

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

***SEPARAÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS POR
PERVAPORAÇÃO E OSMOSE INVERSA***

Fabiano Romero Perioto

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

***SEPARAÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS POR
PERVAPORAÇÃO E OSMOSE INVERSA***

Autor: Fabiano Romero Periotto

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Julho 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

P418s Perioto, Fabiano Romero
Separação de misturas binárias por pervaporação e
osmose inversa / Fabiano Romero Perioto.--Campinas,
SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Separação de membrana. 2. Separação
(tecnologia). 3. Misturas. 4. Modelos matemáticos. 5.
Simulação (computadores). 6. Osmose. I. Maciel, Maria
Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Separation of binary mixtures by pervaporation and
reverse osmosis

Palavras-chave em Inglês: Pervaporation, Reverse osmosis, Modeling,
Simulation, Solution-diffusion model

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

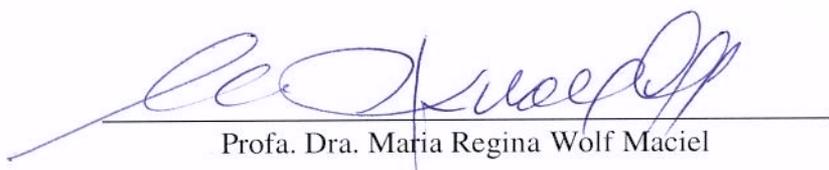
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Fernando Antonio Cabral, José Roberto Guimarães,
Gláucia Maria Ferreira Pinto e Mario Eusébio Torres
Alvarez

Data da defesa: 31/07/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Fabiano Romero Perioto e aprovada em 31 de julho de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



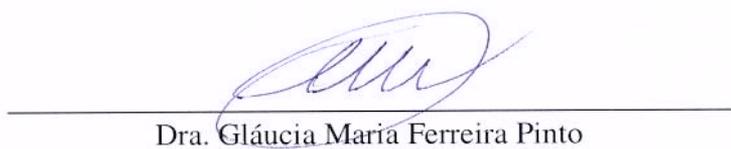
Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral



Prof. Dr. José Roberto Guimarães

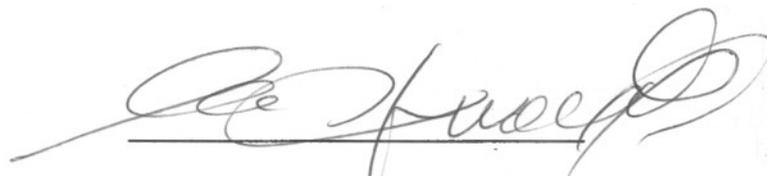


Dra. Gláucia Maria Ferreira Pinto



Dr. Mario Eusebio Torres Alvarez

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Fabiano Romero Peroto e aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de julho de 2007.



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Deus guia os passos do homem. (Pv, 20:24).

Deus guia os passos do homem. (Pv, 20,24)

AGRADECIMENTOS

A Deus, autor do milagre da vida e de todas as coisas visíveis e invisíveis. A Jesus Cristo, princípio e fim de todas as coisas.

Aos meus entes queridos, em especial aos meus pais, Francisco e Regina, pelos preciosos ensinamentos ao longo dos anos.

À minha esposa Claudia e meus filhos, Beatriz e Bruno, verdadeiros milagres de Deus, pela paciência, afeto e amor verdadeiro.

À Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel, minha orientadora, pela sua orientação, incentivo, paciência e motivação. Pela colaboração principalmente nos momentos mais difíceis, onde seu incentivo e apoio foram fundamentais.

Aos meus colegas de laboratório Cristiano, Mario e Wilson, pelo apoio e colaboração, fundamentais quando a distância é um obstáculo a mais a ser transposto.

Aos amigos Claudiomiro Renato, Roseli e Valéria que me ajudaram muito à distância.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e a todos os professores, que contribuíram para o meu desenvolvimento profissional.

RESUMO

Neste trabalho de tese, foram realizadas a modelagem e a simulação dos processos de separação pervaporação e osmose inversa aplicados a sistemas binários. A premissa empregada foi o desenvolvimento de metodologias de predição das variáveis de processo da pervaporação e osmose inversa independentes de dados experimentais destes processos; os dados necessários para a predição destas variáveis foram propriedades fundamentais dos componentes puros da alimentação. A partir de uma revisão bibliográfica dos modelos existentes para o processo de pervaporação, foi definida uma metodologia de predição das variáveis de processo baseado no modelo solução-difusão. A etapa inicial da metodologia foi o desenvolvimento de um programa de cálculo das composições de sorção na membrana, baseado no modelo UNIQUAC e no método de contribuição de grupos UNIFAC, adaptados ao uso de polímeros. O programa foi validado pela aplicação a sistemas ideais e não-ideais sob o ponto de vista termodinâmico. Os resultados empregando o modelo UNIQUAC apresentaram boa concordância com os dados experimentais; no caso dos resultados obtidos via UNIFAC para solventes orgânicos obteve-se um bom ajuste dos dados experimentais, mas, no caso da água, os resultados obtidos pelo modelo não foram adequados. Na segunda etapa da metodologia, foram realizados o estudo da predição do coeficiente de difusão na membrana, a partir do modelo do volume livre, seguindo a abordagem de Fick e Maxwell-Stefan; a determinação dos parâmetros necessários ao respectivo modelo; a aplicação a casos estudos e uma análise paramétrica. Os resultados obtidos concordaram bem com os dados experimentais. Com isto, a partir dos valores de sorção e coeficientes de difusão, foi elaborado um programa para a predição do processo de pervaporação; o programa foi aplicado a casos estudos citados na literatura. Foi também estudada a aplicação da pervaporação ao sistema fenol-água, considerando uma membrana de poli (dimetil siloxano) como agente de separação. Os resultados concordaram bem com os dados experimentais disponíveis e mostraram que uma melhor seletividade e performance de separação foram obtidos em concentrações de fenol na alimentação inferiores a 0,2 % molar. A etapa final do trabalho foi a elaboração de um programa para simulação do processo de osmose inversa tendo como base um modelo derivado da mecânica-estatística. A partir dos parâmetros do modelo, foram preditos a rejeição e fluxo do permeado da mistura etanol-água em uma membrana de poliamida. O coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan em alta pressão foi predito e empregado na simulação da osmose inversa.

Palavras-chave: Pervaporação, Osmose Inversa, Maxwell-Stefan, Modelagem, Simulação, Mecanismo Solução-Difusão.

ABSTRACT

In this work, the modelling and simulation of pervaporation and reverse osmosis processes for binary mixtures were carried out. The development of prediction methodologies for process variables of pervaporation and reverse osmosis without the necessity of experimental data was the general guideline followed; the experimental data used in these methodologies were the fundamental properties of pure components of feed. Based on the literature review for available models for pervaporation process, a prediction methodology according to the solution-difusion model was chosen and developed. The initial step for the methodology elaboration was the development of a software for sorption composition determination in the membrane, based on the UNIQUAC model and UNIFAC group contribution method, both suitable for polymer applications. The software was validated applying it for ideal and non-ideal systems on thermodynamic viewpoint. The results obtained according to the UNIQUAC model agreed well with experimental data; in the case of the results obtained by the UNIFAC method when applied for organic solvents, it was obtained a good agreement with experimental data, but, on the other hand, for the water, the results showed that the model must be improved. In the second step of methodology development, the study of the prediction of the diffusion coefficient in the membrane according Fick and Maxwell-Stefan approaches, the determination of models parameters, the validation of the prediction method with experimental data and a parametric sensitivity analysis were carried out. The results agreed well with experimental data. So, using the sorption compositions and diffusion coefficients calculated, it was developed a software for pervaporation prediction; the software was applied for some cases of literature. It was also studied the application of pervaporation to phenol-water system using poly(dimethylsiloxane) as selective barrier. The results agreed well with available experimental data and showed that a best selectivity and separation performance were achieved for phenol concentration lesser than 0.2% molar in the feed side. The final step of this work was the development of a software for simulation of reverse osmosis process based on a mechanical-statistical model. By using the model parameters, the rejection and permeate flux of ethanol-water mixture were predicted in a poliamide membrane. The diffusion coefficient of Maxwell-Stefan in high pressure was predicted and used in the reverse osmosis simulation.

Keywords: Pervaporation, Reverse Osmosis, Modeling, Simulation, Solution-Diffusion Mechanism.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO	ix
NOMENCLATURA	xii

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. Introdução aos processos de separação via membranas	1
I.2. Objetivos do trabalho	8
I.3. Organização da tese	9

CAPÍTULO II

SORÇÃO DOS COMPONENTES NA MEMBRANA – REVISÃO DA LITERATURA E METODOLOGIA DESENVOLVIDA

II.1. Introdução	11
II.2. Revisão bibliográfica	12
II.3. Importância do cálculo das frações sorvidas para a modelagem da pervaporação	16
II.4. Metodologia de cálculo	19
II.5. Resultados e discussão	26
II.6. Análise dos resultados e conclusão	34

CAPÍTULO III

PREDIÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EM MEMBRANAS REVISÃO DA LITERATURA E METODOLOGIA DESENVOLVIDA

III.1. Introdução	37
-------------------	----

III.2. Predição do coeficiente de difusão de líquidos em membranas poliméricas durante o processo de pervaporação	38
III.2.1. Revisão bibliográfica	38
III.2.2. Estimativa dos parâmetros do modelo do volume livre	49
III.2.2.1. Volumes específicos de vazios para o solvente e polímero (\hat{V}_1, \hat{V}_2)	49
III.2.2.2. Parâmetros do volume livre do polímero ($\frac{K_{12}}{\gamma}, K_{22} - T_{g2}$)	49
III.2.2.3. Parâmetros do volume livre do solvente, fator de ajuste e energia de ativação ($\frac{K_{11}}{\gamma}, K_{21} - T_{g1}, D_0$ e E)	50
III.2.2.4. Parâmetros de interação binária polímero-solvente (χ)	51
III.2.2.5. Razão do volume molar de uma unidade de salto do solvente para uma unidade de salto do polímero (ϵ)	51
III.2.2.6. Temperatura de transição vítrea do polímero (T_{G2})	52
III.2.3. Validação do modelo desenvolvido	52
III.2.4. Análise paramétrica para o modelo do coeficiente de difusão solvente – polímero	60
III.3. Análise dos resultados para sistemas binários	64
III.4. Cálculo dos coeficientes de difusão de Fick em sistemas multicomponentes	64
III.5. Cálculo dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan	65
III.6. Análise dos resultados e conclusões finais	72

