodologia de oxidação do etanol a aldeído, por solução sulfocrômica ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$). Conseqüentemente o Cr^{+6} é reduzido a Cr^{+3} de acordo com a equação:



A reação acima leva ao desenvolvimento de uma coloração verde cujo $\lambda_{\text{max}} = 600$ nm como estabelecido pela literatura.⁵¹ A Figura 23 mostra a curva de calibração absorvância versus percentual de etanol.

Para a análise do percentual de etanol numa solução binária etanol-água o procedimento é ilustrado a seguir.

Foi preparado 0,5 L de solução sulfocrômica (30,125g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ adicionado a 50 mL de água destilada e 450 mL de H_2SO_4 concentrado).⁵¹ Pipetou-se 1mL de ácido crômico e adicionou-se 4 mL da solução da mistura binária etanol-água em cada concentração respectivamente 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 % p/p de etanol. Após vinte minutos de reação, foi feita a leitura da absorvância a 600 nm. Um “branco” (4mL de água e 1mL da solução sulfocrômica) foi usado na calibração do espectrofotômetro.

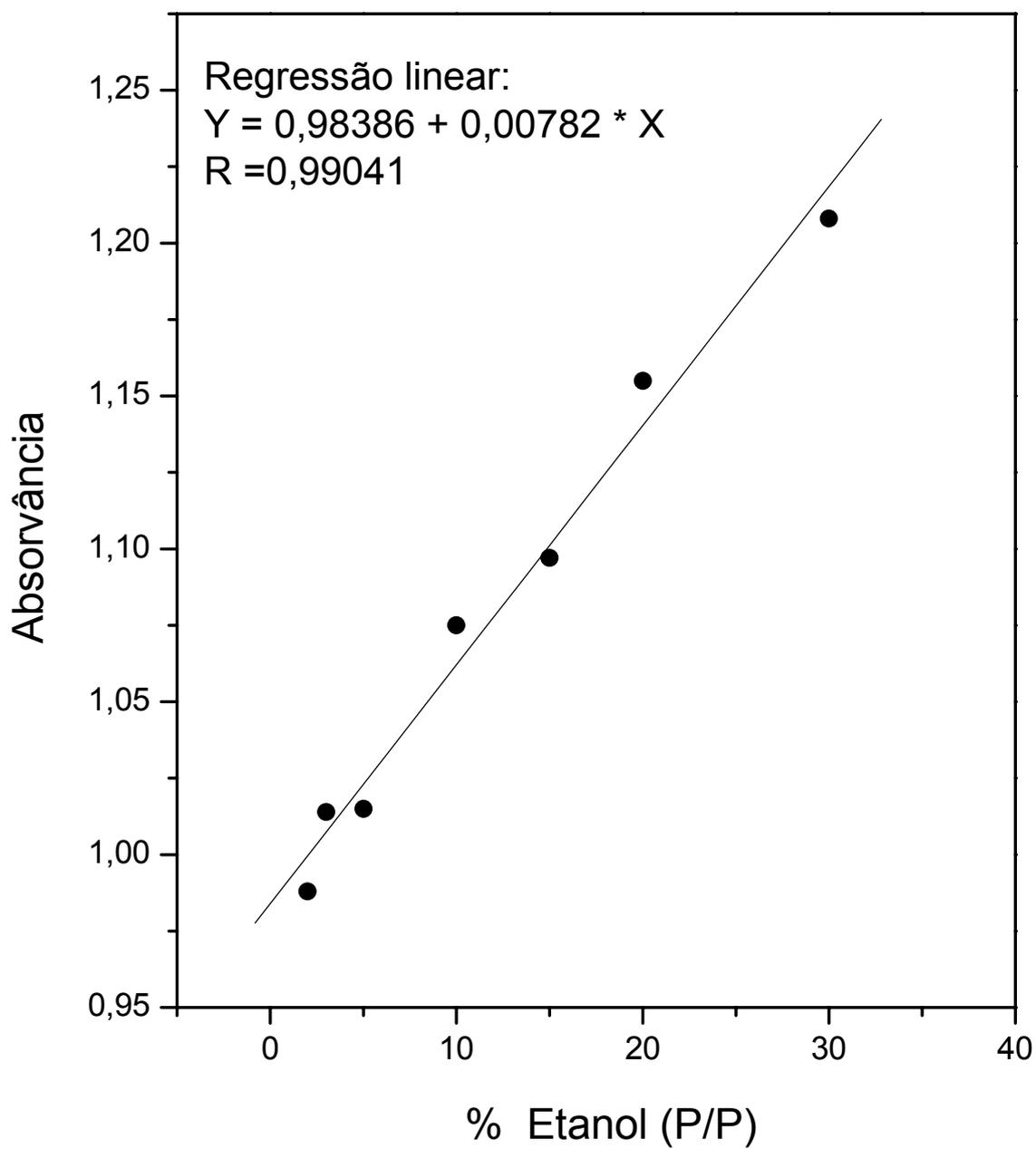


Figura 23 - Curva de calibração para a mistura binária etanol-água utilizando a técnica espectrofotométrica.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1 – Análise do Processo de Enxertia por Raios γ :

É fato bem conhecido que o percentual de enxertia por radiação ionizante é dependente de parâmetros como : concentração do monômero, taxa de dose de irradiação, dose de irradiação e temperatura do sistema reacional.⁵²

O efeito da dose de irradiação no processo de enxertia do MMA sobre o PP via raios γ é mostrado na Figura 24.

Nota-se que o percentual de enxertia aumenta com a dose de irradiação, atingindo-se rapidamente a saturação para taxas de doses elevadas. O nivelamento do percentual de enxertia a altas doses pode ser atribuído a uma saturação na densidade de radicais formados na matriz polimérica.⁵³

Uma vez que elevados níveis de enxertia indicam possíveis alterações no interior do polímero (efeito bulk) optou-se neste trabalho por utilizar-se o copolímero PP-G-MMA com nível de enxertia igual a 12,8 %. As propriedades mecânicas da matriz polimérica a este nível de enxertia não foram alteradas significativamente.

4.2 – Caracterização do copolímero de enxerto PP-G-MMA por FTIR/ATR

Os espectros vibracionais do polímero PP e copolímero PP-G-MMA são mostrados na Figura 25. Como pode ser observado, o copolímero de enxerto PP-G-MMA mostra uma banda de absorção correspondente ao estiramento do grupo carbonila C=O a 1730 cm^{-1} .⁵⁴ Também são observadas as bandas de absorção do grupo C-O-C a 1130-1160 cm^{-1} indicando a modificação superficial do PP pelo monômero MMA.

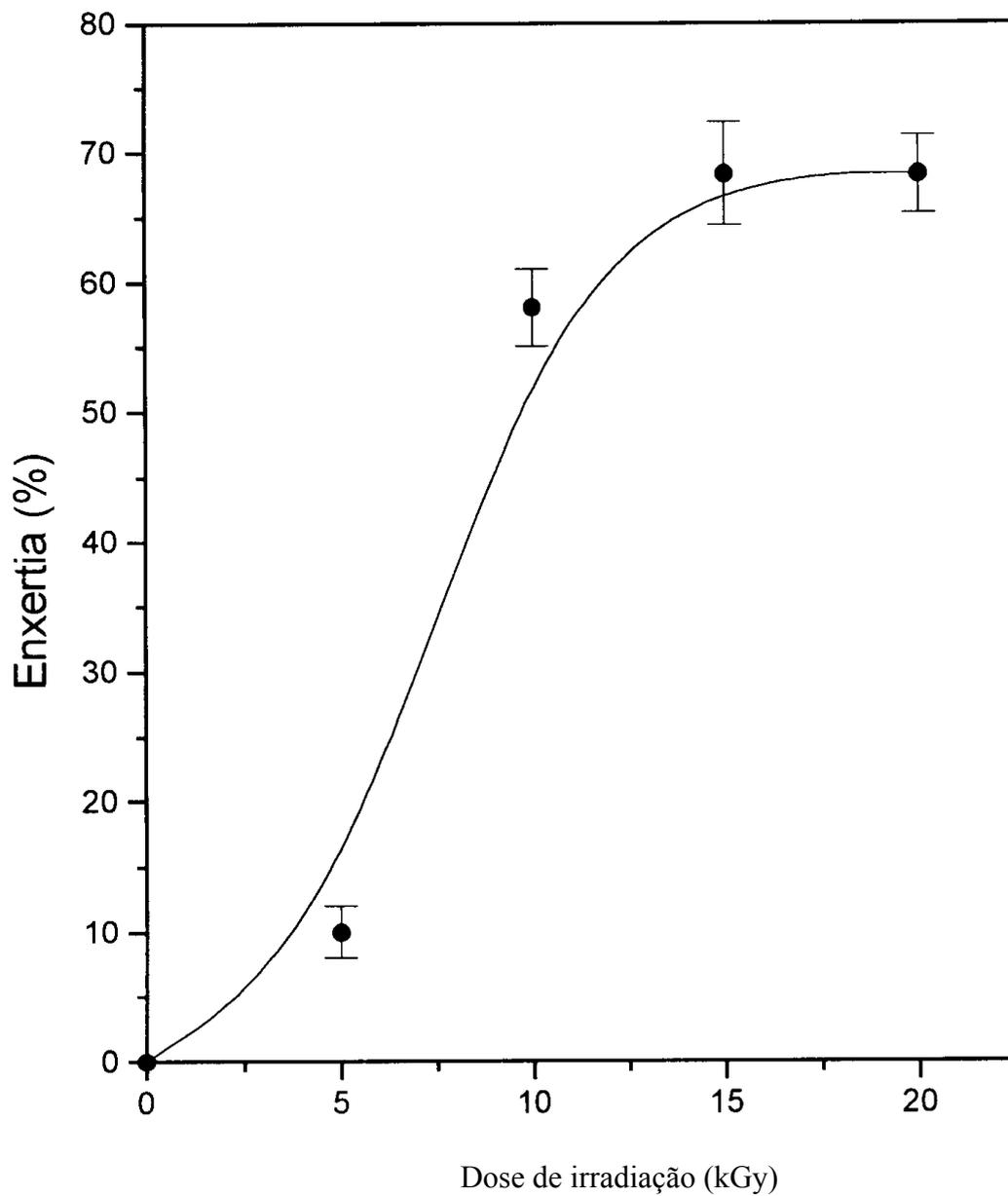


Figura 24– Efeito da dose de irradiação na enxertia do MMA sobre o polipropileno (PP). Fonte ^{60}Co , concentração MMA: 30 % m/m, temperatura de irradiação: 298 K e taxa de dose de irradiação: $2,0 \text{ kG}\cdot\text{h}^{-1}$.

4.3 – Análise da microestrutura do PP-G-MMA

A superfície polimérica do PP após o processo de enxertia foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV); conforme mostra a Figura 26.

Observamos que a rugosidade na superfície da matriz do PP é alterada significativamente após o processo de enxertia do MMA com a introdução de microporos na superfície do copolímero (Figura 26). Acredita-se que a modificação na superfície do PP original após o processo de enxertia pode ser devido a efeitos de tensão superficial surgidas com o processo de enxertia.

4.4 Propriedades Térmicas do Suporte PP-G-MMA.

Uma vez que o suporte poderia ser projetado como recheios de colunas de destilação é conveniente analisarmos as propriedades térmicas do material.

A Figura 27 mostra a análise termogravimétrica de ambos os sistemas, PP e PP-G-MMA . Como pode ser observado, a enxertia de MMA ao percentual de 12,8 % m/m não alterou significativamente a estabilidade térmica da matriz polimérica (PP).

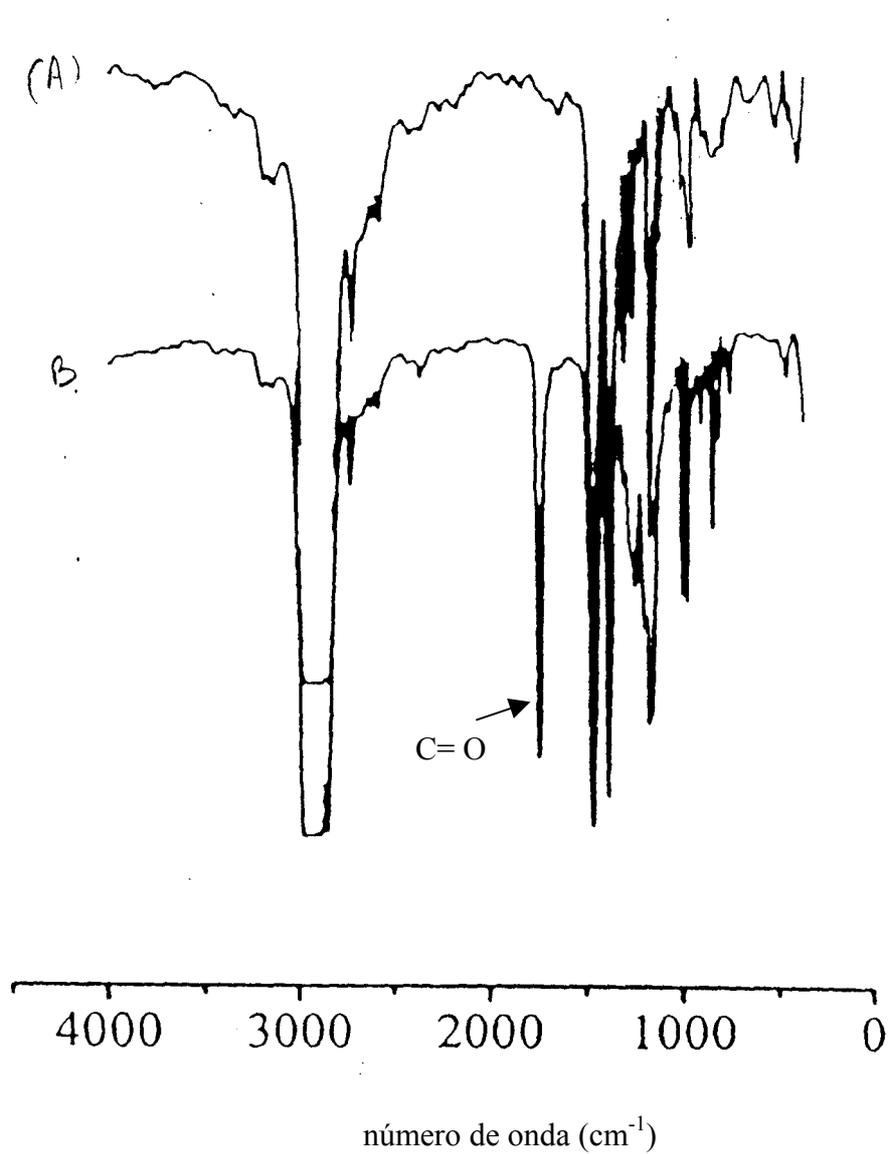
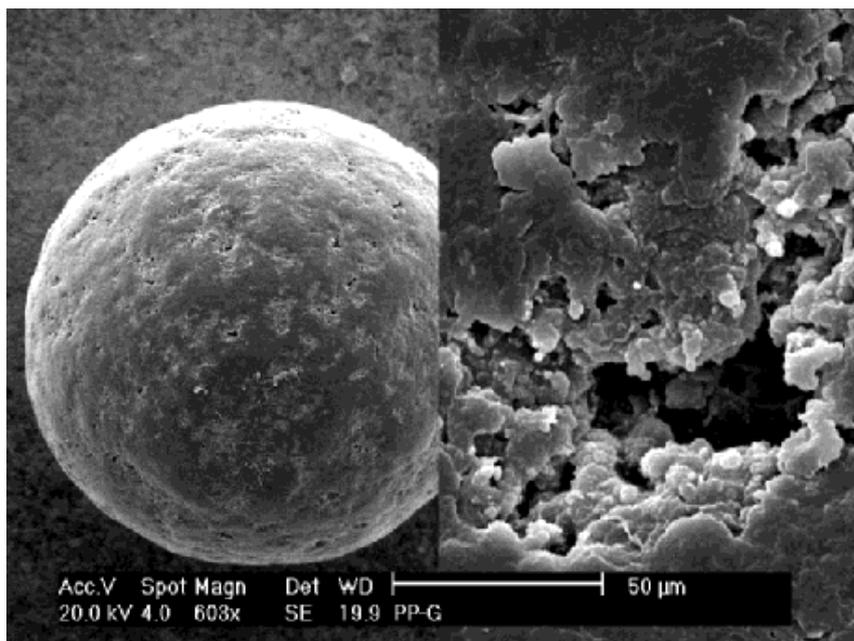
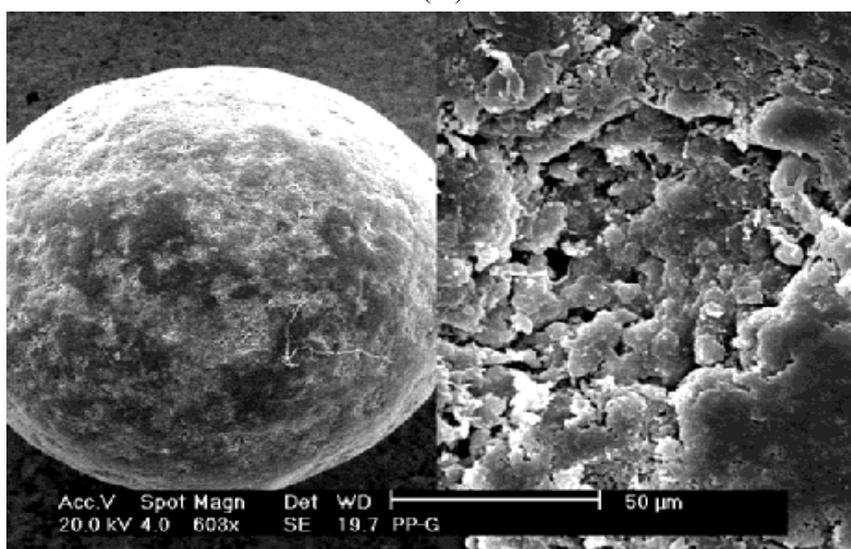


Figura 25 – Espectro ATR/FTIR para o copolímero PP-G-MMA. G: 12,8 % (G = percentual de enxertia).