CAPÍTULO IV

PREDIÇÃO DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

IV.1. Introdução	73
IV.2 Revisão bibliográfica	73
IV.2.1. Princípios do processo de pervaporação	73
IV.2.2. Caracterização de membranas empregadas em pervaporação	82
IV.2.3. Pervaporação seletiva de orgânicos da água – aplicação para minimização de Poluentes	84

IV.2.4. Caracterização termodinâmica do sistema água-fenol (aplicação em pervaporação)	88
IV.3 Metodologia desenvolvida para a predição das variáveis de processo da pervaporação	90
IV.4 Aplicação da metodologia desenvolvida para casos estudo	93
IV.5 Estudo do uso da pervaporação para a separação da mistura binária água-fenol	96
IV.6 Conclusões finais	105

CAPÍTULO V

PREDIÇÃO DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

V.1. Introdução	107
V.2 Revisão bibliográfica	107
V.2.1. Princípios do processo de osmose inversa	107
V.2.2. Modelos empregados para a osmose inversa	109
V.3. Metodologia desenvolvida para a predição das variáveis da osmose inversa	116
V.4. Aplicação da metodologia desenvolvida	122
V.5. Análise dos resultados obtidos e conclusões	130

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

VI.1. Conclusões	133
VI.2. Sugestões para trabalhos futuros	136

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas	139
----------------------------	-----

NOMENCLATURA

a,b,d,f,g,h,j,k = constantes da equação de Hankinson – Bropst – Thomson (HBT)

a_i : atividade da espécie i na alimentação

a'_i : atividade da espécie i na alimentação

a_0, a_1, a_2, b_0, b_1 e c_2 : constantes da equação de Tait

A = constante de Avogadro

b = constante da equação (II.15)

c_1 = constante da equação (II.12)

C = concentração molar total (mol/m^3)

C_{22}^{WLF} = parâmetro do polímero WLF (K)

C_{12}^{WLF} = parâmetro do polímero WLF

D_{11} = coeficiente de autodifusão do solvente (cm^2/s)

D = coeficiente de difusão do solvente no polímero (cm^2/s)

D_i = coeficiente de difusão da espécie i dentro da membrana (cm^2/s)

D_0 = fator pré-exponencial da equação (III.6) (m^2/s)

$D_{i,j}^{MS}$ = coeficiente de difusão de Maxwell – Stephan (cm^2/s)

D_{sw} = difusividade do soluto na solução (cm^2/s)

d_i = diâmetro molecular da espécie i (cm)

E = energia requerida para superar forças de atração de moléculas vizinhas (cal/mol)

f_v : volume livre total

f_s : contribuição do volume livre devido ao solvente

f_p : contribuição do volume livre devido ao polímero

F = função sensibilidade

J_i = fluxo mássico do componente i no permeado ($\text{kg}/\text{cm}^2\text{h}$)

K_{11} = parâmetro do volume-livre para o solvente ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{K}$)

K_{21} = parâmetro de volume-livre para o solvente (K)

K_{12} = parâmetro do volume-livre para o polímero ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{K}$)

K_{22} = parâmetro do volume-livre para o polímero (K)

k_{bz} = constante de Boltzmann (J / K)

K_s, K_w = coeficiente de partição do soluto e da água entre a solução de alimentação e a camada superficial da membrana

ℓ = espessura da membrana (m)

L_p = constante de permeabilidade da água

m_d = mobilidade da espécie difusional

Prob = função probabilidade

PM_i = peso molecular da espécie i (g / gmol)

PM_2 = peso molecular da unidade repetitiva do polímero (g/unidade repetitiva) (g / gmol)

P_m = permeabilidade global

P_c = pressão crítica (bar)

R_g = constante dos gases (1,987 cal / mol K)

R_o = rejeição (%)

T = temperatura (K)

T_c = temperatura crítica (K)

T_{g1} = temperatura de transição vítrea do solvente (K)

T_{g2} = temperatura de transição vítrea do polímero (K)

T_r = temperatura reduzida crítica (K)

V = volume específico molar (m^3/mol)

\tilde{v}_i = volume reduzido do componente i

\hat{V}_1^* = volume específico crítico livre de vazios do solvente requerido para um salto (cm^3/g)

\hat{V}_2^* = volume específico crítico livre de vazios do polímero requerido para um salto (cm^3/g)

V_{ci} = volume molar crítico do componente i (cm^3/mol)

\tilde{V}_c = volume molar crítico do solvente (cm^3/mol)

V_i = volume específico molar do componente i (cm^3/mol)

V_i^{comp} = volume específico molar do componente i à 0 K (cm^3/mol)

$V_{F,i}^*$ = volume livre do componente i (cm^3/mol)

x_i : fração molar do componente i na mistura

w'_{iF} = fração mássica do componente i dentro da membrana no lado adjacente à alimentação

w'_{iP} = fração mássica do componente i dentro da membrana no lado permeado

w_i' = fração mássica do componente i dentro da membrana

w_i = fração mássica do componente i

Y_{gi} = incremento referente ao i-ésimo presente na molécula usado para predição da temperatura de transição vítrea

SÍMBOLOS GREGOS

α = fator de separação

β = fator de enriquecimento

ρ_i = densidade do componente i (g/cm³)

ρ_i^{comp} = densidade do componente i à 0 K (g/cm³)

ρ_{vg} = densidade mássica média da membrana (g/cm³)

$psol_1, psol_2$ = parâmetros de solubilidade do solvente e polímero (cal/cm³)^{1/2}

δ_{ativa} = espessura média da membrana (cm)

ε = razão do volume molar da unidade de salto do solvente e da unidade de salto do polímero

τ_{plas} = coeficiente de plastificação

ϕ_i = fração volume do componente i na mistura

ϕ_s = fração volume do solvente na mistura

ϕ_p = fração volume do polímero na mistura

ϕ_1^h : fração do volume à 0 K associado ao componente i

ϕ_1^{fv} : fração do volume livre associado ao componente i

η_1 = viscosidade do solvente (g/cm·s)

μ_i = potencial químico da espécie química i na alimentação (J/mol)

μ_i' = potencial químico da espécie química i na membrana (J/mol)

γ = fator de sobreposição (da equação III.11)

γ_i^{ativ} = coeficiente de atividade da espécie i na solução

$\gamma_{i,M}^{ativ}$ = coeficiente de atividade da espécie i na membrana

c_{ref} = coeficiente de reflexão

$\Delta\pi$ = diferença de pressão osmótica entre o lado alimentação e o lado permeado (bar)

ω_{SRK} = fator acêntrico que ajusta a equação de Soave

Θ_i = fração de área superficial do componente i

τ_{ij} = parâmetro de interação entre o i-ésimo e o j-ésimo componentes da mistura

r_i = parâmetro adimensional de tamanho do componente i em relação ao tamanho de um segmento CH₂ no polietileno

q_i = parâmetro adimensional de forma do componente i em relação à superfície de um segmento CH₂ no polietileno

Z = número de coordenação

τ_{iM}, τ_{Mi} = parâmetros caracterizando a interação do i-ésimo componente da alimentação com o material (polímero M) da membrana

χ = parâmetro de interação binária molecular solvente/polímero

$\zeta_{i,j}$ = coeficiente de atrito entre o i-ésimo componente e o j-ésimo componente do sistema
(N mol⁻¹) / (m s⁻¹)

SUBSCRITOS

i = componente “i”

j = componente “j”

SOBRESCRITO

M = membrana

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 INTRODUÇÃO AOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO VIA MEMBRANAS

Os processos de separação representam uma importante etapa do processamento, por meio do qual os produtos intermediários de uma determinada indústria de transformação são separados e purificados de modo que se obtenham os produtos finais. Estas operações têm passado por uma constante evolução procurando se adaptar às constantes mudanças das matérias-primas, bem como às crescentes exigências ambientais no tocante ao desenvolvimento de processos energeticamente e ambientalmente viáveis.

A partir do final do século passado, em adição aos processos convencionais de separação, como destilação, absorção, dessorção, extração líquido-líquido, cristalização, evaporação e outros, a comunidade científica assistiu ao surgimento de uma nova classe de processos baseados na utilização de membranas sintéticas como barreira seletiva entre os produtos de interesse e os rejeitos ou subprodutos oriundos dos processos. Pode-se afirmar que a necessidade do desenvolvimento de processos de separação que consomem quantidades menores de energia, sejam menos agressivos ao meio ambiente e viáveis economicamente foi a força motriz que impulsionou o desenvolvimento dos processos de separação via membranas.

A membrana é o principal agente que possibilita a separação entre os vários componentes da alimentação, sendo sua composição fruto de inúmeros estudos da comunidade científica internacional na tentativa de se obter a membrana “ideal”. O conceito de membrana “ideal” deveria ser complementado pelo fato de que, para cada aplicação específica, existe um grupo de membranas mais adequado à separação. Não podemos falar que existe uma membrana de uso universal capaz de separar quaisquer

misturas. Para cada mistura, existe a necessidade de se estudar e desenvolver uma membrana que melhor se comporte quanto à real necessidade da separação.

As membranas atuais são preparadas principalmente através da técnica de inversão de fase por imersão-precipitação, apresentando elevada retenção salina e fluxos de permeado aquoso também elevados. Através desta técnica, as membranas preparadas possuem uma morfologia típica tal que apresentam poros gradualmente maiores em sua área transversal. A região superior, em torno de 2 – 3 % da espessura global, é chamada de pele e apresenta poros muito pequenos sendo a principal responsável pela seletividade dos processos de separação via membranas. A região abaixo da pele é chamada suporte, possuindo poros progressivamente maiores, tendo como função principal a sustentação mecânica da pele.