(A)



(B)

Figura 26 – Micrografia no MEV mostrando: PP não modificado (A) e PP-G-MMA (B). G: 12,8 % - aumento : 603X.

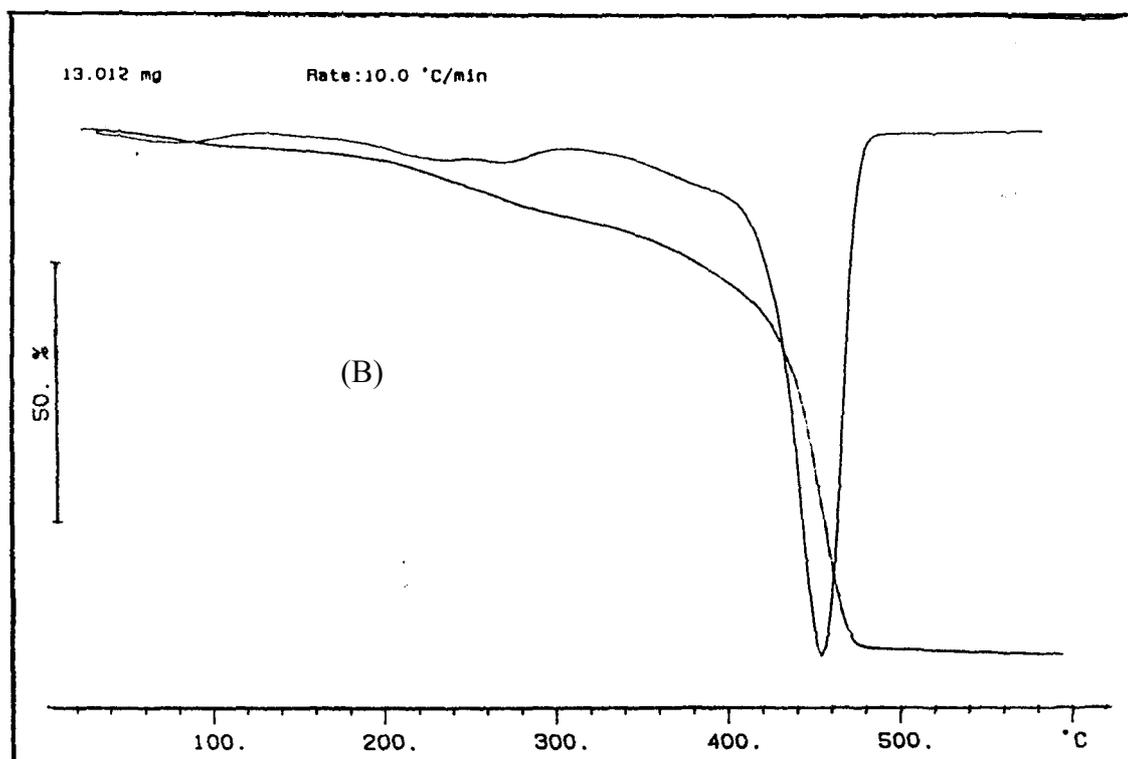
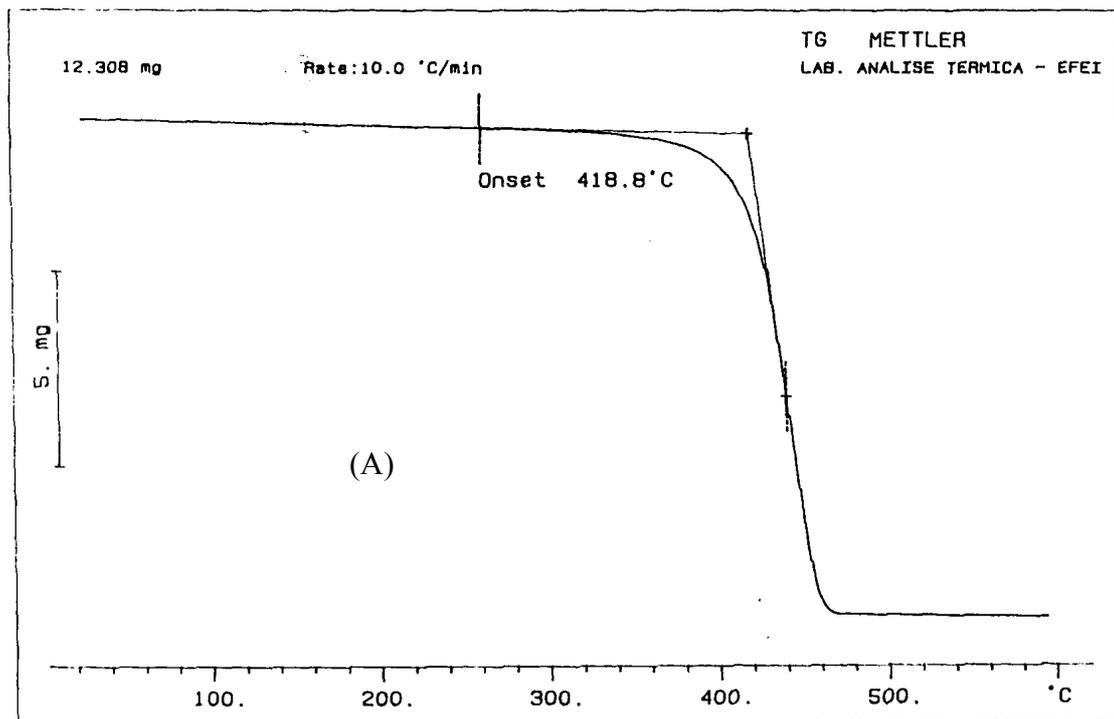


Figura 27 – Análise termogravimétrica (TGA) do polipropileno (A) e PP-G-MMA.

G: 12,8 % m/m. Análise em atmosfera de ar.

4.5 Isotermas de Adsorção

O avanço nas recentes décadas no desenvolvimento de novos materiais e projetos de novos equipamentos para a indústria química tem elevado os processos de adsorção como um dos principais processos de separação sólido-líquido da indústria química.

Existem vários mecanismos dos quais a água pode adsorver em substratos sólidos destacando-se as interações ácido-base, adsorção por forças dispersivas, ligação hidrofóbica, troca ou pareamento de íons e polarização de elétrons π .⁵⁵

O copolímero de enxerto PP-G-MMA em virtude de sua natureza química deverá apresentar os fenômenos de adsorção por interação ácido-base e ligação hidrofóbica ou forças dispersivas.

A adsorção por interação ácido-base envolve a formação de ligação de hidrogênio entre o substrato e o adsorbato enquanto que o processo de adsorção por ligação hidrofóbica envolve a combinação da atração mútua entre as moléculas de água podendo haver neste caso a formação de aglomerados ("clusters") de água na superfície polimérica.

O processo de adsorção por forças dispersivas ocorre via forças de London-van der Waals atuando entre adsorvente e adsorbato. Este tipo de mecanismo de adsorção é importante não só como mecanismo independente, mas também como um mecanismo complementar de outros processos de adsorção. A Figura 28 ilustra os processos de adsorção descritos acima.

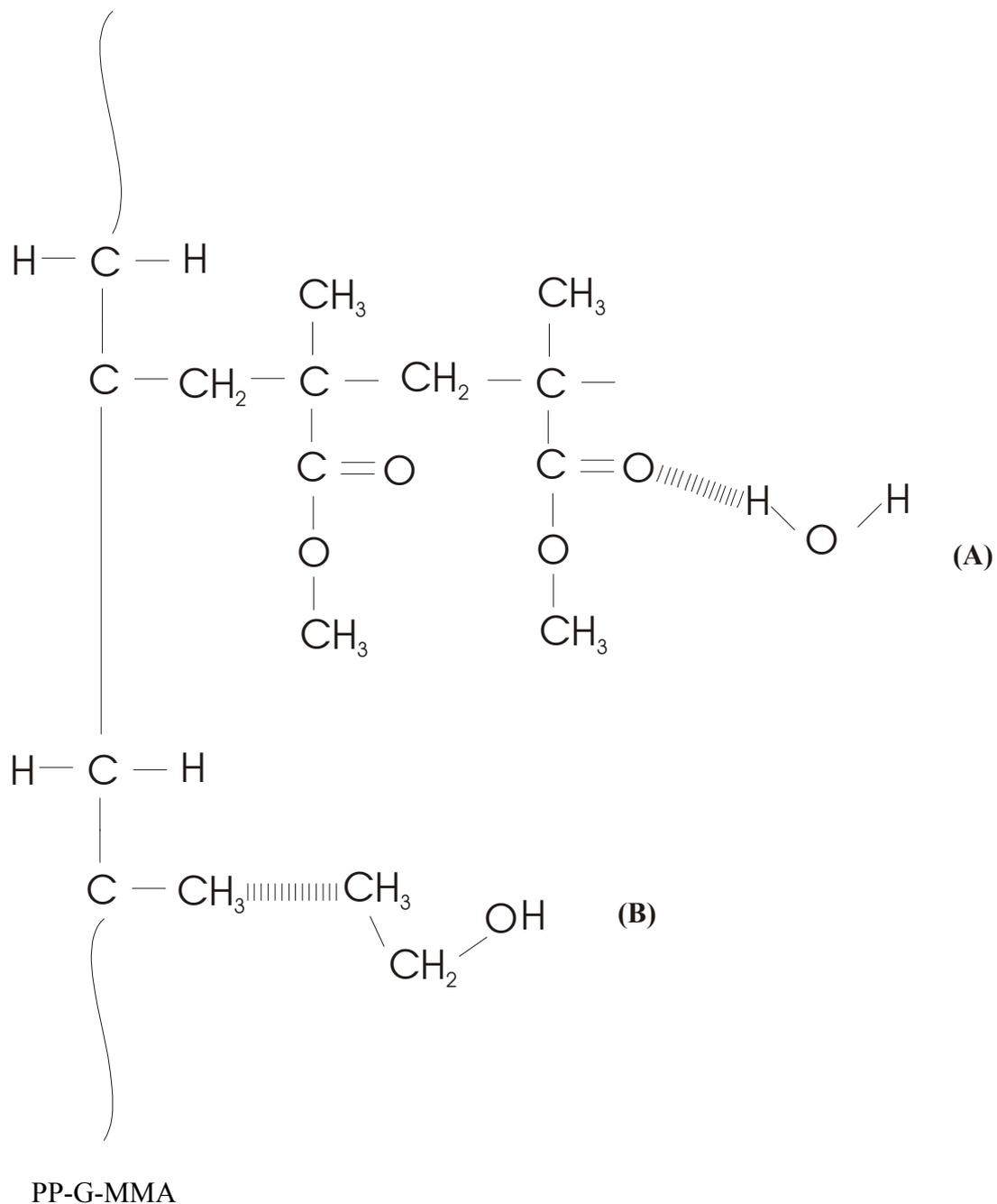


Figura 28 – Processos de adsorção por interação ácido-base (A) e hidrofóbica ou dispersão (B).

Diante do que foi apresentado acima, deve ficar claro que se trata apenas de uma ilustração e que na realidade, os grupos hidrofílicos não assumem posições rígidas como mostrado, podendo assumir várias conformações como por exemplo, enovelamento; dependendo da estrutura de sua cadeia hidrofóbica. Além disso, pode ocorrer na prática a combinação de mais de um mecanismo.

O processo de interação entre a mistura binária etanol-água e o copolímero PP-G-MMA pode ser melhor compreendido através de suas isotermas de absorção. Pretende-se com isso obter uma interpretação molecular do processo e, com os parâmetros obtidos a partir dessa análise, prever a adsorção em outros sistemas similares ao PP-G-MMA.

As Figuras 29-31 mostram as curvas correspondentes ao inchamento do copolímero PP-G-MMA na mistura etanol-água em diferentes proporções molares de álcool. Observa-se que houve um maior intumescimento do copolímero com relação à água do que com o etanol puro para todas as composições estudadas, ou seja, a água pura e as soluções mais diluídas foram preferencialmente mais absorvidas pelo copolímero enxertado. Isto se deve ao fato que na modificação da superfície do copolímero por radiações gama (γ) inseriu-se grupamentos hidrofílicos que apresentam uma maior afinidade por moléculas de água.

Notamos também que nos primeiros instantes de intumescimento até aproximadamente sete minutos houve uma quantidade substancial de líquido absorvido, que indica uma taxa de difusão relativamente alta no PP-G-MMA.

A explicação para este comportamento de acordo com Farhadpour é devido à elevada concentração de água na mistura binária.⁵⁶ Assim, considerando-se os instantes iniciais do processo de sorção, as moléculas de água adsorvidas estão separadas e a repulsão entre elas é pequena. As moléculas de água são muito mais móveis que as moléculas de etanol, levando à uma alta difusividade da água na matriz polimérica.

À medida em que o tempo vai passando, mais moléculas depositam dentro dos poros da matriz polimérica, porém a repulsão molecular torna-se cada vez mais significativa resultando em uma redução da mobilidade da água com conseqüente diminuição de sua difusividade próximo a saturação no processo de adsorção.

Similarmente ao processo de difusão da água, o contato inicial da mistura binária com o copolímero PP-G-MMA envolve a adsorção de moléculas de água na matriz e sua difusividade em baixas taxas de intumescimento (M_t/M_∞) é muito alta. Isto explicaria porque o estágio inicial de intumescimento da mistura binária é maior que do etanol puro. No estágio posterior, mais moléculas são fortemente adsorvidas, mas as moléculas de etanol movem-se lentamente difundindo para dentro da matriz polimérica substituindo as moléculas de água, o que explicaria a diminuição da taxa de intumescimento do copolímero PP-G-MMA em elevadas concentrações de etanol.