Os processos de separação por membranas, como diálise e microfiltração, são conhecidos e utilizados em pequena escala desde 1930, contudo, estes processos não evoluíram para a escala industrial nesta época, principalmente devido aos baixos fluxos permeados resultantes das elevadas espessuras das membranas disponíveis na época. O principal responsável pela maior evolução dos processos de separação por membranas a partir da década de 50 foram os Estados Unidos, através de investimentos maciços em tecnologia visando a dessalinização de águas.

Durante a década de 80, as membranas industriais se estabeleceram como componentes indispensáveis das indústrias de processamento químico. A tecnologia baseada em membrana é atualmente uma nova fronteira da engenharia química e tem sido largamente empregada para a purificação, concentração e separação de misturas fluidas.

O transporte em processos de membranas é originado pelo diferencial de potencial químico que se estabelece entre duas soluções separadas por uma membrana. No caso de uma solução salina separada de água por uma membrana, o transporte ocorre do lado da água para o lado da solução salina. Tal fenômeno ocorre naturalmente, conforme observado

experimentalmente. Este gradiente de potencial químico é, freqüentemente, chamado de pressão osmótica. O processo de osmose “natural” faz o contrário do que se deseja de um processo de separação, ou seja, ao invés de promover a separação entre solvente e soluto, ele promove a mistura entre os dois. O fundamento do processo de osmose inversa está na inversão deste fenômeno “natural” pela aplicação de uma força de pressão, originando uma corrente de água pura de uma solução salina, desde que a membrana não seja permeável ao sal.

O processo de separação por membranas via osmose inversa é um dos processos de separação de membranas com maior número de aplicações industriais consolidadas, sendo aplicado principalmente na dessalinização da água de mar, reuso de efluentes e tratamento industrial de água. Outras aplicações de osmose inversa são encontradas na purificação de águas de processo (água usada em usinas nucleares e na produção de *microchips*), na indústria de alimentos e bebidas (tratamento do soro de queijo, concentração de gelatina e do suco de laranja). O processo de osmose inversa está tendo uso crescente na purificação ou tratamento de “águas de superfície”, principalmente devido ao aumento da escassez desta e do crescente consumo pela população mundial. Outro fator que contribuiu para o uso crescente desta tecnologia é a redução no custo das membranas sintéticas, devido à entrada no mercado de grandes *players*, como China e Índia, onde o custo de mão de obra é baixo comparado ao de outros países e o uso crescente de tecnologia torna o produto altamente competitivo.

As membranas usadas em osmose inversa são, na sua maioria, fabricadas a partir de acetato de celulose, triacetato de celulose, poli (amida) aromática, poli (imida) e poli (benzimidazol) (MULDER, 1996). Apesar de suas elevadas eficiência e seletividade, estas membranas são muito suscetíveis à presença de particulados e contaminantes orgânicos dissolvidos, que dificultam muito a operação, tendendo a causar incrustações, reduzindo o fluxo de água e causando a piora na qualidade da mesma. Desta forma, para se minimizar o efeito destes contaminantes sobre a performance do tratamento, as estações de osmose são precedidas de tratamentos prévios da corrente de alimentação, como filtração (remoção de sólidos suspensos), oxidação da matéria orgânica com agentes oxidantes apropriados (cloro,

dióxido de cloro, ozônio, etc), filtros de carvão ativado (remoção do residual de cloro usado na etapa anterior) e adição de anti-incrustantes / biocidas específicos que aumentam a vida útil da membrana (minimizando a formação do biofilme). Os anti-incrustantes atuam na prevenção da formação da torta *scaling* sobre a membrana, permitindo que certos sais causadores da torta, como sulfato de bário (com baixa solubilidade em água), permaneçam dissolvidos em água, sem precipitação. Atualmente, o tempo de duração de uma membrana empregada no tratamento de água industrial pode atingir 5 – 10 anos, dependendo da qualidade da corrente de alimentação e grau de purificação desejado para o permeado.

A pervaporação é um processo relativamente novo de separação via membranas que possui elementos em comum com a osmose inversa e permeação gasosa. Na pervaporação, a mistura líquida a ser separada (alimentação) é colocada em contato com um dos lados da membrana e o produto permeado (permeado) é removido como um vapor à baixa pressão no outro lado da membrana. O permeado pode ser condensado e coletado ou liberado mesmo na forma de vapor. O gradiente de potencial químico ao longo da membrana é a força motriz para a transferência de massa. A força motriz pode ser criada pela aplicação de uma bomba de vácuo ou purga com gás inerte (normalmente ar ou vapor) no lado permeado de modo que a pressão de vapor do permeado seja menor que a pressão parcial da alimentação líquida. A pervaporação a vácuo (conhecida como pervaporação padrão) é o modo mais comum de operação, enquanto que a pervaporação via purga de gases inertes é normalmente empregada quando o permeado puder ser descarregado sem condensação (HUANG; FENG, 1997).

Embora a pervaporação seja uma das mais populares áreas de pesquisa atualmente, o conceito de separação via pervaporação não é recente. O fenômeno da pervaporação foi primeiro observado por Kober em 1917. A aplicabilidade da pervaporação às áreas de separação e concentração foi reconhecida por Farber em 1935. Todavia, o primeiro trabalho quantitativo conhecido envolvendo a pervaporação foi publicado por Heisler em 1956 para a separação de misturas água – etanol usando uma membrana de celulose. Os princípios e o potencial da tecnologia da pervaporação foram acentuados com os trabalhos de BINNING *et al.* (1958, 1961, 1962). Embora o trabalho de pesquisa foi continuado por vários anos e

muitas patentes foram obtidas, os fluxos dos permeados obtidos eram tão reduzidos que inviabilizaram qualquer aplicação prática da tecnologia neste período.

A interrupção do período de hibernação da tecnologia de pervaporação somente ocorreu no início dos anos 80 quando Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) Co. desenvolveu uma membrana composta de uma camada muito fina de poli (vinil álcool) suportado em um substrato poroso de poli (acrilo nitrila). Um processo para a desidratação de etanol foi, então, comercializado. Nos anos posteriores, um trabalho substancial de pesquisa foi feito ampliando a aplicação para muitas misturas líquidas e uma variedade de membranas. Membranas feitas de polímeros sintéticos e derivados de polímeros naturais foram testadas para a separação de várias misturas líquidas incluindo, por exemplo, misturas álcool – água, acetona – água, metanol – metil terc-butil éter, metanol – pentano, tolueno – heptano e isômeros de xilenos (HUANG; FENG, 1997).

As aplicações da pervaporação podem ser classificadas em três categorias, a saber, desidratação de solventes orgânicos, remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas e separação de misturas orgânicas anidras. Atualmente, a pervaporação tem sido comercialmente empregada para duas aplicações: uma é a desidratação de álcoois e outros solventes e a outra é a remoção de pequenas quantidades de compostos orgânicos de águas contaminadas, afetando diretamente, neste último caso, o controle da poluição e a recuperação de solventes simultaneamente. Existem também outras aplicações da pervaporação com grande potencial tais como a recuperação de aromas, a desalcoolização da cerveja na indústria de alimentos (LEE; KALVANI, 1991; KARLSSON; TRAGARDH, 1993, 1994; LAMER *et al.*, 1994) e a recuperação de produtos de culturas de fermentação para a otimização de processos de bioconversão (FRIEDL *et al.*, 1991; GROOT *et al.*, 1991; VRANA *et al.*, 1993). Outros processos que envolvem a pervaporação são a desidratação de soluções eletrolíticas aquosas, a separação de azeótropos envolvendo metanol – metil terc-butil éter – butanos e a remoção de um ou mais produtos seletivamente formados nas reações de esterificação.

Em comparação com outros processos de separação via membranas, a pervaporação é o processo em estágio menos avançado de desenvolvimento. Grande parte dos trabalhos de pesquisa atual concentra-se no desenvolvimento de membranas densas. A maioria das membranas desenvolvidas é seletiva à permeação da água e a minoria é seletiva à permeação de compostos orgânicos. O fluxo de permeação na pervaporação é, geralmente, baixo em comparação com o fluxo dos outros processos de separação via membranas. Este inconveniente pode, em princípio, ser solucionado ou compensado pela redução da espessura da membrana ou pelo aumento da densidade de recheio da membrana.

A compreensão do processo de separação via pervaporação é incompleta. Alguns pesquisadores acreditam que a sorção preferencial de um componente na membrana é um pré-requisito para a permeação preferencial do componente. Baseado nesta idéia, várias abordagens para a seleção dos materiais da membrana têm sido propostas. Por outro lado, uma etapa de sorção ideal do líquido no polímero é, geralmente, assumida como uma das hipóteses do modelo solução-difusão, um dos modelos mais comumente aceitos para a descrição da pervaporação. Esta controvérsia influencia a compreensão correta do mecanismo da pervaporação e a seleção correta de materiais para a composição das membranas.

Para uma membrana ser eficiente para uma dada separação, é sempre desejável que a membrana possua boa permeabilidade e seletividade. Todavia, cada membrana apresenta um limite físico para o escoamento, sendo que este limite não pode ser ultrapassado. A polarização de concentração é um fenômeno inerente a todos os processos de separação via membranas e o efeito da camada limite é mais significativo para membranas com alta seletividade para o permeado. Embora já existam numerosos estudos mostrando a importância da polarização de concentração na pervaporação, algumas questões fundamentais ainda não são bem compreendidas.

O uso dos processos de separação via membranas, como osmose inversa e pervaporação, têm aumentado principalmente devido à excelente performance de

separação, mas também devido a reduzirem sensivelmente a contaminação do meio ambiente com outros agentes de separação (como os solventes orgânicos empregados como agentes de separação em muitos processos convencionais, como, destilação azeotrópica, extração líquido-líquido, destilação extrativa, etc) e por empregarem menor gasto de energia (operam em temperaturas menores do que os processos convencionais).

Apesar do uso crescente, o estado da arte dos processos de separação via membranas ainda depende de muitos dados experimentais para a obtenção de uma membrana ou de um processo com viabilidade técnica. O conhecimento dos fenômenos de transferência de massa nestes processos ainda não é completo.