De acordo com a equação 2.42 (p. 51), o gráfico de $\ln[1 - M_t/M_\infty]$ versus t permite o cálculo do coeficiente de difusão, D do líquido na matriz polimérica.

As Figuras 32-34, representam $\ln[1 - M_t/M_\infty]$ versus t para diferentes concentrações de etanol na mistura binária etanol-água.

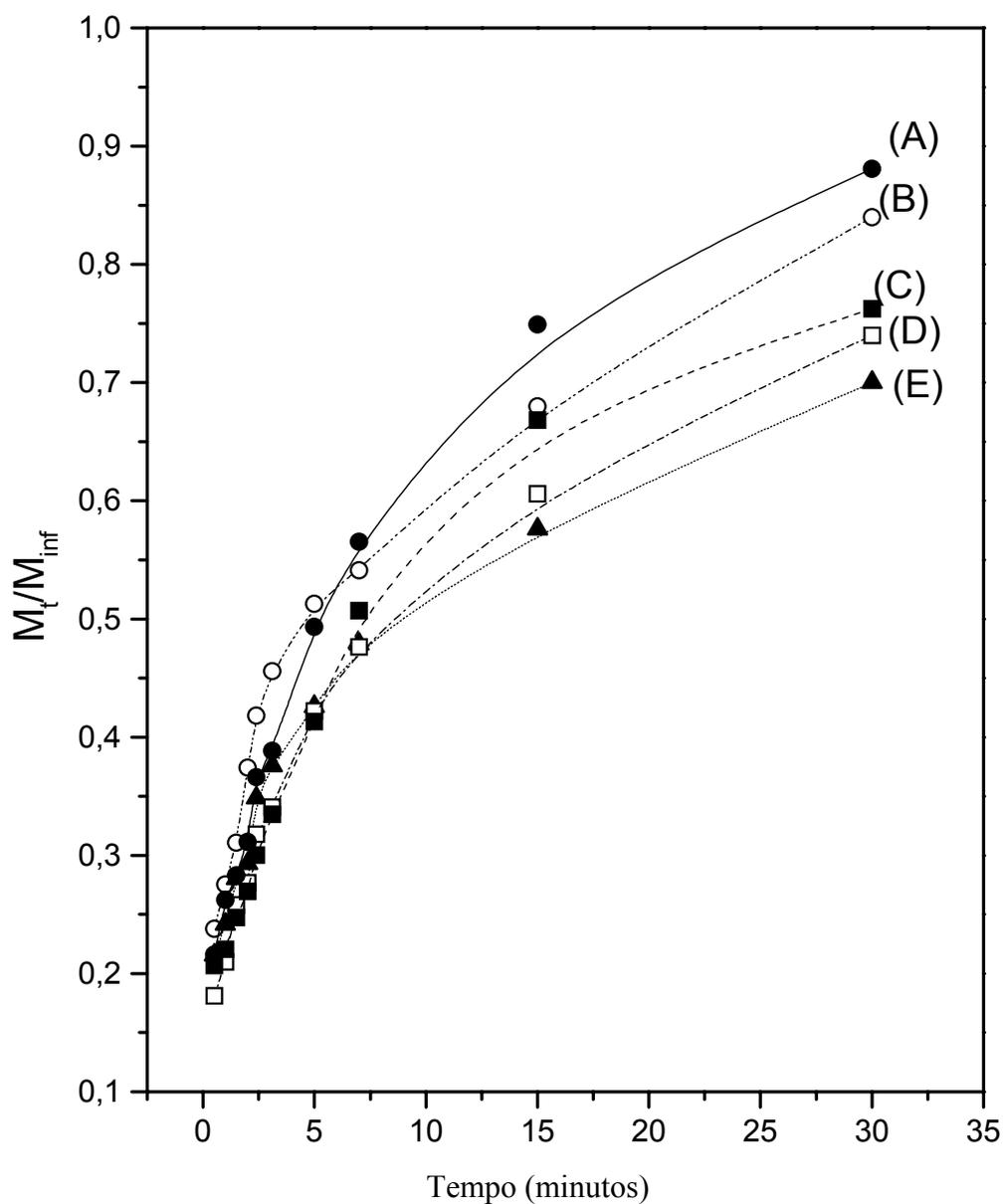


Figura 29- Intumescimento do copolímero PP-G-MMA a 20°C em misturas binárias etanol-água em função do tempo. Composição molar das misturas binárias na fase líquida (X_{EtOH}): 0,0 (A); 0,07 (B); 0,24 (C); 0,55 (D); 1,0 (E).

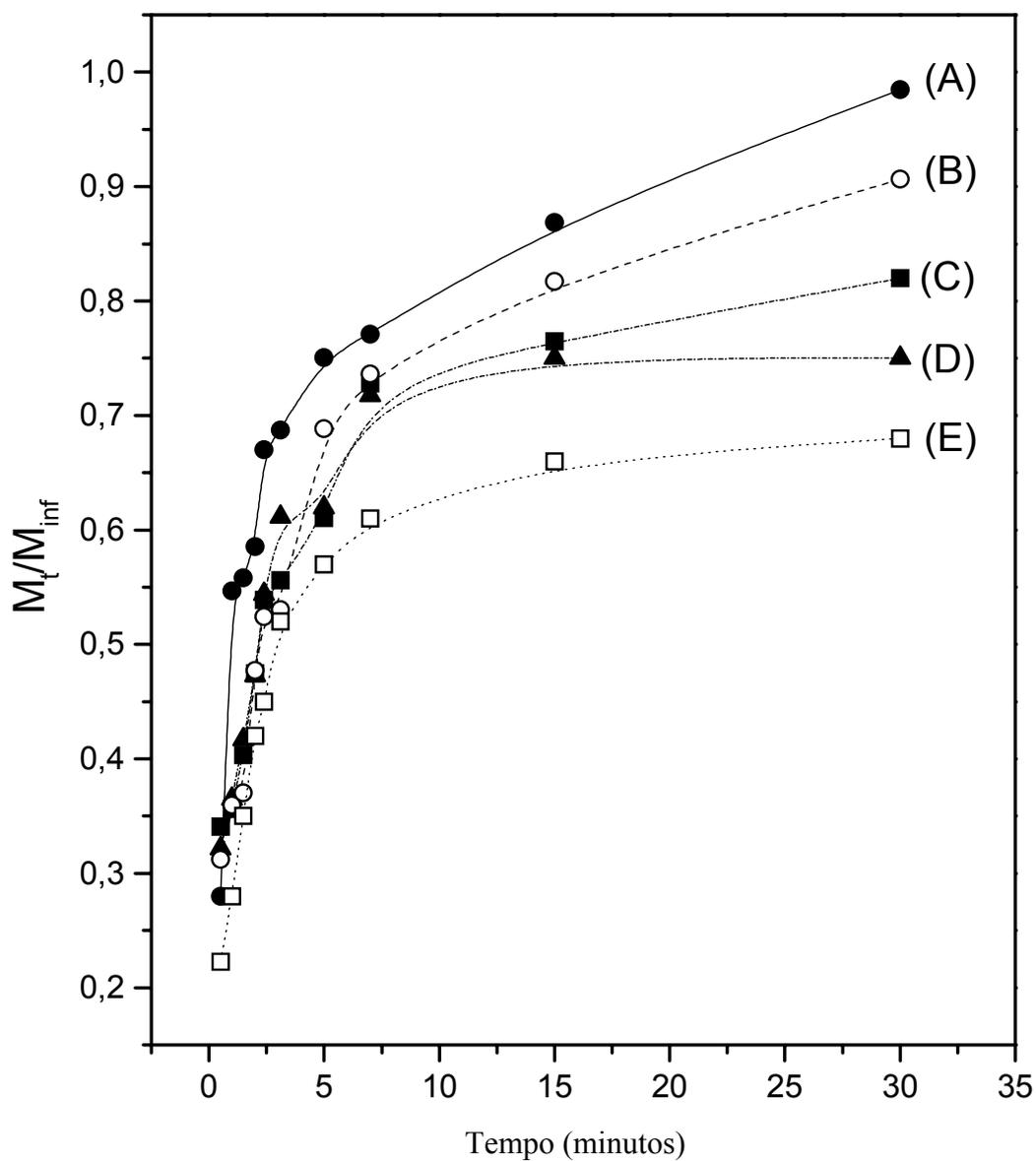


Figura 30- Intumescimento do copolímero PP-G-MMA a 40°C em misturas binárias etanol-água em função do tempo. Composição molar das misturas binárias na fase líquida (X_{EtOH}): 0,0 (A); 0,07 (B); 0,24 (C); 0,55 (D); 1,0 (E).

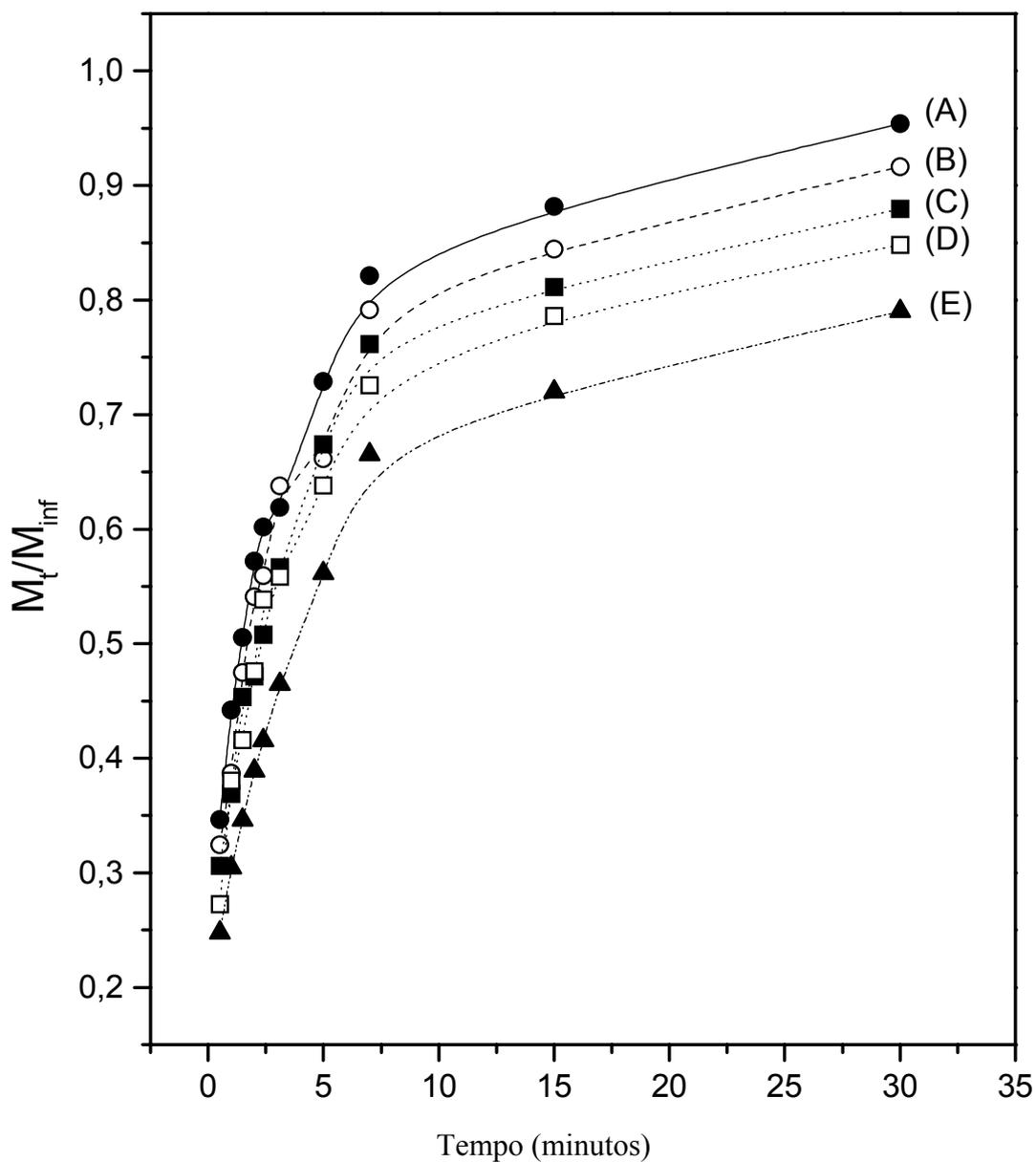


Figura 31- Intumescimento do copolímero PP-G-MMA a 50°C em misturas binárias etanol-água em função do tempo. Composição molar das misturas binárias na fase líquida (X_{EtOH}): 0,0 (A); 0,07 (B); 0,24 (C); 0,55 (D); 1,0 (E).

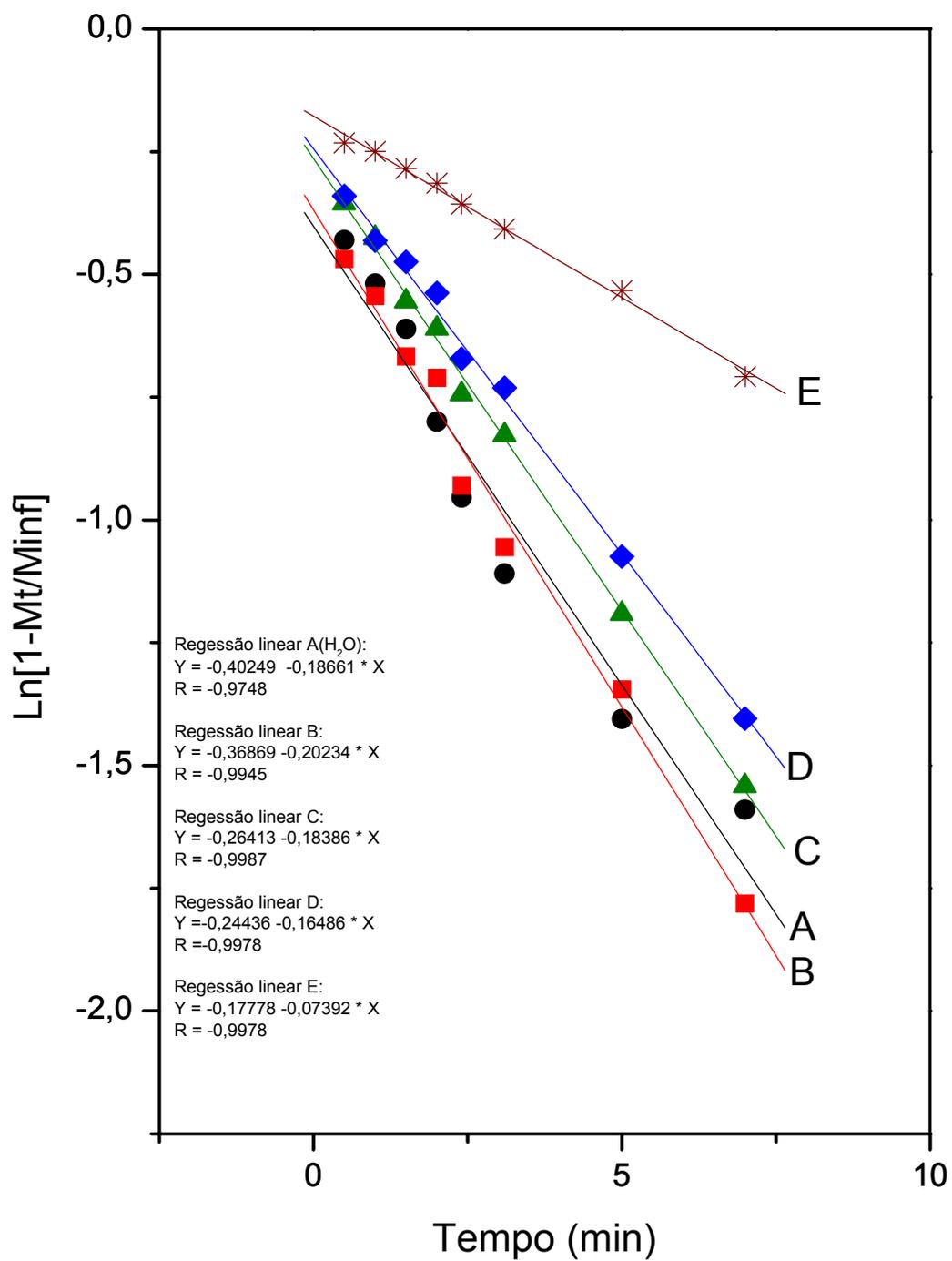


Figura 32 - Cálculo do coeficiente de difusão (D) para esferas de PP-G-MMA a 20°C.

X_{EtOH} : 0(A), 0,07(B), 0,24(C), 0,55(D), 1(E).

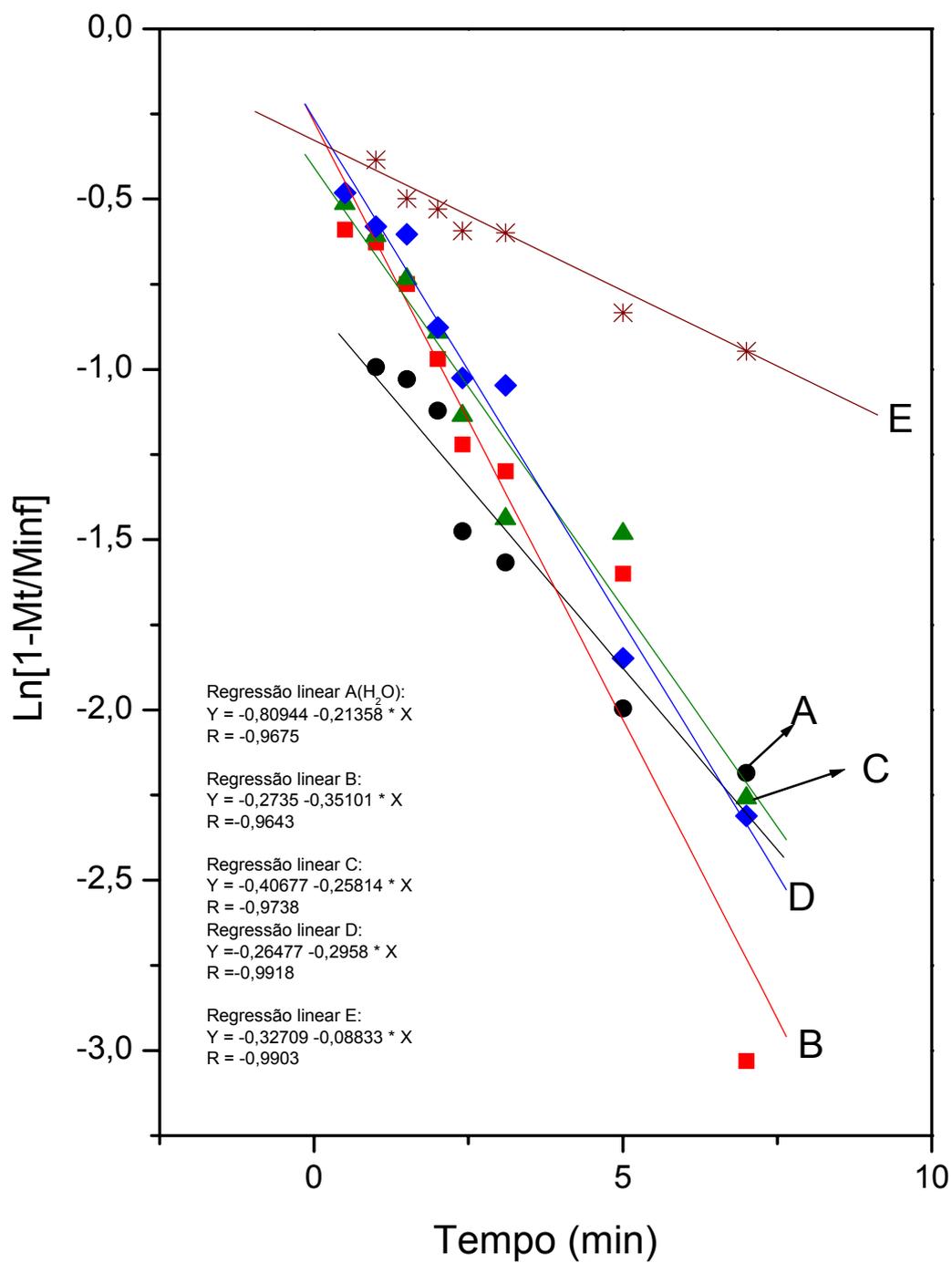


Figura 33 - Cálculo do coeficiente de difusão (D) para esferas de PP-G-MMA a 40°C.

X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E).

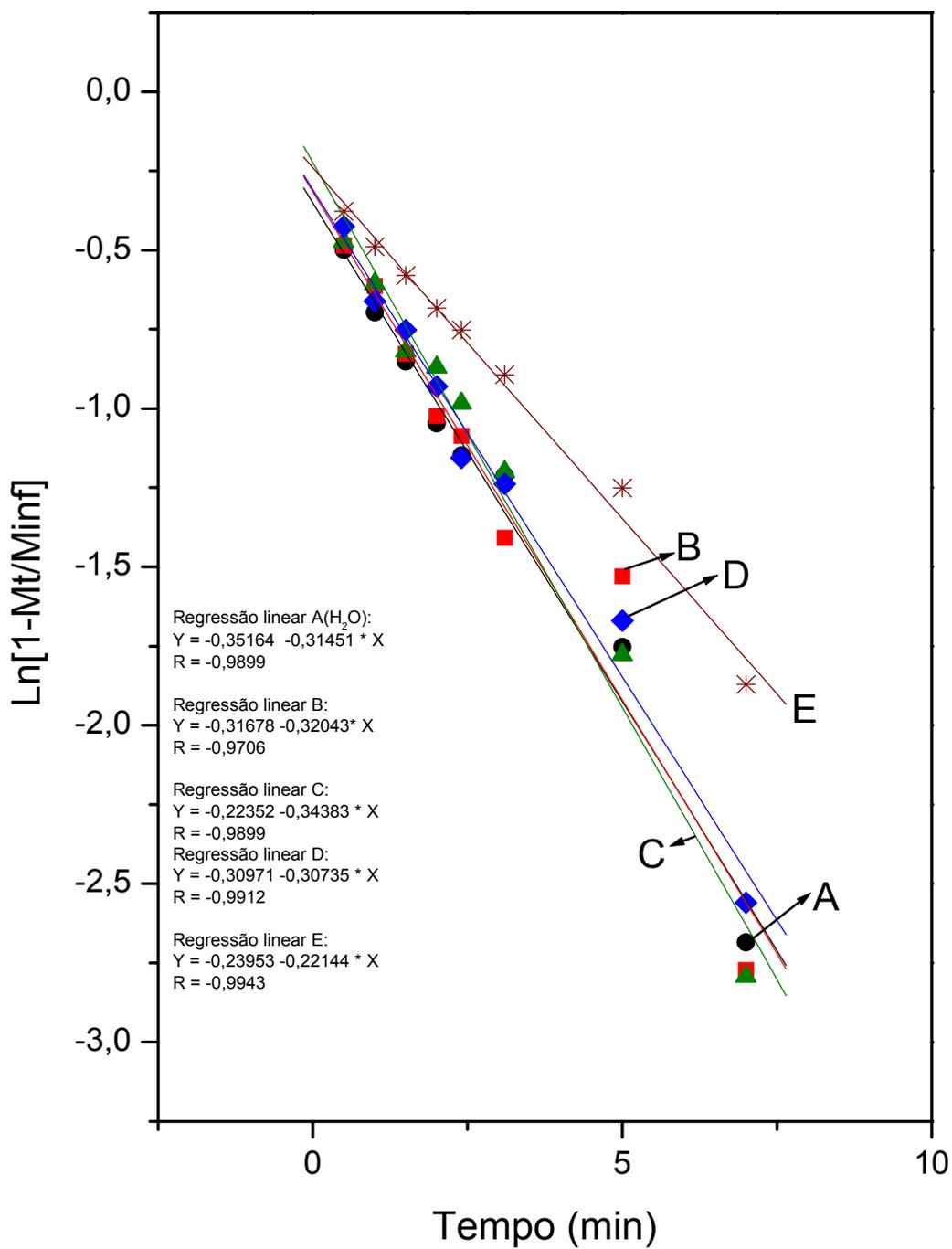


Figura 34 - Cálculo do coeficiente de difusão (D) para esferas de PP-G-MMA a 50°C. X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E).

A Figura 35 mostra uma tendência de diminuição do coeficiente de difusão (D) para o etanol à medida que as composições das soluções (etanol-água) vão se enriquecendo em etanol, ou seja, o coeficiente de difusão diminui à medida que passamos de uma solução mais diluída para uma mais concentrada em etanol. Esta tendência também é observada para as temperaturas de 40°C e 50°C, com a diferença que com o aumento da temperatura, a difusão também aumenta, assim para uma dada composição de etanol verificamos que:

$$D_{50^{\circ}\text{C}} > D_{40^{\circ}\text{C}} > D_{20^{\circ}\text{C}}$$

Em outras palavras, há um aumento crescente da difusão de ambos os componentes (água/etanol) com a elevação da temperatura, e esta dependência da difusão dos componentes permeados com a temperatura pode ser relacionado através da equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (4.1)$$

sendo D = coeficiente de difusão [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], D_0 = Fator pré-exponencial [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], E_a = Energia de ativação [kcal/mol], R = Constante dos gases 1,987 [cal.K⁻¹.mol⁻¹], T = temperatura absoluta [K].

A explicação para o comportamento da difusão dos componentes permeados (água/etanol) é baseada no fato que a temperatura afeta o transporte dos componentes no líquido e no copolímero enxertado.⁵⁸ As cadeias do copolímero são mais flexíveis a temperaturas mais elevadas, causando uma maior mobilidade dos segmentos da matriz polimérica originando assim, uma quantidade maior de volumes vazios disponíveis no PP-G-MMA, facilitando desta maneira o processo de difusão.

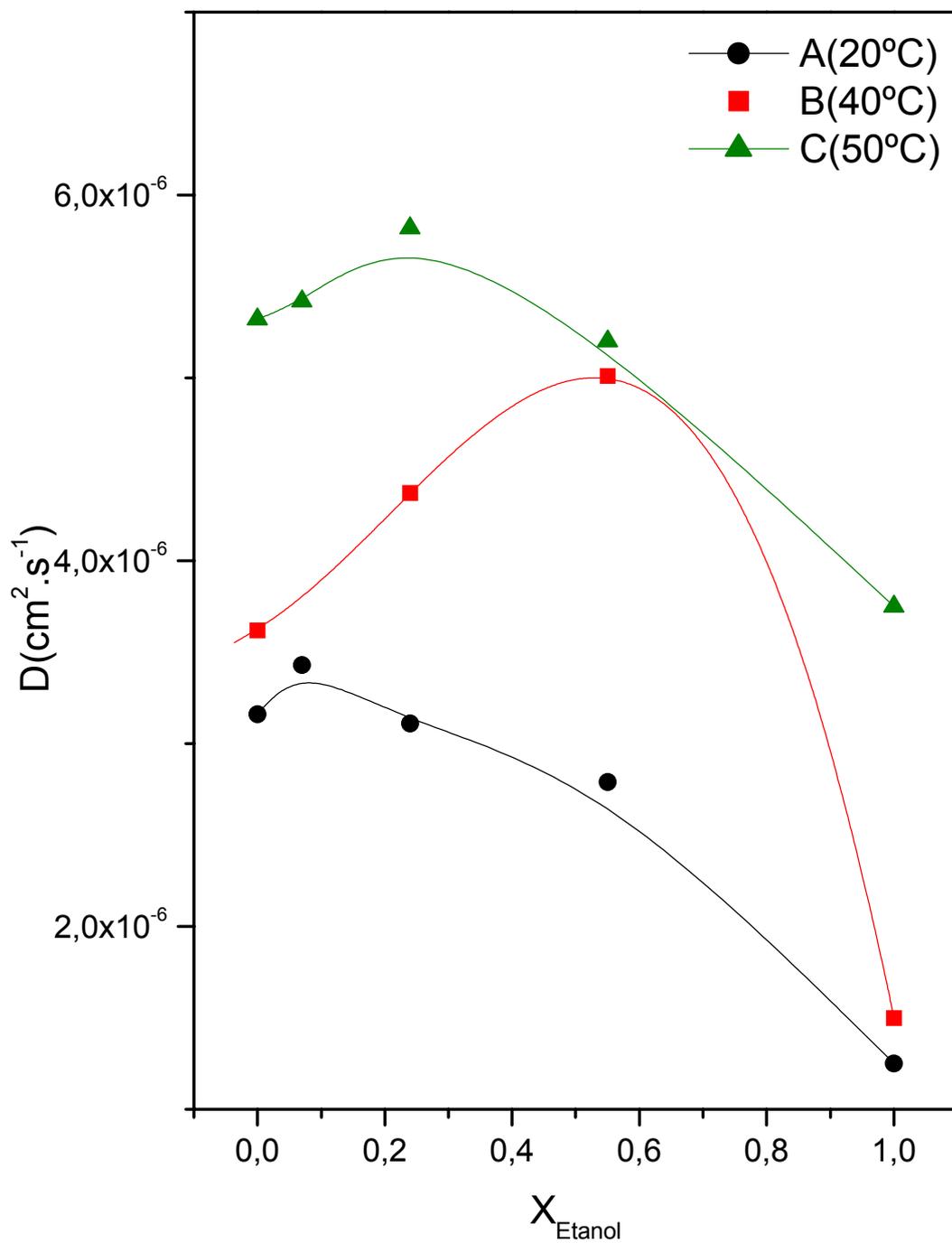


Figura 35 - Coeficiente de difusão (D) em função da fração molar de EtOH para PP-G-MMA: A(20°C), B(40°C), C(50°C).

O transporte de etanol pela rede hidrofóbica amorfa do PP-GMMA depende fortemente da mobilidade dos segmentos da cadeia do copolímero podendo-se concluir que:

- Para soluções com baixa concentração de água abaixo de (20% p/p) a cadeia do copolímero é apenas levemente plastificada (rearranjada, moldada) pela água e um aumento da temperatura pode rapidamente aumentar a mobilidade da cadeia do copolímero aumentando a difusão do etanol devido à interação termodinâmica entre os permeantes.
- Para soluções com alta concentração de água pode haver um aumento significativo do volume de vazios na rede amorfa, levando a um aumento da difusão do etanol.

A energia de ativação (E_a) para a permeação do etanol e as misturas binárias nas esferas de PP-G- MMA foram obtidas das inclinações nas retas do gráfico de Arrhenius Figura 36 e os resultados são mostrados na Figura 37.

Os dados experimentais foram ajustados pela relação de Arrhenius (Eq.4.1, p. 94) e são apresentadas na Figura 36, onde se observa a existência de uma linearidade desta relação entre a difusão e o recíproco da temperatura absoluta a diferentes concentrações de etanol.

A energia de ativação (E_a) para o etanol foi sempre maior que a da água em todas as composições estudadas. Tal fato indica que a água preferencialmente permeia pelas esferas de PP-G-MMA relativamente ao etanol. A explicação para este fato é devido a forte afinidade entre a água e o PP-G-MMA, já que a água pode formar melhor ligação de hidrogênio com o copolímero enxertado.