Neste trabalho de tese de doutorado, realizou-se um estudo da predição e simulação dos processos de pervaporação e osmose inversa, a partir de variáveis de fácil medição. Para o processo de pervaporação, foi apresentada uma metodologia de predição baseada no modelo solução-difusão para a descrição do fenômeno; os parâmetros de sorção e difusão são preditos a partir do equilíbrio de fases na interface com a membrana e de modelos teóricos disponíveis na literatura; para o processo de osmose inversa, foi empregado o modelo mecânico-estatístico acoplado com coeficientes de difusão calculados conforme a teoria de Maxwell e Stefan, estes últimos obtidos a partir de propriedades físicas dos componentes puros da alimentação. Estas duas metodologias possibilitarão um aumento do conhecimento dos processos de pervaporação e osmose inversa, servindo como base para futuros procedimentos de otimização e de controle.

I.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho de tese de doutorado tem por objetivos:

- Estudo das tecnologias de separação de membranas por pervaporação e osmose inversa, enfocando seu campo atual de aplicação, limitações e oportunidades de melhoria. Esta tarefa é de importância fundamental, pois possibilita que se desenvolvam metodologias de predição;
- Pesquisa, na literatura, de modelos e/ou métodos existentes para estimativa de dados de coeficientes de difusão de misturas binárias através de membranas;
- Definição das características e deficiências dos modelos, para seleção dos que ofereçam maior potencial;
- Desenvolvimento de uma metodologia de predição para o processo de pervaporação baseado no emprego de uma menor quantidade possível de dados experimentais, uso de modelos para o coeficiente de difusão de espécies químicas em polímeros e modelos de sorção em membranas com extensão para sistemas binários. A intenção é que esta metodologia seja uma ferramenta para o engenheiro de processos na tomada de decisão sobre quais variáveis operacionais empregar quando deseja separar uma certa mistura por pervaporação;
- Desenvolvimento de uma metodologia de predição dos coeficientes de difusão de espécies químicas em membranas seguindo a teoria de Maxwell-Stefan. Esta metodologia poderá ser empregada tanto no caso da pervaporação como também no caso da osmose inversa (com a devida correção para a pressão da osmose inversa);

- Estudo do emprego da pervaporação para a mistura água-fenol através do software PERVAP (ALVAREZ, 2005). A partir de dados experimentais de pervaporação da mistura binária água-fenol em poli (dimetil siloxano) disponíveis na literatura, o software foi empregado no estudo da influência das principais variáveis de processo da pervaporação sobre a performance da separação;
- Desenvolvimento de uma metodologia preliminar de predição para o processo de osmose inversa baseado no emprego de uma menor quantidade possível de dados experimentais. A metodologia desenvolvida foi aplicada para o sistema água-fenol. A intenção é que esta metodologia contribua para o desenvolvimento futuro de uma ferramenta de simulação completa para, através dela, o engenheiro de processos possa decidir sobre quais variáveis operacionais atuar quando deseja separar uma certa mistura por osmose inversa, respeitando a qualidade pretendida para o produto final;
- Aplicação e validação das metodologias desenvolvidas nos itens anteriores para casos práticos disponíveis na literatura. Quando possível, foi feita a comparação com dados experimentais.

I.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está estruturada como descrito a seguir:

No Capítulo II, será realizada uma revisão da literatura sobre os modelos de predição das composições de sorção dos componentes da alimentação na membrana. Foram apresentadas as equações básicas dos modelos sendo as mesmas aplicadas para casos práticos disponíveis na literatura, com o foco na predição destas composições a partir de uma quantidade reduzida de dados experimentais.

No Capítulo III, será estudado o fenômeno da transferência de massa por difusão nas membranas, seus modelos, limitações e aplicações. Foi apresentada uma nova metodologia de ajuste dos parâmetros dos modelos a partir de propriedades físicas dos componentes da alimentação, seguindo o conceito de Fick e Maxwell-Stefan.

No Capítulo IV, será estudado o processo de pervaporação empregando as metodologias desenvolvidas nos Capítulos II e III. Os perfis de composição e fluxo do permeado foram calculados para sistemas disponíveis na literatura. Neste capítulo também foram apresentados os resultados obtidos pela simulação do processo de pervaporação da mistura água-fenol em membrana de poli (dimetil siloxano). A influência das variáveis de processo sobre a performance da separação foi estudada.

No capítulo V será estudado o processo de osmose inversa. Os perfis de composição e fluxo do permeado foram calculados para sistemas disponíveis na literatura.

No Capítulo VI serão apresentadas as conclusões obtidas a partir dos estudos realizados e algumas sugestões para trabalhos futuros.

No capítulo VII serão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho de tese.

CAPÍTULO II – SORÇÃO DOS COMPONENTES NA MEMBRANA

REVISÃO DA LITERATURA E METODOLOGIA DESENVOLVIDA

II.1 INTRODUÇÃO

Em qualquer processo de separação por membranas, uma das primeiras etapas no desenvolvimento de um modelo para simulação ou uma metodologia de predição das variáveis de processo é a definição da metodologia de cálculo do equilíbrio líquido-polímero presente nestas aplicações.

Devido à deficiência de dados experimentais de equilíbrio envolvendo a grande maioria dos componentes líquidos de interesse e os respectivos polímeros empregados nos processos de separação via membranas, a disponibilidade de métodos preditivos rápidos e confiáveis é essencial para o projeto e otimização destes processos de separação. Uma grande quantidade de equações preditivas de estado e modelos de coeficientes de atividade capazes de descrever o equilíbrio de fases nas soluções poliméricas está disponível atualmente. Entre os modelos disponíveis, um dos mais empregados na predição das composições de sorção de líquidos nas membranas poliméricas são os modelos de cálculo do coeficiente de atividade baseados em uma metodologia de contribuição de grupos tais como o modelo UNIFAC-volume livre (FV) de OISHI e PRAUSNITZ (1978) e o modelo entrópico-volume livre (FV) (ELBRO *et al.*, 1990). Embora estes modelos não levem em conta o efeito da pressão sobre o equilíbrio de fases do sistema, eles possuem a versatilidade de serem acoplados com tabelas de parâmetros de interação de grupos UNIFAC, podendo ser aplicados a uma vasta gama de situações envolvendo soluções poliméricas em pressões moderadas ou baixas (PAPPA *et al.*, 1999).

Neste capítulo será apresentada uma metodologia de predição do equilíbrio de fases líquido-polímero que, posteriormente, será empregada na metodologia de predição das variáveis de processo e simulação de um processo de pervaporação típico.

Inicialmente, segue-se uma revisão bibliográfica das principais metodologias e modelos desenvolvidos disponíveis na literatura empregados para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-polímero. Em seguida, serão apresentados a metodologia desenvolvida e os resultados derivados da aplicação desta metodologia.

II.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No cálculo do equilíbrio envolvendo misturas binárias em que um dos componentes apresenta molécula de tamanho muito grande (polímero) e o outro componente apresenta molécula de tamanho normal, fortes desvios negativos da idealidade são observados (REID *et al.*, 1988). Para misturas de solventes normais e polímeros amorfos, as relações de equilíbrio são, usualmente, descritas pela teoria de Flory-Huggins, sendo que o cálculo da atividade de um solvente em um polímero é dependente de um parâmetro experimental, conhecido como parâmetro de interação de Flory, que, nos casos de misturas envolvendo componentes polares, é fortemente dependente da concentração do solvente, o que limita sua aplicação em predição para casos onde estão presentes apenas solventes apolares (nestes casos, o valor do parâmetro de interação de Flory pode ser considerado constante).

RODGERS (1993) apresentou uma revisão de seis equações de estado utilizadas para a descrição do comportamento PVT (pressão – volume – temperatura) de sistemas envolvendo polímeros. Os parâmetros característicos das equações de estado para uma série de 56 polímeros foram apresentados. As equações de estado possibilitam a descrição do comportamento PVT destes polímeros até uma pressão de 500 bar.

HEINTZ e STEPHAN (1994a, 1994b) empregaram o modelo UNIQUAC na descrição do equilíbrio envolvendo seis misturas binárias (água e solvente orgânico) em contato com uma membrana padrão de poli (vinil álcool) / poli (acrilo nitrila). O forte comportamento não ideal observado para estes sistemas foi bem descrito pelo modelo UNIQUAC, necessitando apenas de parâmetros binários de interação entre cada

componente líquido e o material da membrana. Estes parâmetros foram obtidos a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor envolvendo os componentes da mistura e as isotermas de sorção dos componentes puros sorvidos na membrana.

CASTRO *et al.* (1996) analisaram dados experimentais de sorção de vapores de hidrocarbonetos em membranas de polietileno e polipropileno e tentaram modelar o processo de sorção através da metodologia UNIFAC acoplada às teorias de Michael-Haussein e Flory-Rehner particularmente quando se tem a sorção de solventes através de polímeros parcialmente amorfos com uma rede cristalina bem desenvolvida. A predição dos valores de atividade através destas teorias se ajustou bem aos dados experimentais, apresentando um desvio médio na faixa de 5 a 10 %. Deve ser salientado, contudo, que a metodologia apresentada depende do conhecimento de alguns dados experimentais para ser implementada, como a fração das cadeias elásticas na região amorfa e a massa molar da cadeia polimérica entre dois cristais. Estes parâmetros foram obtidos a partir da regressão dos dados experimentais de sorção às equações dos respectivos modelos.

CUNHA *et al.* (2002) empregaram a teoria de Flory-Huggins e o modelo UNIQUAC na descrição da sorção envolvendo uma série de misturas orgânicas multicomponentes em uma membrana de poli (uretano). Todos os parâmetros empregados nos modelos foram obtidos a partir de dados experimentais de sorção.

Um dos trabalhos pioneiros no desenvolvimento de uma metodologia de predição dos coeficientes de atividade de solventes em soluções poliméricas foi o método de contribuição de grupos proposto por OISHI e PRAUSNITZ (1978). Os autores apresentaram uma metodologia baseada na extensão da aplicação do método UNIFAC, inicialmente limitado a misturas de líquidos simples, às soluções de moléculas de tamanho elevado como as soluções poliméricas. Foi apresentado um novo termo na equação de cálculo do coeficiente de atividade conhecido como termo do volume livre baseado na correção do volume livre sugerida pela teoria da equação de estado de Flory aplicada às soluções poliméricas. O método UNIFAC modificado foi aplicado na estimativa das atividades de solventes em soluções poliméricas, sendo que foi observado um desvio de

aproximadamente 10 % entre as atividades do solvente previstas e as respectivas grandezas experimentais. Entre as limitações da metodologia apresentada, estão sua limitação para sistemas binários somente (um solvente permeando individualmente no polímero) e sua impossibilidade de prever o equilíbrio de fases com o polímero em sistemas aquosos, devido ao comportamento peculiar do volume livre da água.

SAURE e SCHLÜNDER (1995) apresentaram dados experimentais envolvendo isotermas de sorção para os solventes metanol, etanol e benzeno em poli (vinil acetato) para uma faixa de temperatura entre 20 e 60°C. Os autores aplicaram a metodologia de OISHI e PRAUSNITZ (1978) e confirmaram as limitações da metodologia.

PAPPA *et al.* (1999) testaram a capacidade preditiva de dois modelos para a estimativa dos coeficientes de atividade para sistemas envolvendo solventes apolares e polares sorvidos individualmente em polímeros: o modelo entrópico-volume livre e o UNIFAC-ZM (proposto por ZHONG *et al.* (1996)). Enquanto o primeiro modelo emprega parâmetros de interação de grupo dependentes da temperatura, o segundo adota parâmetros de interação de grupo independentes da temperatura. Os modelos foram aplicados a uma vasta gama de sistemas binários solvente-polímero, apresentando um desvio médio de 12 % com relação aos dados experimentais de atividade. Os autores concluíram que ambos os modelos produzem previsões satisfatórias, exceto quando associações de componentes estão presentes.

WIBAWA *et al.* (2002) apresentaram uma revisão dos valores dos parâmetros de interação de grupo tipo UNIFAC empregados na predição de equilíbrio de sistemas solvente – polímero. Os novos parâmetros foram obtidos a partir de dados experimentais de 142 sistemas compostos por 16 polímeros e 36 solventes orgânicos apolares e polares. Utilizando os novos parâmetros de interação, as novas metodologias de predição obtiveram desvios da ordem de 11 % na predição dos valores do coeficiente de atividade dos solventes sorvidos nas membranas poliméricas. Segundo os autores, um dos fatores que mais influenciam a imprecisão dos resultados está relacionado às imprecisões presentes nos valores dos volumes específicos molares do solvente e polímeros utilizados no termo do

volume livre, empregado para corrigir os valores do coeficiente de atividade obtidos a partir da metodologia UNIFAC original. Devido a isto, os autores e KONTOGEORGIS *et al.* (1993) recomendam a utilização de valores experimentais de volumes específicos ou o uso de metodologias de predição mais confiáveis.

KANNAN *et al.* (2005) desenvolveram um modelo de predição tentando corrigir as imperfeições da metodologia de OISHI e PRAUSNITZ (1978) quando aplicada ao equilíbrio envolvendo sistemas aquosos solubilizados em polímeros. O modelo de OISHI e PRAUSNITZ (1978) falha ao ser aplicado a sistemas aquosos solubilizados em polímeros devido à incapacidade do termo do volume livre da equação em prever o comportamento do volume livre da água. Devido à importância da água como solvente universal e presente na grande maioria das aplicações dos processos de separação, é importante o desenvolvimento de metodologias capazes de predizerem bem o comportamento do equilíbrio de fases envolvendo a água, sem depender de dados experimentais. O termo de correção do volume livre proposto por OISHI e PRAUSNITZ (1978) possui duas constantes empíricas que foram obtidas por regressão de dados experimentais de 30 sistemas que possuíam o percentual de volume livre maior que o volume livre dos polímeros, o que resultou em uma correção positiva necessária para o valor da atividade calculada via UNIFAC. Contudo, existe a possibilidade de uma correção negativa do volume livre se o percentual do volume livre de um componente em particular é inferior ao volume livre dos polímeros, o que pode ser observado no caso da água e de alguns outros solventes em particular. Neste caso, o termo de correção do volume livre de OISHI e PRAUSNITZ (1978) é incapaz de fornecer esta correção negativa. O trabalho de KANNAN *et al.* (2005) propôs um novo termo de correção do volume livre baseado na diferença entre o volume da molécula a 0 K (conforme calculado por BONDI (1968)) e o volume da molécula à condição de operação. O novo modelo foi aplicado a 43 sistemas binários do tipo solventes não aquosos – polímero, apresentando um desvio médio de 7,5 % com relação aos dados experimentais de sorção, enquanto que o modelo desenvolvido por OISHI e PRAUSNITZ (1978) apresentou um desvio médio de 11%. O novo modelo também foi aplicado a 11 sistemas binários tipo água – polímero, na predição do coeficiente de atividade da água sorvida no polímero, apresentando uma performance superior do que as metodologias anteriores.

II.3 IMPORTÂNCIA DO CÁLCULO DAS FRAÇÕES SORVIDAS PARA A MODELAGEM DA PERVAPORAÇÃO

A pervaporação é um dos processos de separação por membranas mais promissor sendo usado principalmente para a separação de misturas azeotrópicas, não-ideais e diluídas. Neste processo, a membrana permeia preferencialmente um ou mais componentes da alimentação, de modo que a separação dos componentes da alimentação está baseada principalmente na seletividade da membrana empregada. O processo de pervaporação é atualmente empregado na separação de muitos sistemas como desidratação de solventes, remoção de poluentes orgânicos de efluentes aquosos, separação de misturas de isômeros e misturas de componentes orgânicos.

No processo de pervaporação, sob o ponto de vista da engenharia de processo, a mistura líquida que se quer separar é colocada em contato com um lado da membrana densa e o produto (permeado) é removido do outro lado como vapor através da aplicação do vácuo ou pela redução da pressão parcial. Na Figura (II.1) está ilustrado um esquema do processo de pervaporação considerado neste trabalho de tese.

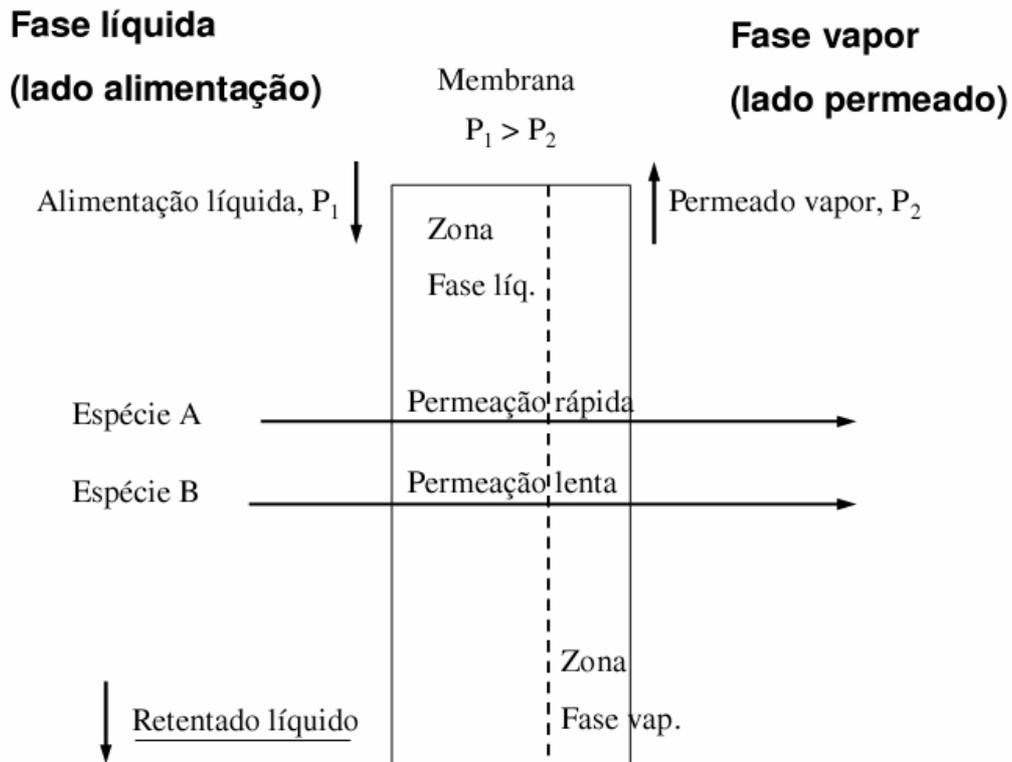


Figura II.1: Esquema do processo de pervaporação considerado neste trabalho de tese.

Neste trabalho de tese, foi empregado o modelo de solução-difusão para descrever o transporte dos componentes na membrana, conforme tratamento dado por HEINTZ e STEPHAN (1994a). O mecanismo de transporte presente na pervaporação, de acordo com este modelo, pode ser descrito levando-se em consideração três etapas consecutivas para cada componente permeando do lado alimentação para o lado permeado:

- (1) sorção na camada ativa no lado alimentação
- (2) difusão molecular através da camada ativa
- (3) desorção na camada ativa no lado permeado

Em algumas situações, uma resistência adicional à difusão deve ser levada em consideração no lado alimentação, fenômeno conhecido como polarização de concentração. De acordo com HEINTZ e STEPHAN (1994a), o efeito da polarização de concentração é pequeno quando comparado com as outras resistências à transferência de massa.