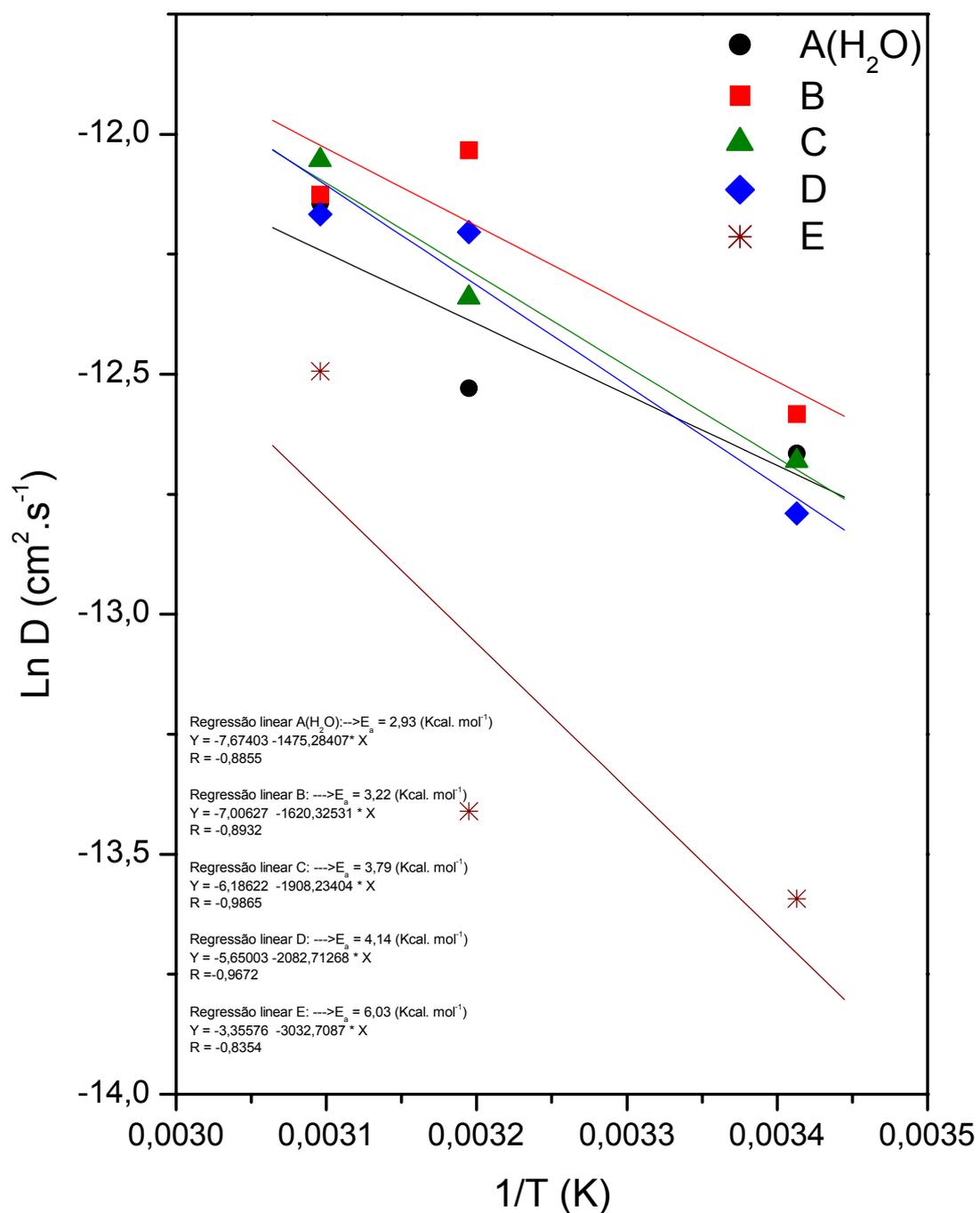


Figura 36 - Cálculo da energia de ativação da resina PP-G-MMA em função do recíproco da Temperatura X_{EtOH} : 0(A), 0,1(B), 0,24(C), 0,55(D), 1(E).

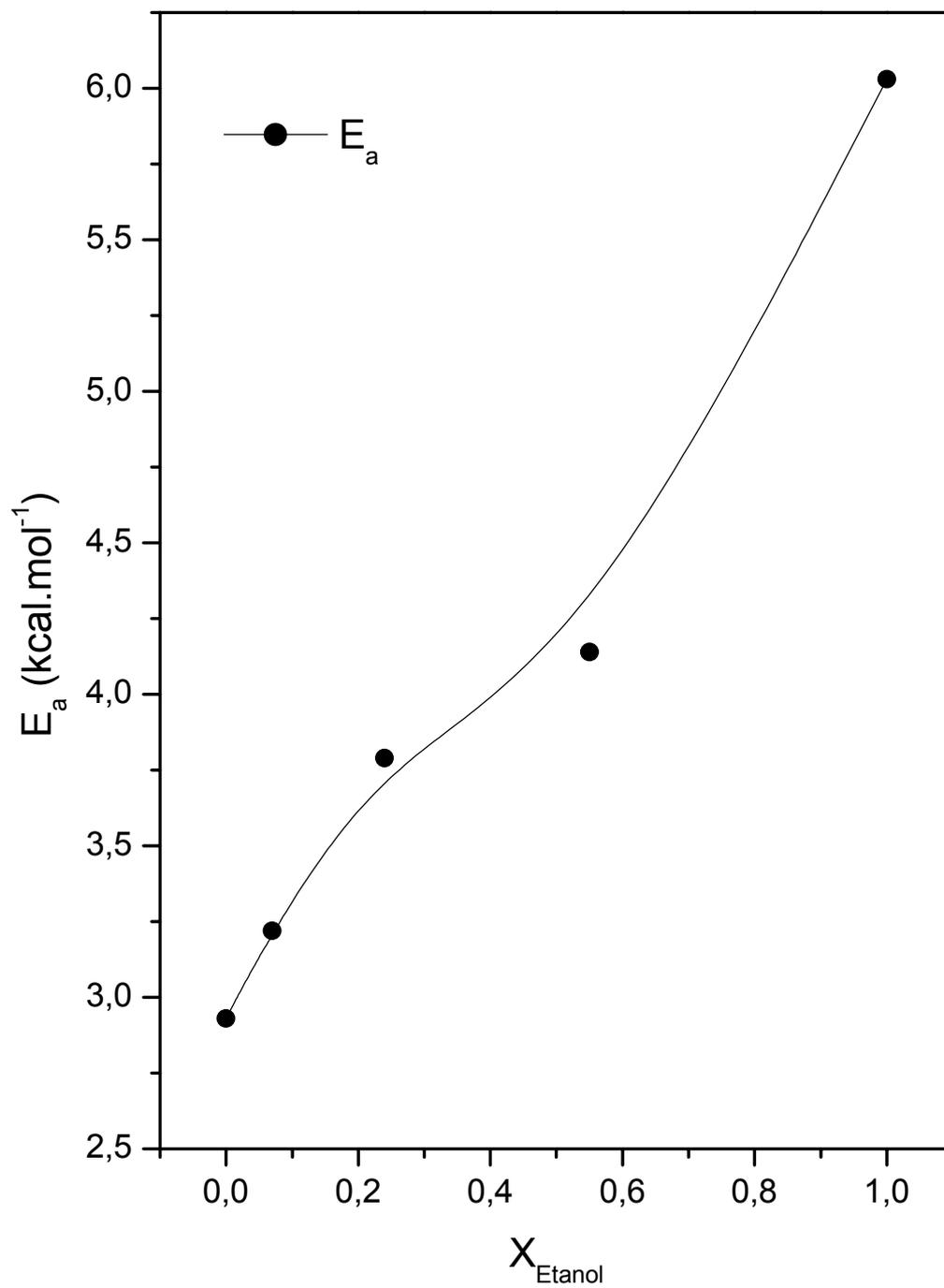


Figura 37 - Energia de ativação (E_a) em função da fração molar de etanol para PP-G- MMA a 20°C, 40°C, 50°C.

Os resultados da absorção no suporte PP-G-MMA depois de atingido 55% da saturação de equilíbrio foram ajustados pela relação empírica, que fornece facilmente o tipo de transporte na matriz polimérica⁵⁷⁻⁵⁹:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \quad (4.2)$$

Sendo M_t/M_∞ a fração em massa de líquido absorvido pelo copolímero, K é uma constante característica do sistema e n é o expoente característico do tipo de transporte do penetrante.

Existem três possibilidades para o tipo de transporte.

- Caso I ou transporte Fickiano, onde a taxa de difusão é muito menor que a taxa de relaxação, $n = 0,5$.
- Caso II ou transporte não Fickiano, onde a difusão é muito rápida comparada a taxa de relaxação, $n = 1$.
- Caso III ou transporte anômalo quando o valor de n estiver entre 0,5 e 1.

As Figuras 38-40 mostram $\log [M_t/M_\infty]$ versus $\log[t]$ cuja inclinação permite obter diretamente o valor do parâmetro $[n]$. A Figura 41 mostra o gráfico do parâmetro n em função da fração molar de etanol para o PP-G-MMA. O mecanismo de transporte observado foi o Fickiano ($n \leq 0,5$), para todas as composições estudadas.

Como já era esperado baseado em discussão anterior, o parâmetro $[n]$ característico ao tipo de transporte cresce em direção a soluções mais concentradas em etanol se aproximando do seu valor limite 0,5 para a temperatura de 20°C. À medida que elevamos a temperatura (40°C e 50°C) há uma maior difusão dos componentes permeados levando à um decréscimo no valor de n .

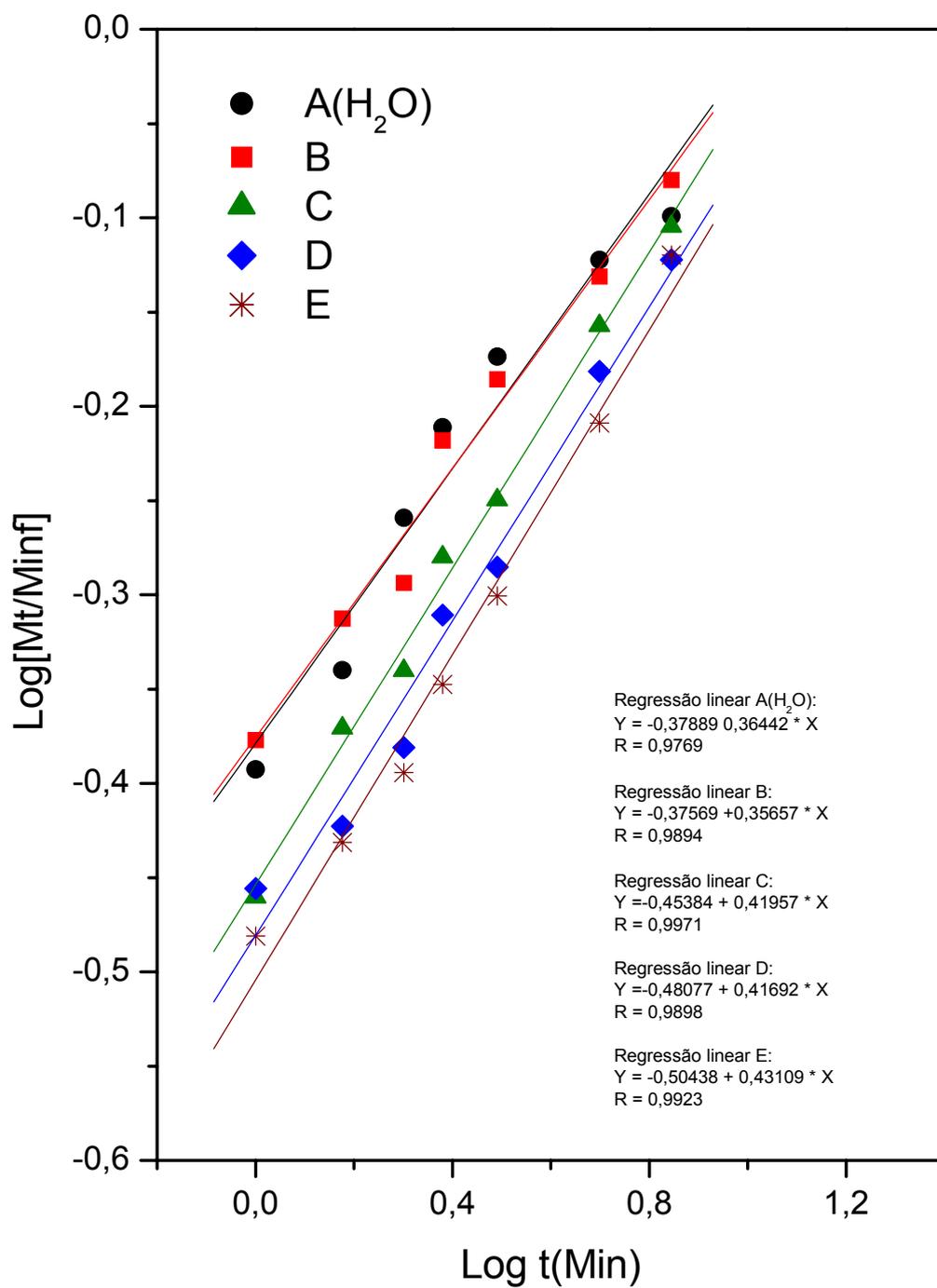


Figura 38 - Cálculo do tipo de transporte (n) para esferas de PP-G-MMA a 20°C.

X_{EtOH} : 0(A), 0.07(B), 0.24(C), 0.55(D), 1(E).

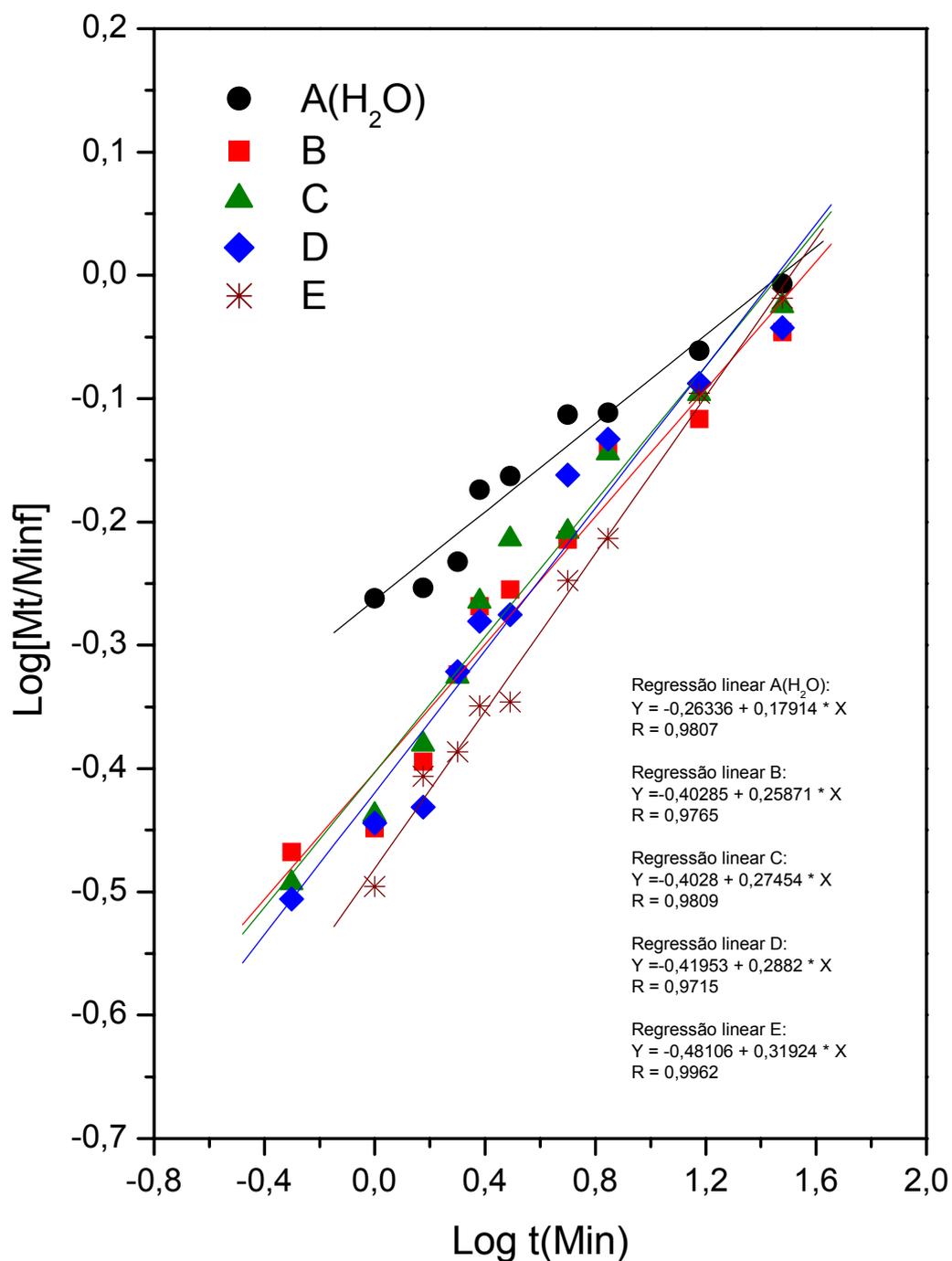


Figura 39 - Cálculo do tipo de transporte (n) para esferas de PP-G-MMA a 40°C.