O fluxo molar de cada componente i (J_i) na camada ativa pode ser obtido pela aplicação da primeira lei da difusão (Lei de Fick):

$$J_i = \frac{\rho_{vg}}{\delta_{ativa} PM_i} \int_{w_{iP}=0}^{w_{iF}} D_i(w'_1, w'_2, \dots, w'_n) dw'_i \quad (II.1)$$

sendo que w'_i é a fração mássica do componente i dentro da camada ativa, δ_{ativa} é a espessura da camada ativa, ρ_{vg} é a densidade média da membrana, PM_i é a massa molar do componente i , w'_{iF} é a fração mássica do componente i dentro da membrana no lado adjacente à alimentação, w'_{iP} é a fração mássica do componente i dentro da membrana no lado permeado e D_i é o coeficiente de difusão da espécie i na membrana. Considerando-se a pressão do permeado próximo de zero (vácuo), a fração mássica do componente i dentro da membrana no lado permeado foi considerada zero. Outra premissa que deve ser seguida para a aplicação da equação (II.1) é que todo o processo esteja em estado estacionário.

Para que o cálculo dos fluxos dos produtos possa ser efetuado, precisa-se conhecer *a priori* as composições dos componentes sorvidos na membrana, tanto no lado alimentação como também no lado permeado, para uma dada composição da alimentação. Este capítulo da tese apresenta uma metodologia matemática desenvolvida para a obtenção das composições dos componentes sorvidos na membrana. Toda a metodologia está baseada no estabelecimento do equilíbrio termodinâmico nas fronteiras da membrana com a alimentação e produtos, respectivamente.

Os resultados provenientes da aplicação da metodologia serão apresentados nas seções seguintes deste capítulo. Para validar a metodologia, quando possível, foi feita a comparação entre os resultados teóricos e os experimentais.

II.4 METODOLOGIA DE CÁLCULO

O procedimento de cálculo das frações mássicas dos componentes dentro da membrana está baseado no equilíbrio termodinâmico entre a alimentação líquida e a interface adjacente da membrana em um primeiro momento (chamado lado alimentação) e no equilíbrio termodinâmico entre o permeado gasoso e o lado imediatamente adjacente da membrana a ele (chamado lado permeado). Todo o desenvolvimento das equações segue abaixo, conforme metodologia inicialmente apresentada por HEINTZ e STEPHAN (1994a). Na Figura (II.1) está apresentado um esquema para os equilíbrios termodinâmicos em questão.

Considerando o equilíbrio termodinâmico entre a membrana e o exterior, tem-se, por conseguinte, a seguinte igualdade entre o potencial químico de ambas as fases para o *i*-ésimo componente do sistema:

$$\mu_i(\textit{exterior}) = \mu_i'(\textit{dentro da membrana}) \quad (\text{II.2})$$

Sendo $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(a_i)$, a igualdade (II.2) pode ser expressa em termos da igualdade das atividades a_i :

$$a_i(\textit{exterior}) = a_i'(\textit{dentro da membrana}) \quad (\text{II.3})$$

No procedimento de cálculo das atividades, o modelo UNIQUAC originalmente proposto por ABRAMS e PRAUSNITZ (1975) e modificado por HEINTZ e STEPHAN (1994a) foi aplicado. Este modelo é largamente empregado para a descrição termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor, levando-se em conta no cálculo da atividade, os diferentes tamanhos e formas das moléculas como também as diferentes interações moleculares entre os componentes do sistema. O modelo UNIQUAC necessita somente de parâmetros binários de interação entre os componentes, determinados a partir de dados experimentais de equilíbrio.

A atividade termodinâmica a_i do i -ésimo componente de uma mistura líquida multicomponente composta por n componentes de baixa massa molar, de acordo com HEINTZ e STEPHAN (1994a), é dada por:

$$\ln a_i(w_1, w_2, \dots, w_i, \dots, w_n) = \ln \phi_i + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\phi_i} + l_i - \sum_{j=1}^n \phi_j \frac{r_i}{r_j} l_j - q_i^* \ln \sum_{j=1}^n \Theta_j^* \tau_{ji} + q_i^* - q_i^* \sum_{j=1}^n \frac{\Theta_j^* \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \Theta_k^* \tau_{kj}} \quad (\text{II.4})$$

sendo que as frações volume e superfície são dadas por:

$$\phi_i = \frac{\frac{w_i}{\rho_i}}{\sum_{j=1}^n \frac{w_j}{\rho_j}} \quad (\text{II.5})$$

$$\Theta_i = \frac{\frac{\phi_i q_i}{r_i}}{\sum_{j=1}^n \phi_j \frac{q_j}{r_j}} \quad (\text{II.6})$$

$$\Theta_i^* = \frac{\phi_i q_i^*}{r_i} \frac{1}{\sum_{j=1}^n \phi_j \frac{q_j^*}{r_j}} \quad (\text{II.7})$$

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.8})$$

Nas equações (II.4) a (II.8) tem-se os seguintes parâmetros:

- τ_{ij} : parâmetro de interação entre o i-ésimo e o j-ésimo componentes da mistura;
- r_i e q_i : parâmetros adimensionais de tamanho e forma do componente i em relação ao tamanho e superfície de um segmento CH₂ no polietileno;
- Z: número de coordenação (assumido igual a 10).

A equação (II.4) é uma versão modificada do modelo UNIQUAC estendido por um termo adicional contendo o parâmetro q_i^* , necessária no caso do cálculo envolvendo sistemas contendo moléculas com ligação de hidrogênio (HEINTZ e STEPHAN, 1994a).

A atividade a_i' do componente i dissolvido no material polimérico da membrana (índice M) é dada por:

$$\ln a_i(w_1', w_2', \dots, w_i', \dots, w_n') = \ln \phi_i + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\phi_i} + l_i - \sum_{j \neq M} \phi_j \frac{r_i}{r_j} l_j - r_i \phi_M \left(\frac{Z}{2} \left[1 - \frac{q_M}{r_M} \right] - 1 \right) - q_i^* \ln \sum_{j=1}^M \Theta_j^* \tau_{ji} + q_i^* - q_i^* \frac{\sum_{j=1}^M \Theta_j^* \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^M \Theta_k^* \tau_{kj}} \quad (\text{II.9})$$

sendo que τ_{iM}, τ_{Mi} são os parâmetros caracterizando a interação do i-ésimo componente da alimentação com o material (polímero M) da membrana.

Substituindo-se as equações (II.4) e (II.9) na igualdade representada pela equação (II.3), obtém-se um sistema geral de equações que, uma vez resolvido, possibilita a determinação das composições dos componentes da alimentação sorvidos na membrana. O sistema geral de equações é um sistema constituído por n equações não-lineares independentes que foram resolvidas numericamente para a determinação das incógnitas w_i' (i=1,2,...,n), no caso, as frações mássicas dos n componentes sorvidos na membrana.

A metodologia de cálculo tem início com um procedimento de geração de estimativas para as incógnitas. Para cada binário constituído por um componente da alimentação e o material constitutivo da membrana, foi calculada a composição de equilíbrio de sorção deste componente da alimentação na membrana. Para uma alimentação formada por n componentes, por meio deste procedimento, têm-se n soluções binárias que, combinadas por meio de uma média geométrica, possibilitaram a determinação final das n-1 estimativas das composições de equilíbrio dos n componentes da alimentação considerando a sorção multicomponente. Estas estimativas iniciais foram empregadas em um método de resolução das equações via Newton-Ramphson que, finalmente, geraram as estimativas para o método de minimização aplicado. O método de minimização, baseado no decréscimo do gradiente acoplado a uma rotina RQP (Programação Quadrática Recursiva), possibilitou a determinação das composições de sorção pela minimização da função objetivo abaixo discriminada:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{n-1} |a_i - a_i'| \quad (\text{II.10})$$

Como a aplicação da metodologia de cálculo desenvolvida depende do conhecimento dos parâmetros de interação binários solvente – polímero para a definição do termo residual do modelo UNIQUAC e estes parâmetros, por sua vez, para serem conhecidos, necessitam de dados experimentais de equilíbrio, neste trabalho de tese foi estudada a predição direta destes parâmetros de interação UNIQUAC a partir dos valores do coeficiente de atividade previsto por UNIFAC-FV, independentemente do conhecimento de dados experimentais de equilíbrio.

De acordo com a metodologia UNIFAC-FV, o coeficiente de atividade de um sistema binário solvente – membrana polimérica pode ser calculado pela seguinte equação (OISHI e PRAUSNITZ, 1978):

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R + \ln a_1^{FV} \quad (\text{II.11})$$

sendo que $\ln a_1^C$ e $\ln a_1^R$ correspondem aos termos combinatorial e residual do modelo UNIFAC original. O termo do volume livre, $\ln a_1^{FV}$, é expresso por:

$$\ln a_1^{FV} = 3c_1 \ln \left[\frac{\tilde{v}_1 - 1}{\tilde{v}_M - 1} \right] - c_1 \left[\left(\frac{\tilde{v}_1 - 1}{\tilde{v}_M - 1} \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}^{\frac{1}{3}}} \right)^{-1} \right] \quad (\text{II.12})$$

O volume reduzido do solvente, \tilde{v}_1 é dado por:

$$\tilde{v}_1 = \frac{V_1}{15.17br_1'} \quad (\text{II.13})$$

$$r_1' = \frac{1}{PM_1} \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{II.14})$$

sendo que $v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i. Considerando que o volume da mistura é aditivo em base mássica, pode-se chegar à seguinte expressão para o volume reduzido da mistura:

$$\tilde{v}_M = \frac{V_1 w_1 + V_2 w_2}{15,17b(r_1' w_1 + r_2' w_2)} \quad (\text{II.15})$$

O termo do volume livre contém dois parâmetros ajustáveis (b e c_1), sendo que c_1 foi fixado igual a 1,1 conforme trabalhos feitos pelos autores FLORY (1970) e BERET e PRAUSNITZ (1975), e b foi fixado igual a 1,28; estes valores destes dois parâmetros corresponderam aos valores que otimizaram os resultados das atividades teóricas frente aos valores experimentais derivados de um banco de 16 sistemas tipo solvente- polímero.