X_{EtOH} : 0(A), 0,07(B), 0,24(C), 0,55(D), 1(E).

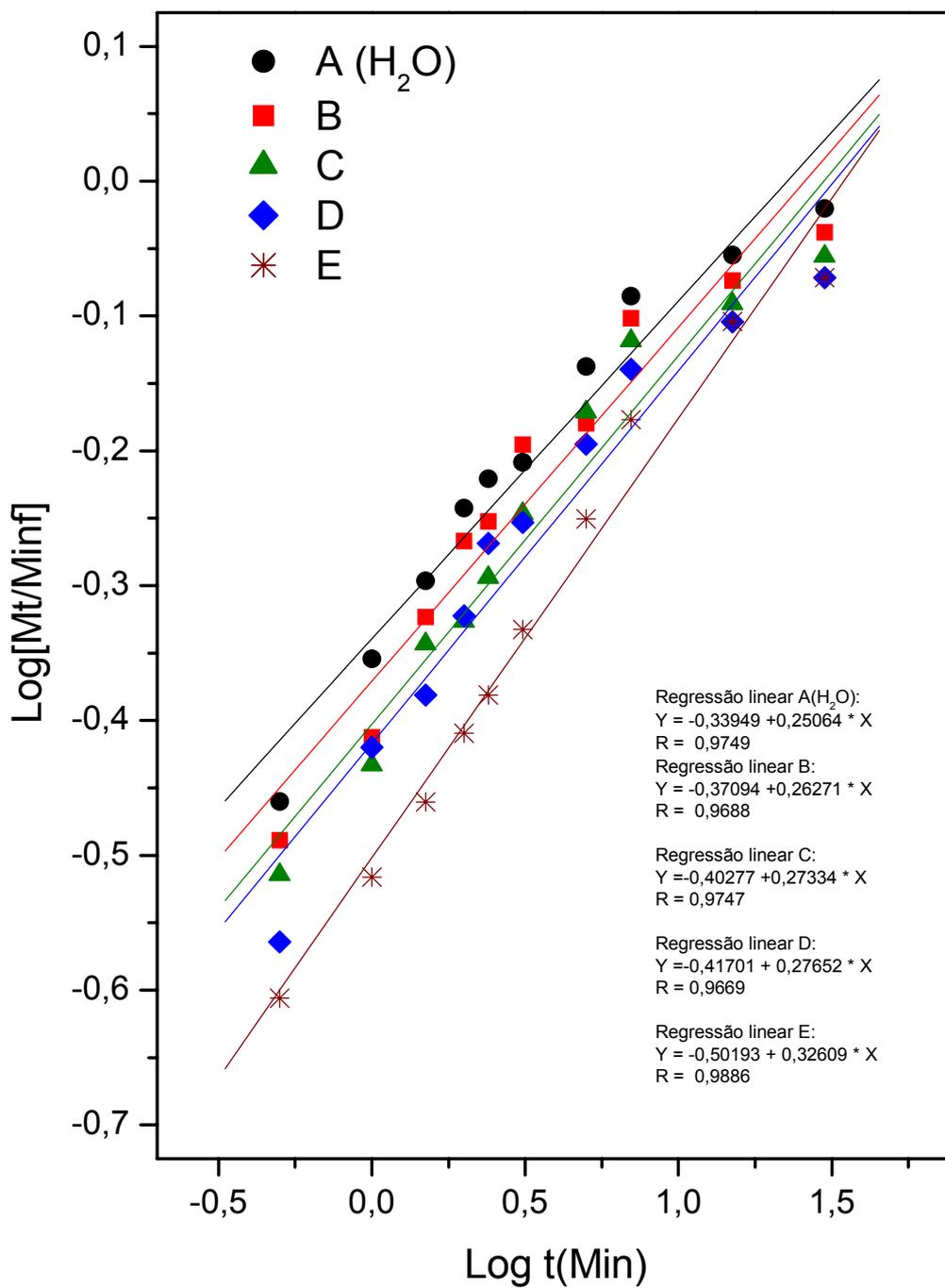


Figura 40 - Cálculo do tipo de transporte (n) para esferas de PP-G-MMA a 50°C.

X_{EtOH} : 0(A), 0,07(B), 0,24(C), 0,55(D), 1(E).

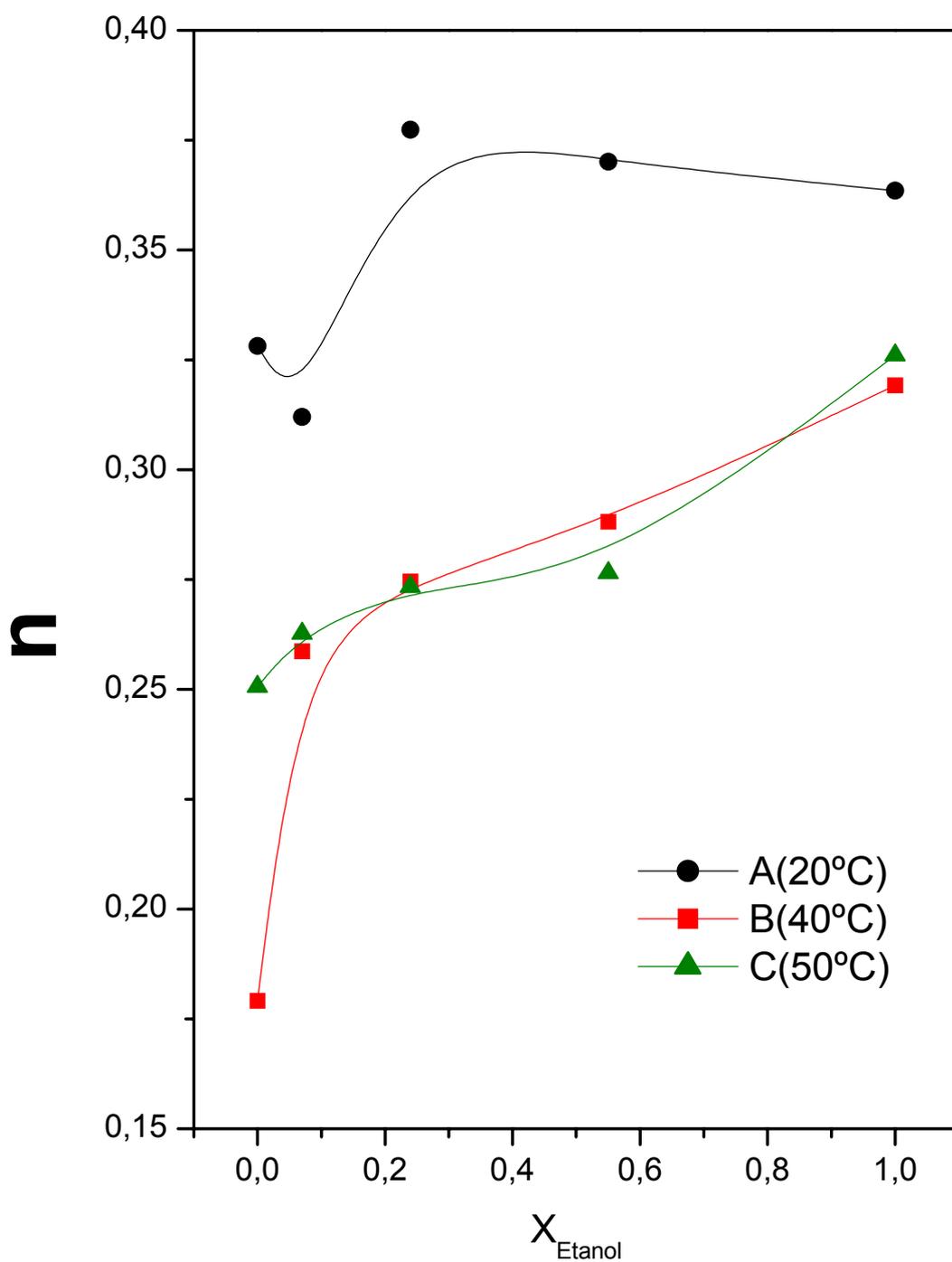


Figura 41 - Tipo de transporte (n) em função da fração molar de EtOH para PP-G-MMA: A(20°C), B(40°C), C(50°C).

4.6 Eficiência de Separação

Com o intuito de se analisar o comportamento de uma coluna de destilação empacotada com o copolímero PP-G-MMA no processo de refino do álcool, foi construído o diagrama de equilíbrio líquido-vapor (L-V) para a mistura binária etanol-água utilizando a montagem esquematizada na Figura 42.

As composições no líquido e no vapor foram determinadas por refratometria nas regiões de elevada concentração de etanol ($X_{\text{EtOH}} \geq 0,50$) ou espectroscopia na região do visível ($X_{\text{EtOH}} \leq 0,10$).

Para a construção do diagrama de equilíbrio L-V foi utilizado uma coluna com diâmetro de 30 mm e altura de 800 mm. Foi efetuado um empacotamento com 20 g do suporte e a destilação foi efetuada à pressão atmosférica (760 mmHg). O diagrama L-V para o processo de separação da mistura etanol-água é apresentado na Figura 43.

O recheio PP-G-MMA exerce uma influência significativa no processo de separação da mistura binária etanol-água, como pode ser observado na Figura 43. Desta maneira, a coluna empacotada parece apresentar um melhor desempenho na separação do etanol relativamente à coluna sem o recheio PP-G-MMA.

O cálculo da altura de pratos equivalentes (HETP) fornece ao engenheiro de processos uma importante informação relativo ao desempenho de uma coluna de fracionamento.

A Figura 44 mostra o cálculo HETP para as colunas de destilação com e sem recheio do copolímero hidrofílico PP-G-MMA.

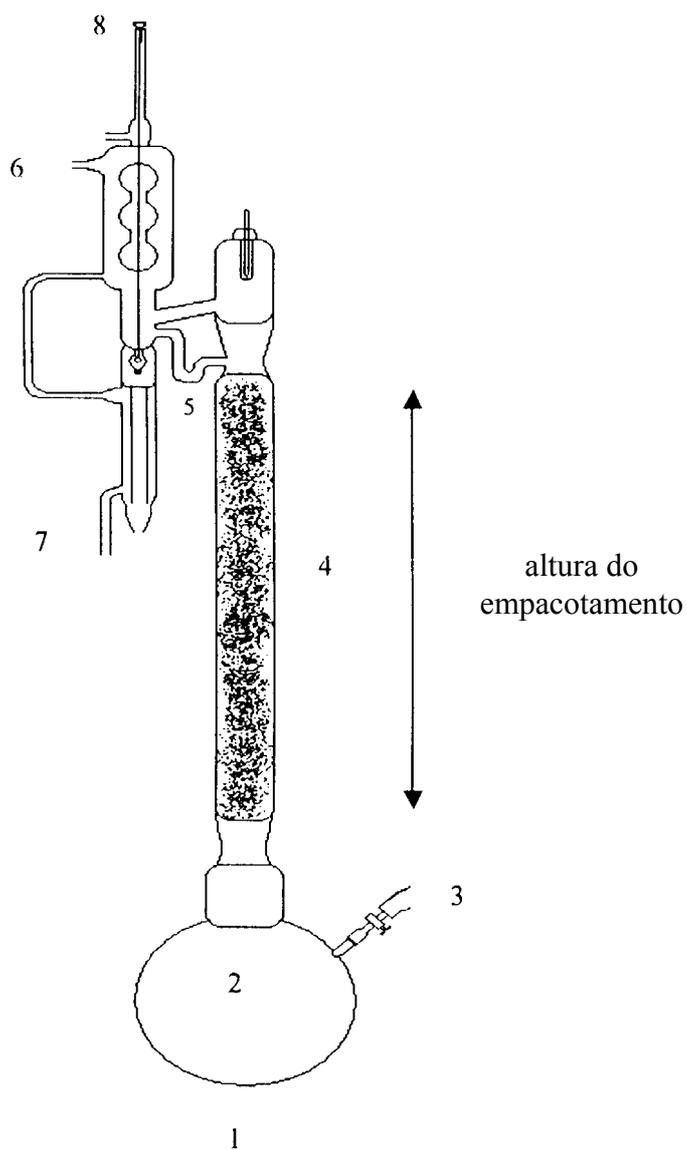


Figura 42 – Equipamento de uma unidade de destilação de laboratório com coluna empacotada com o copolímero PP-G-MMA utilizado neste trabalho. Sendo 1 fonte de calor (manta de aquecimento), 2 refervedor, 3 linha de alimentação, 4 empacotamento, 5 tubo de refluxo, 6 condensador, 7 linha de água e 8 válvula para remoção do destilado.