Neste trabalho de tese foi empregada a metodologia UNIFAC-FV para sistemas envolvendo solventes orgânicos sorvidos em membranas poliméricas. Para sistemas envolvendo soluções aquosas sorvidas em membranas poliméricas foi estudada a metodologia UNIFAC – vdW – FV desenvolvida por KANNAN *et al.* (2005). Segundo o trabalho destes autores, a atividade de um solvente em uma membrana polimérica pode ser expressa por:

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R + \ln a_1^{FV}_{vdW} \quad (\text{II.16})$$

sendo que $\ln a_1^C$ e $\ln a_1^R$ correspondem aos termos combinatorial e residual do modelo UNIFAC original. O termo do volume livre, $\ln a_1^{FV}_{vdW}$, é expresso por:

$$\ln a_1^{fv}_{vdW} = \ln \left[\frac{\varphi_1^{fv}}{\varphi_1^h} \right] + \left[\frac{\varphi_1^h - \varphi_1^{fv}}{x_1} \right] \quad (\text{II.17})$$

sendo que φ_1^h representa a fração do volume a 0 K associado ao componente 1:

$$\varphi_1^h = \frac{x_1 V_1^{comp}}{\sum_j (x_j V_j^{comp})} \quad (\text{II.18})$$

e φ_1^{fv} representa a fração do volume livre associado ao componente 1:

$$\varphi_1^{fv} = \frac{x_1 (V_1 - V_1^{comp})}{\sum_j (x_j [V_j - V_j^{comp}])} \quad (\text{II.19})$$

sendo que x_1 é a fração molar do componente 1 na mistura, V_1 é o volume específico molar do componente 1 e V_1^{comp} é o volume molar do componente 1 a 0 K.

Foi empregado o seguinte algoritmo para a obtenção dos parâmetros binários de interação solvente - polímero UNIQUAC a partir dos valores de atividade de sistemas binários solvente – polímero preditos por UNIFAC – FV, considerando o solvente como componente 1 e o polímero como componente 2:

Passo 1: cálculo dos dados de atividade do solvente no polímero *versus* concentração do solvente na alimentação, através do emprego das equações (II.11) – (II.15) no caso de solventes orgânicos e das equações (II.16) – (II.19) para a água;

Passo 2: ajuste dos parâmetros de interação binários UNIQUAC aos dados gerados no passo anterior, via método de regressão não-linear aplicado às equações (II.5) – (II.9).

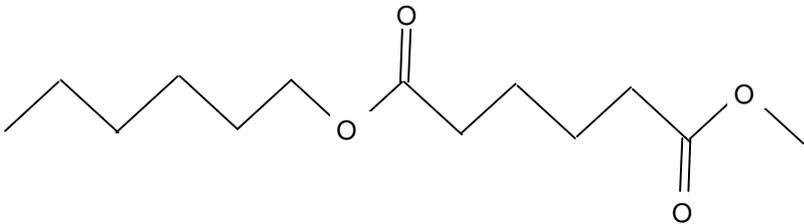
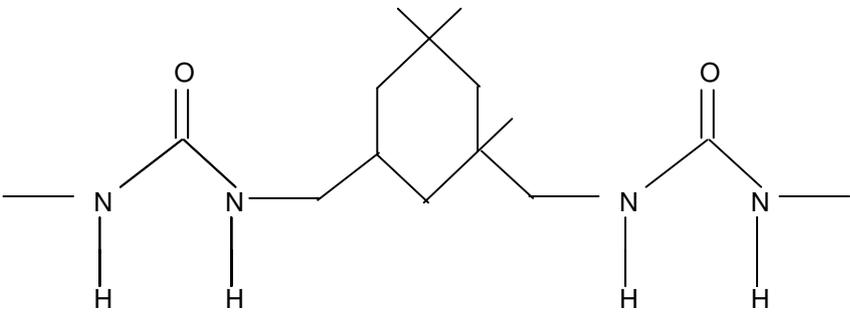
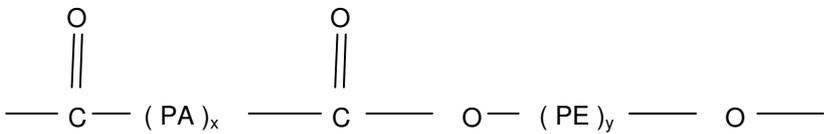
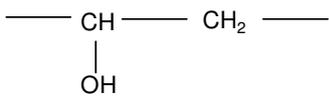
Desta forma, pode-se manter o caráter preditivo da metodologia, de modo que os valores de atividade de um sistema binário solvente – polímero foram obtidos a partir do conhecimento dos grupos constituintes de cada espécie e dados físicos disponíveis na literatura. A extensão da metodologia aos casos multicomponentes será feita pela solução das equações (II.4) a (II.9) do modelo UNIQUAC.

II.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação da metodologia de cálculo foi aplicada a 5 sistemas binários sendo que os resultados obtidos estão dispostos nas figuras a seguir. As estruturas moleculares dos polímeros constituintes das membranas empregadas para a sorção destes sistemas binários estão dispostas na Tabela (II.1).

É importante salientar a pouca quantidade de dados experimentais e parâmetros de interação para sistemas multicomponentes na literatura. Para validar a metodologia, foram empregados dados experimentais obtidos diretamente de algumas figuras publicadas anos atrás, conforme as notas dispostas respectivamente em cada uma delas.

Tabela II.1: Estrutura molecular das unidades repetitivas dos polímeros constituintes das membranas empregadas nos cálculos de sorção.

Polímero	Estrutura molecular do monômero
	
Poli (uretano) ^[1]	
Poli (éter amida) ^[2]	
Poli (vinil álcool)	

[1] o poli (uretano) é formado pela mistura dos constituintes discriminados na tabela, nas quantidades de 56 % e 44 %, respectivamente, conforme ENNEKING *et al.* (1993).

[2] na estrutura molecular do poli (éter amida), x e y representam o número de estruturas de poli (amida) – nylon 12 (PA) e poli (éter) (PE) presentes neste polímero.

Os parâmetros de interação usados na determinação das composições de equilíbrio de sorção estão dispostos na tabela a seguir e foram obtidos de HEINTZ e STEPHAN (1994a), ENNEKING *et al.* (1993) e ENNEKING *et al.* (1996).

Os valores de densidade dos componentes líquidos foram obtidos a partir de correlações empíricas apresentadas em PERRY e GREEN (1997).

Os valores de densidade das membranas foram obtidos de HEINTZ e STEFAN (1994a), ENNEKING *et al.* (1993) e ENNEKING *et al.* (1996).

Na Figura (II.2) estão apresentados os perfis de composição de sorção calculados e experimentais (ENNEKING *et al.*, 1993) para o sistema benzeno– ciclohexano – poli (uretano) à 303K.

Na Figura (II.3) estão apresentados os perfis de composição de sorção calculados e experimentais (ENNEKING *et al.*, 1996) para o sistema benzeno – ciclohexano – poli (éter amida) à 303K.

Na Figura (II.4) estão apresentados os perfis de composição de sorção calculados e experimentais (HEINTZ e STEPHAN, 1994) para o sistema metanol – água – poli (vinil álcool) à 333K.

Na Figura (II.5) estão apresentados os perfis de composição de sorção calculados e experimentais (HEINTZ e STEPHAN, 1994) para o sistema metanol – água – poli (vinil álcool) à 333K. Neste caso, os parâmetros de UNIQUAC foram obtidos via UNIFAC.

Na Figura (II.6) estão apresentados os perfis de composição de sorção calculados e experimentais (HEINTZ e STEPHAN, 1994) para o sistema etanol – água – poli (vinil álcool) à 333K.

Na Tabela (II.2) estão apresentados os parâmetros de interação UNIQUAC usados neste procedimento de cálculo.

Os desvios em relação aos dados experimentais foram calculados conforme a equação abaixo:

$$Desvio(\%) = \left(\frac{Valor\ exp - Valor\ programa}{Valor\ exp} \right) \times 100 \quad (II.20)$$

A Tabela (II.3) apresenta os desvios médios relativos aos dados experimentais calculados para os sistemas estudados conforme a equação (II.20).

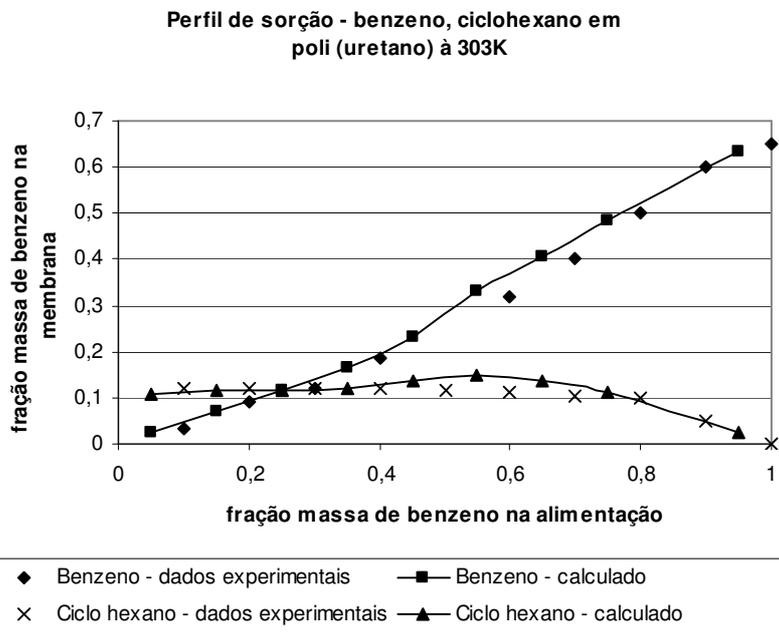


Figura II.2: Perfis de composição de sorção calculados e experimentais (ENNEKING *et al.*, 1993) para o sistema benzeno– ciclohexano – poli (uretano) à 303K.