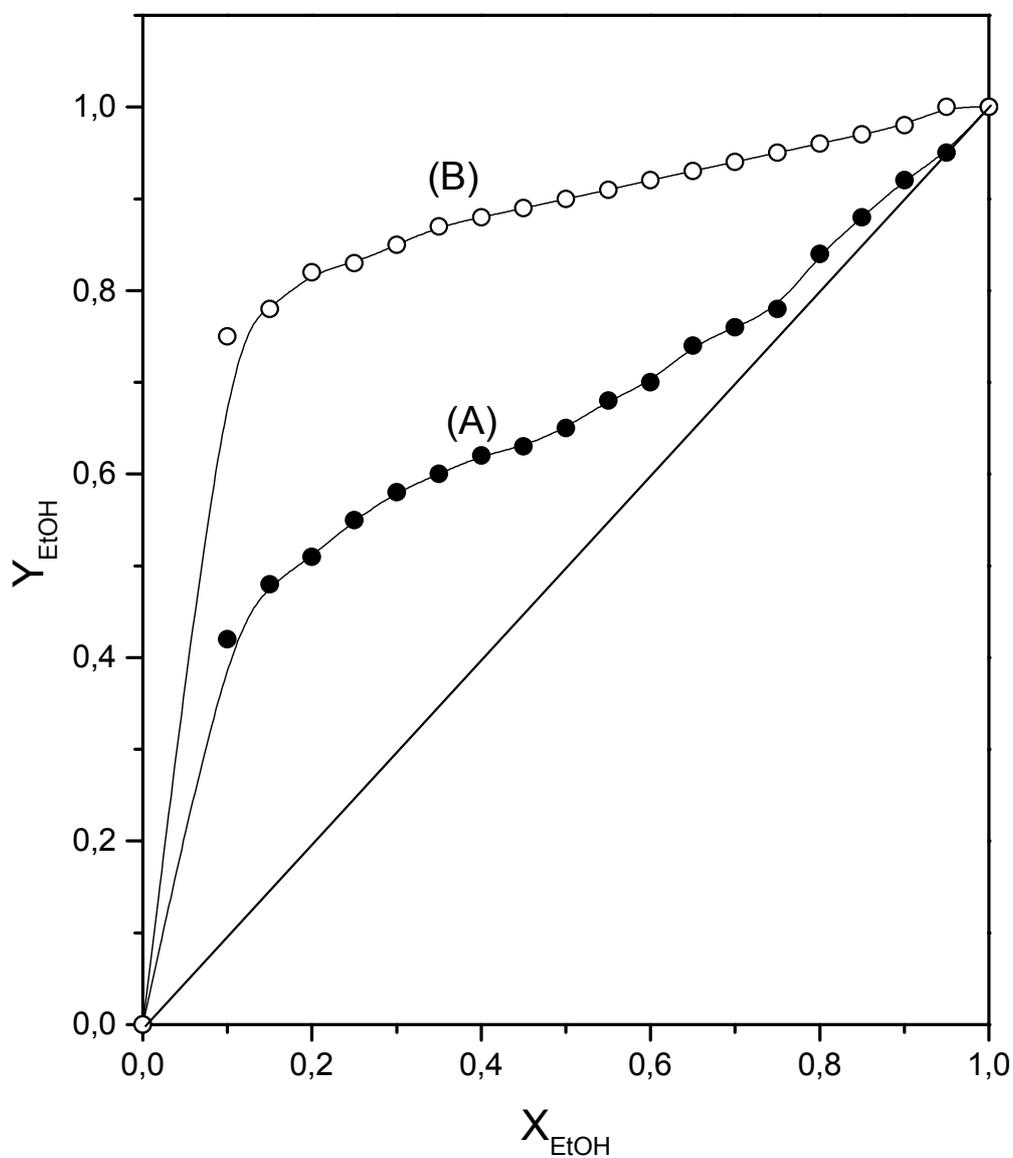


Figura 43- Equilíbrio L-V para a mistura binária etanol-água em coluna: sem recheio (A), com recheio de PP-G-MMA (B). Y_{EtOH} e X_{EtOH} representam as composições de etanol na fase líquida e vapor, respectivamente. Coluna operando em condições de refluxo total.

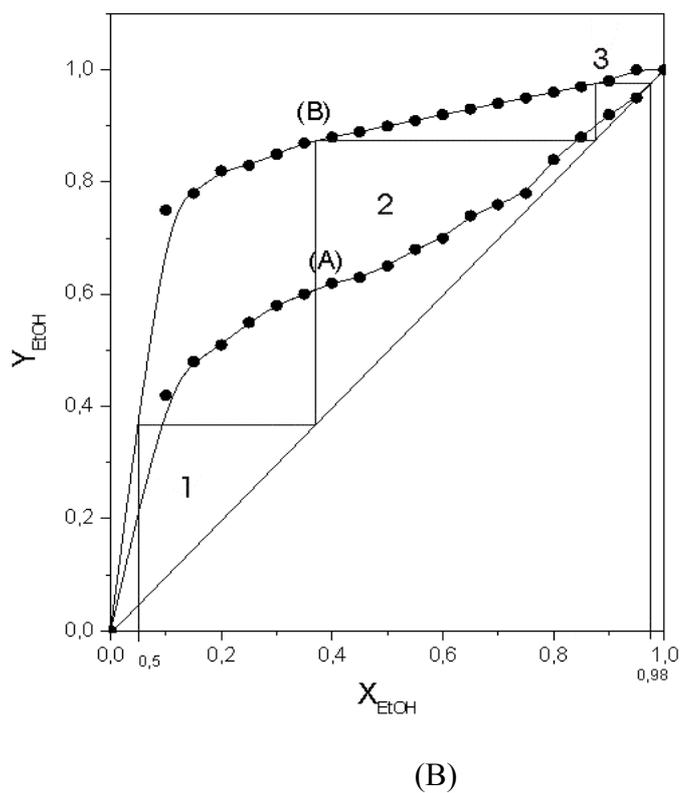
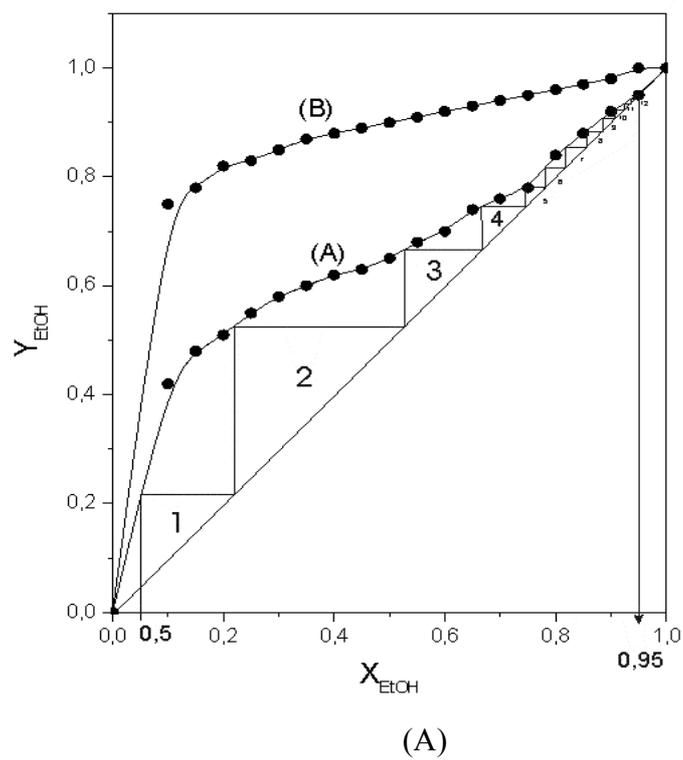


Figura 44 – Cálculo do HETP segundo McCabe-Thiele. Coluna sem recheio (A) e com recheio (B). para o cálculo foi adotado condições de refluxo total e Y_{EtOH} na alimentação igual a 95 %.

A altura equivalente do prato teórico (HETP) pode ser calculado por:

$$\text{HETP} = \frac{H_{\text{col}}}{N_{\text{EE}}} = \frac{H_{\text{R}}}{N_{\text{EE}}}$$

sendo H_{col} a altura da coluna, H_{R} a altura do empacotamento e N_{EE} o número de estágios no equilíbrio.

O número de estágios na coluna (N_{EE}) pode ser calculado de acordo com o método desenvolvido por McCabe-Thiele.⁶² Os resultados para o N_{EE} são mostrados na Figura 44. O número de estágios para a coluna sem recheio e empacotadas com PP-G-MMA, calculados a partir da altura das colunas utilizadas foram iguais a 12 e 3, respectivamente.

A eficiência da coluna empacotada com PP-G-MMA foi avaliada através do cálculo de HETP. Neste caso, HETP foi definido como a altura do empacotamento necessário para obter um “enriquecimento” em etanol na fase vapor.

Os resultados obtidos relativos a HETP para a coluna empacotado com o PP-G-MMA são mostrados na Figura 45. Observa-se que HETP diminui sensivelmente com a altura do empacotamento. O resultado obtido é desejável desde que um pequeno valor para HETP indica uma coluna pequena e um empacotamento mais eficiente no que se refere ao processo de separação da mistura binária etanol-água.

Os resultados obtidos para HETP versus altura do empacotamento (com o copolímero PP-G-MMA) mostram que o recheio fornece um contato líquido vapor mais eficiente relativamente à coluna sem o recheio, obtendo-se uma maior eficiência na separação do etanol da mistura binária etanol-água pela coluna empacotada com o copolímero PP-G-MMA; considerando-se a mesma altura da coluna não empacotada (Vigreux).

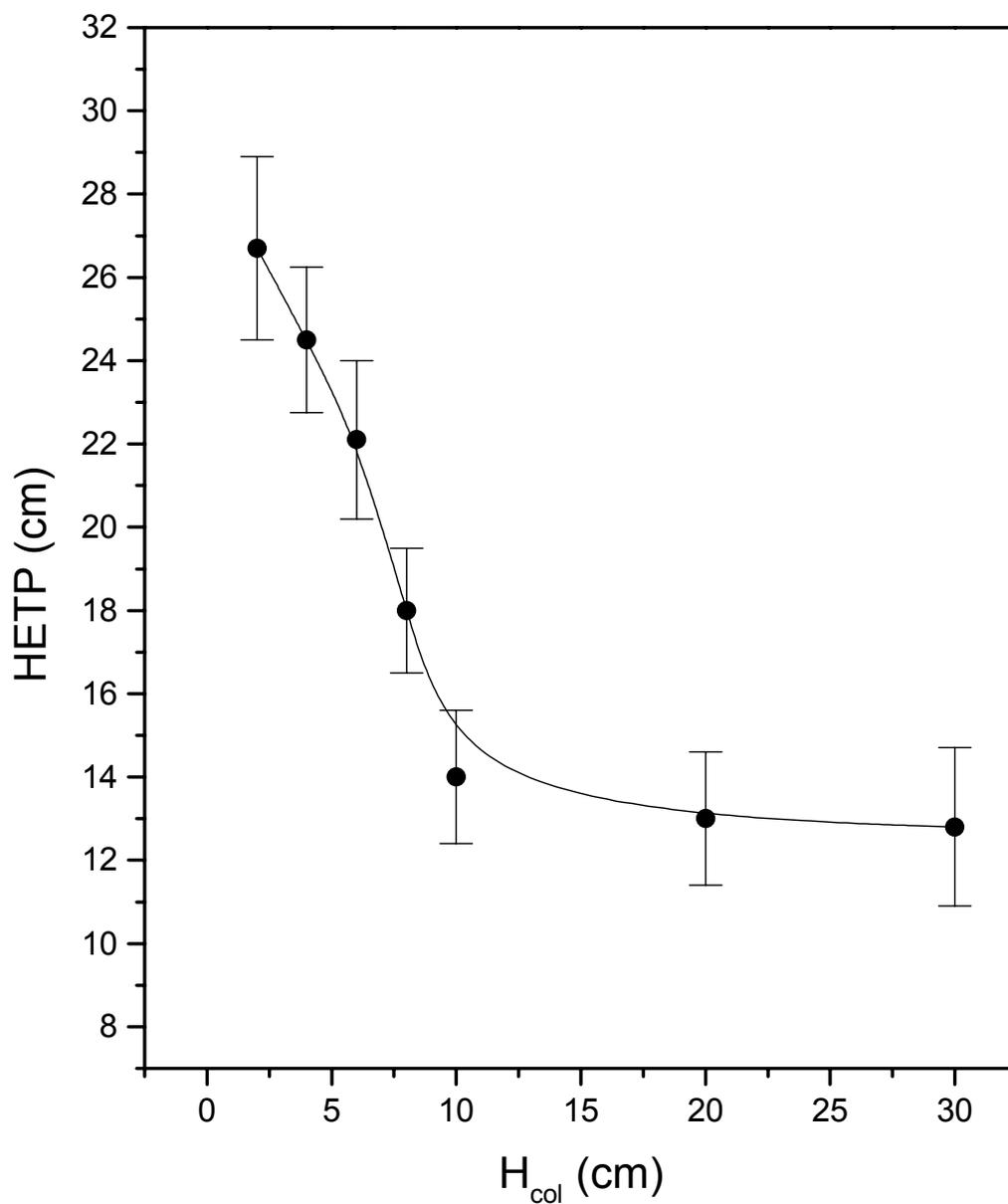


Figura 45 - Dependência de HETP com a altura do empacotamento (H_{col}) na coluna de fracionamento. Dados relativos à coluna empacotada com o PP-G-MMA: Altura da coluna = 350 mm, diâmetro da coluna = 25,4 mm. Coluna sem recheio = coluna. Vigreux com altura de 330 mm e diâmetro de 25,4 mm (HETP = 30,5). Destilação em batelada.

A afinidade do copolímero PP-G-MMA com a mistura binária etanol-água pode ser explicado considerando-se o parâmetro de interação (χ_{sp}) polímero-solvente, calculado por:

$$\chi_{sp} = (\delta_s - \delta_p)^2 \cdot \frac{V_s}{RT}$$

sendo δ_s e δ_p os parâmetros de solubilidade do solvente e polímero, respectivamente, V_s o volume molar do solvente, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e T a temperatura absoluta.

É fato bem conhecido que, quando $\delta_s \cong \delta_p$, χ_{sp} tende a zero; indicando uma elevada afinidade entre o polímero e o solvente.

O parâmetro de solubilidade do polímero pode ser calculado a partir da contribuição de grupos de acordo com van Krevelen por : ⁶³

$$\delta_p = \frac{\sum_{i=1}^n G_i}{\bar{M}} \times \rho$$

sendo G_i as constantes de atração molar dos grupos químicos que constituem o polímero, ρ a densidade do polímero e \bar{M} a massa molar da unidade repetitiva.

O parâmetro de solubilidade do solvente, neste caso a água; é calculado por:

$$\delta_s = \left[\frac{(\Delta H^v - RT)\rho}{\bar{M}} \right]^{1/2}$$

sendo ΔH^v o calor de vaporização do solvente, \bar{M} a massa molar e ρ a densidade.

Considerando somente a camada superficial do poli(metacrilato de metila) (PMMA), obtém-se um valor de δ_p igual a $38,28 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$. O parâmetro de solubilidade da matriz PP é igual a $34,73 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$. O parâmetro de solubilidade da água e álcool são $47,9 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$ e $26,6 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$, respectivamente.

Termodinamicamente, o processo de interação entre o recheio e a mistura binária pode ser abordado por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

sendo ΔG_m , ΔH_m e ΔS_m os potenciais termodinâmicos de mistura denominados energia livre de Gibbs, calor ou entalpia e entropia respectivamente. Uma vez que:

$$\Delta H_m = \phi_p \phi_s (\delta_p - \delta_s)^2$$

sendo ϕ a fração volumétrica do polímero ou solvente na mistura.

Das equações anteriores conclui-se que a máxima interação entre o copolímero PP-G-MMA e os componentes da mistura binária etanol-água ocorrerá quando $\delta_s \cong \delta_p$, desde que neste caso; $\Delta G < 0$ e conseqüentemente $\chi_{sp} \rightarrow 0$.

O valor do termo $(\delta_p - \delta_s)^2$ permite afirmar que o suporte possui uma maior afinidade pela água uma vez que $(\delta_{\text{H}_2\text{O}} - \delta_{\text{PMMA}})^2$ leva a menores valores de ΔG quando comparado ao termo $(\delta_{\text{EtOH}} - \delta_{\text{PMMA}})^2$:

$$(\delta_{\text{H}_2\text{O}} - \delta_{\text{PMMA}})^2 = 92,54 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} < (\delta_{\text{EtOH}} - \delta_{\text{PMMA}})^2 = 136,42 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}.$$

Desta maneira, o etanol deve permear facilmente o recheio da coluna (PP-G-MMA) relativamente à molécula de água. A fase vapor seria neste caso, enriquecida em etanol e o suporte estaria mais rico em água.

Ressalta-se que, a fração de EtOH retida no suporte poderia ser removida por uma corrente de ar quente seguida de condensação desde que o calor de vaporização do EtOH é bem menor que a da água ou seja; $\Delta H_{\text{EtOH}}^{\text{v}} = 855 \text{ J/g}$ e $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}} = 2.260 \text{ J/g}$.⁶²

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

1. O polipropileno pode ser funcionalizado com raios gama de maneira a tornar-se hidrofílico.
2. A enxertia do metacrilato de metila mostrou ser dependente da dose de irradiação.
3. O processo de enxertia altera a microestrutura da matriz polimérica tornando-a microporosa.
4. O suporte obtido, PP-G-MMA, apresenta boa estabilidade térmica, propriedade esta conveniente para o processo de destilação.
5. O copolímero de enxerto obtido demonstrou uma maior afinidade pela água relativamente ao etanol.
6. O tipo de transporte mostrou ser fickiano para todas as composições estudadas.
7. O intumescimento do copolímero mostrou ser fortemente influenciado pela composição e temperatura da mistura binária etanol-água.
8. O aumento da concentração de etanol na mistura binária leva a um aumento significativo na energia de ativação indicando a preferencial sorção de água pelo copolímero de enxerto.
9. Dados de equilíbrio L-V indicam que o suporte é adequado para a utilização como recheio em colunas de fracionamento etanol-água.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho vem demonstrar a importância dos materiais de Engenharia na elaboração de uma política energética de um país. Neste sentido, o álcool (etanol) desponta como um substituto promissor da petroquímica permitindo a obtenção de produtos de elevado interesse industrial cuja rota sintética estava centrada única e exclusivamente a partir de derivados do petróleo.

O Brasil, com uma superfície de 8.511.965 km² é o maior país da América do Sul. Se considerarmos que sua área é contínua, tendo apenas um território separado (Fernando de Noronha), cujo tamanho é inexpressivo diante da área continental, o Brasil é o quarto país do mundo em tamanho, somente superado pela Rússia, Canadá e China.

Quanto aos nossos rios, são inúmeros os rios que banham o solo brasileiro, muito expressivos por seu tamanho e volume. O país possui ainda o maior lençol freático subterrâneo do mundo.

Desta maneira, as condições com que é dotado o território brasileiro permitem que exploremos com facilidade o cultivo de uma fonte diretamente fermentescível com considerável economia de energia: a cana-de-açúcar. Aliás, esta é uma das grandes riquezas naturais brasileiras, importante fonte produtora de álcool.

O que nos motiva a continuar neste trabalho é que, semelhantemente à petroquímica a via alcoolquímica vem introduzir um novo conceito produtivo dentro da engenharia química. Neste sentido, torna-se importante não somente o processo químico de síntese em si mas também o consumo de energia e seu impacto no meio ambiente. Portanto, perde-se as partes e ganha-se o todo.

Além do mais, similarmente à petroquímica, a via alcoolquímica vem possibilitar a fabricação de “commodities” cujo acesso se estenderá também à população de baixa renda.

É a atenuação da exclusão social, onde todos tem direito a bens que visem à manutenção da integridade humana e do orgulho de nosso solo.

Tudo o que foi exposto acima nos permite projetar este trabalho um pouco mais além no tempo com o objetivo de contribuir, embora de maneira simples; mas fornecendo uma via alternativa de processos de Operações Unitárias que esperamos um dia se tornar verdadeiramente operacional. Assim, são nossas perspectivas futuras:

1. Observar o comportamento do diagrama L-V para a mistura binária etanol-água em função da posição do empacotamento na coluna de destilação.
2. Analisar a porosidade do sistema PP-G- MMA e sua influência no diagrama L-V da mistura binária etanol-água.
3. Aplicar o suporte PP-G-MMA em processos de destilação contínua da mistura binária etanol-água.
4. Efetuar o balanço de massa e energia de colunas de destilação empacotadas com o polímero PP-G-MMA operando em regime contínuo e batelada no processo de separação da mistura binária etanol-água.
5. Automatizar o sistema de coleta de dados da coluna de destilação utilizando sensores cerâmicos.
6. Estudar a aplicabilidade do copolímero PP-G-MMA em colunas de destilação de leito móvel.
7. Modelar matematicamente o processo de separação utilizando o sistema PP-G-MMA.
8. Analisar a viabilidade econômica de processo de destilação para produção de etanol anidro.

9. Estender o processo de enxertia à modificação de biomassas (celulose) com o monômero metacrilato de metila e observar seu comportamento na interação com a mistura binária etanol-água.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. de Menezes, T. J. B.; *Etanol, o combustível do Brasil*. SP, Ed. Agronômica Ceres, 1980. p. 12.
2. <http://www.única.com.br/pages/artigos-colunistas.asp> Luiz Carlos Corrêa de Carvalho – Hora da virada. Acessado em 06/02/03.
3. Campbell, J. C.; Laherrère J.H.; The end of cheap oil. *Scientific American*, March 1998.
4. Pereira, N. M. O fim do petróleo e outros mitos. <http://www.conciencia.Br/SBPC/labjor.Brasil>. acessado em 10/12/2002.
5. Foust, Wenzel.; *Princípios das operações unitárias*. RJ, Guanabara Dois, 1996.
6. Foust, A.S.; Katz, D.LV.; Schneidewind, R.; White, R.R.; Wood, W.P.; Brown, G.M.; Brownell, L.E.; Martin, J.J.; Willians, G.B.; Banchemo, J.T.; York, J.L. *Unit operations*. New York, John Wiley & Sons, 1966. pp. 324-295.
7. Freger, V.; Korin E.; Wisniak J.; Korngold, E. Transport mechanism in ion-exchange pervaporation membranas: Dehydration of water-ethanol mixture by sodium polyethylene sulphonate membranes. *Journal of Membrane Science 133*: 255-267, 1987.
8. Freger, V.; Korin E.; Wisniak J.; Korngold, E. Measurement of sorption in hydrophylic pervaporation sorption modes and consistency of the data. *Journal of Membrane Science 164*: 251-256, 2000.
9. Jiratananon, R.; Chanachai, A.; Huang R. Y. M.; Uttapap, D. Pervaporation dehydration of ethanol-water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes. I. effect of operating conditions. *Journal of Membrane Science 195*: 143-51, 2002.

10. Feng, X.; Huang, R.Y.M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Industrial Engineering chemical Research* **36**: 1048-66, 1987.
11. Huang, R.Y.M. *Pervaporation membrane separation processes*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1999.
12. Farhadpour F.A.; Bono, A. Sorptive separation of ethanol-water mixtures with a bi-dispersed hydrophobic molecular sieve, silicalite: measurement and theoretical analysis of column dynamics. *Chemical Engineering and Processing*. **35**: 157-68, 1996.
13. Pozas, C.; Lopez-Cordero, R.; Gonzalez-Morales, J.A.; Travieso, N.; Roque-Malberbe, R. Effect of pore diameter and acid strength in ethanol dehydration on molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis* **83**; 145-156, 1993.
14. Pinnavaia, T.J. Nanoporous layered materials. In: Interrante, L.V.; Casper, L.A.; Ellis, A.B. (Editors) *Materials Chemistry*. Washington, American Chemical Society, 1995. pp. 283-300.
15. Gani, R.; Hytoff, G.; Jaksland C. Design and analysis of supercritical extraction processes. *Applied Thermal Engineering* **17** (8-10): 889-99, 1987.
16. Tsuyumoto, M.; Teramoto, A.; Meares, P. Dehydration of ethanol on a pilot plant scale, using a new type of hollow-fiber membrane. *Journal of Membrane Science* **133** : 83-94, 1997.
17. Helfferich, F. *Ion exchange*. New York, Dover Publications, 1995.
18. Agnes Shanley. Porous polymer find niches in separations. *Chemical Engineering*, August: 41-43, 1998.

19. Gonzalez-Saiz, J.M.; Fernández-Torroba, M.A.; Pizarro, C. Application of weakly basic copolymer polyacrylamide(acrylamide-co-N,N'-dimethylamino ethylmethacrylate) gels in the recovery of citric acid. *European Polymer Journal* **33** (4): 475-85, 1997.
20. Kakizawa, Y.; Kataona, K. Block copolymer micelles of delivery o gene and related compounds. *Advanced Drug delivery Reviews*. **54**: 203-222, 2002.
21. Mauyama, A.; Ishihara, T.; Kim, J.S.; Kim, S.W.; Akaike, T. Nanoparticle DNA carrier with poly(L-lysine) grafted polysaccharide copolymer and poly(D, L-lactic acid). *Bioconjugation Chemistry*.**8**: 735-42, 1997.
22. Soppirnath, K.S.; Aminabhavi, T.M. Water transport and drug release study from cross-linked polyacrylamide grafted guar gum hydrogel microspheres for the controlled release application. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **53**: 87-98, 2002.
23. Ozmen, M.M.; Okay, Q. Swelling behavior of strong of polyelectrolyte poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels. *European Polymer Journal*, 2003. *in press*.
24. Uragami, T.; Ymada, H.; Miyata, T. Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly(alkylmethacrylate) and polydimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology. *Journal of Membrane Science*. **187**: 255-69, 2001.
25. Henley, E.J.; Chong,G. Gama radiation-induced solution polymerization of ethylene. *Journal of Polymer Science* **57**: 867-79, 1962.
26. Ygit, F.; Guven, O. A Kinetic investigation of radiation induced bulk polymerization of acrylic acid. *Radiation Physics and Chemistry* **33** (2): 97-101, 1989.

27. Saunders, C.B.; Dickson, L.W.; Singh, A. Gamma and electron beam curing of polymers and composites. Canada, *Atomic Energy of Canada Limited*, 1987. pp.1-6.
28. Hegazy, S. A.; Mokhtar, S. M.; Osman, M.B.S.; Mostafa, A.E.K.B. Study on non-ionic membrane prepared by radiation-induced graft polymerization. *Radiation Physics and Chemistry*, **36** (3): 365-70, 1990.
29. Kaetsu, I.; Kumakura, M.; Yoshi, F.; Yoshida, K.; Nisahiyama, S.; Abe, O.; Tanaka, H.; Nakamura, S. Casting of plastic optical lenses by radiation polymerization and its practical production as photocondenser lenses. *Radiation Physics and Chemistry*, **25** (4-6): 879-86, 1985.
30. Chapiro, A.; Jeadrychowska-Bonamour, A.M.; Lelievre, G. Molecular products in radiolysis of vinyl monomer. *Faraday Discussion Chemical Society*, **63**: 134-40, 1977.
31. Hoffman, A.S. Applications of synthetic polymeric biomaterials in medicine and biotechnology. In: Martuscelli, E.; Marchetta, C. ; Nicolais, L. *Future trends in polymer science and technology*. USA, Technomic Publishing, 1987. pp. 193-214.
32. Sangster, D.F.; Dworjanyn, P.A.; Garnett, J.L.; Jankiewicz, S.V. Additive effects in UV and radiation. In: Radiation technology for immobilization of bioactive materials. *Proceeding of the final research co-ordination meeting organized by the International Atomic Energy Agency and held in Beijing*, 15-18 June, 1987. pp. 7-24.
33. Cooper, W.; Vanghan, G.; Miller, S.; Fielden, M. Graft copolymers from natural rubber latex using visible, ultra violet and γ -ray initiation. *Journal of Polymer Science* **34**: 651-70, 1959.

34. Kiaei, D.; Safranji, A.; Chen, J. P.; Johnston, A. B.; Zavala, F.; Deelder, A.; Castelino, J.B.; Markovic, V.; Hoffman, A.S. Immobilization of proteins on glow discharge treated polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, **38** (6): 463-467, 1992.
35. Ametz, D.J. Graft copolymers- A new technology? *Nucleonics*, **16** (4): 73-77, 1968.
36. Wilson, J.E. *Radiation chemistry of monomers, polymers and plastics*. New York, N.Y., Marcel Dekker, 1974. cap. 5, pp. 253-303.
37. Restaino, A.J.; Reed, W.N. Kinetics of the gamma-induced graft copolymerization of vinyl acetate to Teflon. *Journal of Polymer Science*, **XXXVI**: 499-510. 1959.
38. Stannet, V.T. Radiation grafting state-of-the-art. *Radiation Physics and Chemistry*, **35** (1-3): 82-7, 1990.
39. Hegazy, S.; Ishigaki, I.; Okamoto, J. Radiation grafting of acrylic acid onto fluorine-containing polymers. I-Kinetic study of preirradiation grafting onto poly(tetrafluoroethylene). *Journal of Applied Polymer Science*, **26**: 3117-24, 1981.
40. Simpson, J.T. Radiation grafted adhesive primers. *Radiation Physics and Chemistry*, **25** (4-6): 483-90, 1985.
41. Chapiro, A. Radiation induced polymerization. *Radiation Physics and Chemistry*, **14**: 101-16, 1979.
42. Figueredo D. G.; *Análise de Fourier e equações diferenciais parciais*. Projeto Euclides, 1987.
43. Peppas L. B.; Harland R. S.; *Absorbent polymer technology*. Amsterdam. Elsevier, 1990. pp. 233-47.
44. Harrick, N.J. Studies of physics and chemistry of surfaces from frustrated total internal reflection. *Physics Review Letters*, **4**: 224-26, 1960.

45. Harrick, N.J. Surface chemistry from spectral analysis of totally internally reflected radiation. *Journal of Physics and Chemistry* **64**: 1110-15, 1960.
46. Knutson, K.; Lyman, D.J. Surface infrared spectroscopy. In: Andrade, J.D. *Surface interfacial aspect of biomedical polymers*. USA, Plenum Press, 1985. pp. 197-247.
47. Kampf, G. *Characterization of plastic by physical methods*. Germany, Carl Hanser Publishers, 1986. pp. 253-61.
48. Shoemaker D .P.; Garland C. W.; *Experimentos de físico-química*. México: Union Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1968. pp. 576-81.
49. Basset. J.; Denney R. C.; Jeffrey G. H.; Mendham J.; *Vogel análise inorgânica quantitativa*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981. pp. 514-34.
50. Macedo H.; Pinto J. E. Souza de; *Físico-química - manual de laboratório*. Rio de Janeiro: UFRJ, 1974. p. 94.
51. Brandenberg H.;Mães R. A. A.; *Analytical Toxicology for Clinical, Forensic and Pharmaceutical Chemists*. New York: Walter de Gruyter , 1987. pp.141-45.
52. De Queiroz, A.A.A. *Obtenção de copolímeros de enxerto via radiação ionizante e estudo de suas propriedades hemocompatíveis*. SP, Tese de doutoramento apresentada no IPEN/USP, 1993.
53. Rabie, A.; Odian, G. Kinetics of diffusion-free radiation graft polymerization of styrene onto polyethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **15**: 469-88, 1977.
54. Silverstein, R.M.: Bassler G.C.; Morrill, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. RJ. Guanabara Dois, 1979. pp. 65-74.
55. Basolo, F.; Johnson, R. química de los compuestos de coordinacion. Madrid, España, Ed. Reverté, 1967.

56. Farhadpour F. A.; Bono A. Sorptive separation of ethanol-water mixtures with a bi-dispersed hydrophobic molecular sieve, silicalite: determination of the controlling mass transfer mechanism. *Chemical Engineering and Processing* **35**: 141-55, 1996.
57. Aithal U. S.; Aminabhavi T. M. Measurement of diffusivity of organic liquids through polymer membranes. *Journal of Chemical Education* **67** (1): pp. 82-5, 1990.
58. Aithal U. S.; Aminabhavi T. M. An overview of theoretical models used to predict transport of small molecules through polymer membranes *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C28 (364)**: 421-74, 1988.
59. De Queiroz, A. A. A.; Soares A. W. D.; Trzesniack P. Resistive-type humidity sensors based on PVP-Co and PVP-I₂ complexes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **39**: 459-69, 2001.
60. De Queiroz, A. A. A.; Vitolo M.; Oliveira R. C.; Higa O. Z.; Invertase immobilization onto radiation- induced graft copolymerized polyethylene pellets. *Radiation Physics and Chemistry* **47**, (6): 873-80, 1996.
61. De Queiroz, A. A. A.; Vargas R. R.; Higa O. Z.; Barrak E. R.; Bechara E. J. H.; Wladislaw B.; Marzorati L.; Graft copolymers with immobilized peroxidase for organic synthesis. *Radiation Physics and Chemistry* **55**: 345-52, .1999.
62. Perry R. H.; Chilton C. H.; *Manual de engenharia química*. Rio de janeiro: Guanabara Dois, 1980. pp. 18 –22, seção 13.
63. van Krevelen, D.W.; Hoftzen, P.J. *Properties of polymer-correlations with chemical structure*. New York, Elsevier, 1972. pp. 135-43.