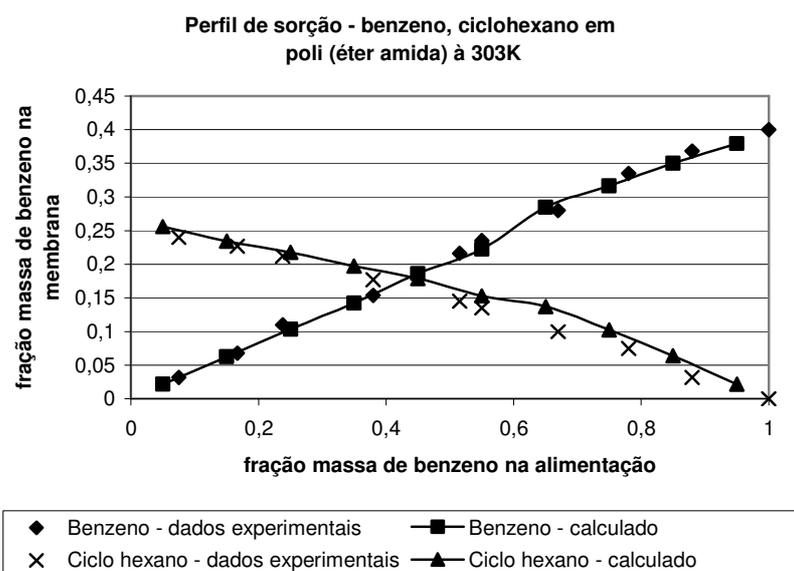


Figura II.3: Perfis de composição de sorção calculados e experimentais (ENNEKING *et al.*, 1996) para o sistema benzeno – ciclohexano – poli (éter amida) à 303K.

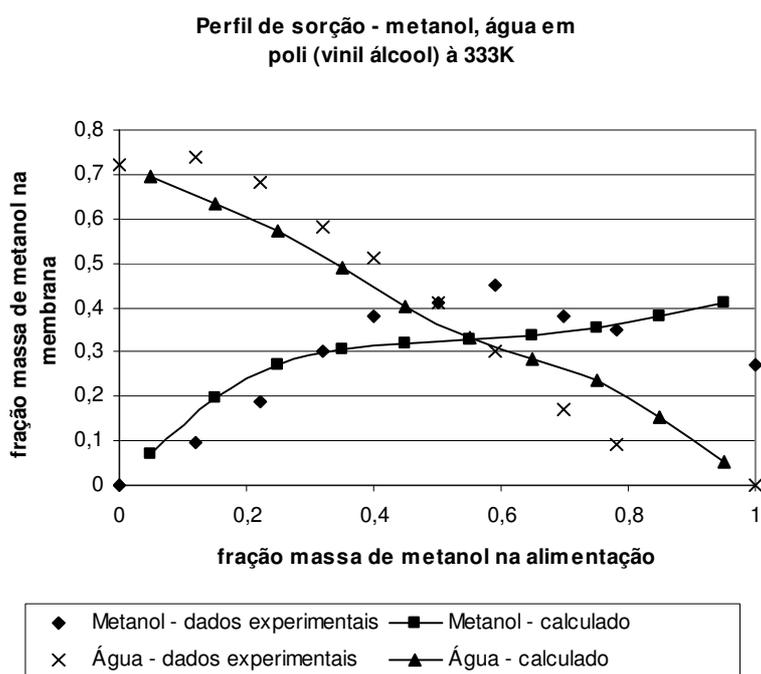


Figura II.4: Perfis de composição de sorção calculados (via UNIQUAC) e experimentais (HEINTZ e STEPHAN, 1994a) para o sistema metanol – água – poli (vinil álcool) à 333K.

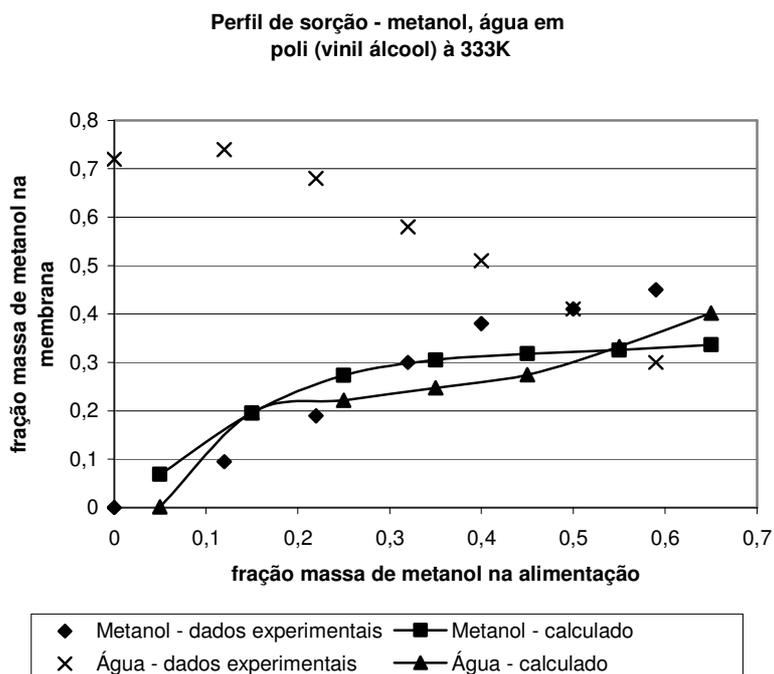


Figura II.5: Perfis de composição de sorção calculados (via UNIFAC) e experimentais (HEINTZ e STEPHAN, 1994a) para o sistema metanol – água – poli (vinil álcool) à 333K.

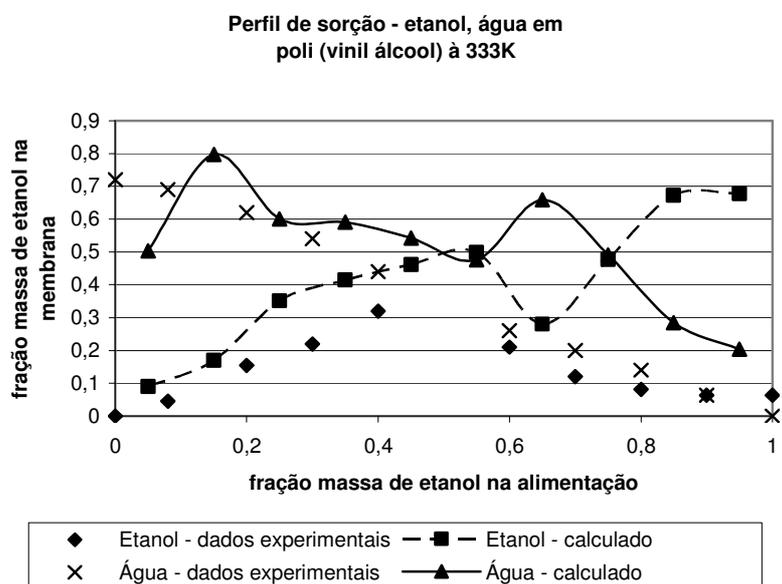


Figura II.6: Perfis de composição de sorção calculados e experimentais (HEINTZ e STEPHAN, 1994a) para o sistema etanol – água – poli (vinil álcool) à 333K.

Tabela II.2: Parâmetros adimensionais de interação UNIQUAC (calculados na temperatura de aplicação) usados neste procedimento de cálculo.

	τ_{12}	τ_{21}	τ_{2M}	τ_{M2}	r	q	q*
Metanol	0,350 ⁽¹⁾	0,588 ⁽¹⁾	0,922 ⁽¹⁾	0,928 ⁽¹⁾	1,43	1,43	0,96
Etanol	0,405 ⁽¹⁾	0,184 ⁽¹⁾	0,580 ⁽¹⁾	1,097 ⁽¹⁾	2,11	1,97	0,92
Benzeno	1,073 ⁽²⁾	0,777 ⁽²⁾	0,671 ⁽²⁾	1,227 ⁽²⁾	3,18	2,40	2,40
	1,073 ⁽³⁾	0,777 ⁽³⁾	0,867 ⁽³⁾	0,867 ⁽³⁾			
Ciclohexano	0,777 ⁽²⁾	1,073 ⁽²⁾	0,693 ⁽²⁾	0,883 ⁽²⁾	4,04	3,24	3,24
	0,777 ⁽³⁾	1,073 ⁽³⁾	0,700 ⁽³⁾	1,050 ⁽³⁾			
Água	-	-	- ⁽¹⁾	⁽¹⁾	0,92	1,47	1,00

(1) 1=água, 2= composto orgânico e M = poli (vinil álcool) como material da membrana. Temperatura de referência: 333K. De acordo com HEINTZ e STEPHAN (1994), foi usado o valor 3,0 como parâmetro de interação para o par membrana / água e $0,198 \times a_{\text{água}}^2$ para o par água / membrana, sendo que $a_{\text{água}}$ é a atividade da água na mistura líquida.

(2) 1=benzeno, 2=ciclohexano e M = poli (uretano) (material da membrana). Temperatura de referência: 303,15K.

(3) 1=benzeno, 2=ciclohexano e M = poli (éter amida) (material da membrana). Temperatura de referência: 303,15K.

Tabela II.3: Desvios médios relativos em % (DMR) calculados para os sistemas estudados conforme equação (II.19).

Sistema	Figura	Método calculo termodinâmico	DMR (%) – compon. (1)	DMR (%) – compon. (2)
benzeno (1), ciclohexano (2) – poli (uretano)	II.2	UNIQUAC	8,9	15,0
benzeno (1), ciclohexano (2) – poli (éter amida)	II.3	UNIQUAC	3,0	15,3
metanol (1), água (2) – poli (vinil álcool)	II.4	UNIQUAC	25,2	56,2
metanol (1), água (2) – poli (vinil álcool)	II.5	UNIFAC	42,6	52,5 ^[1]
etanol (1), água (2) – poli (vinil álcool)	II.6	UNIQUAC	226,3	81,3

[1] Desvio médio relativo calculado para a água considerando os resultados até a fração massa 0,65 de metanol na alimentação.

Analisando-se os resultados obtidos, pode-se afirmar que o modelo UNIQUAC representa bem sob o ponto de vista qualitativo o comportamento dos perfis de solubilidade dos componentes da alimentação dissolvidos na membrana polimérica. A metodologia apresentada permite a obtenção das composições de sorção de uma mistura de n componentes em qualquer membrana polimérica necessitando apenas dos parâmetros de interação dos respectivos binários com o material da membrana. A concordância com os dados experimentais foi medida em termos do desvio médio relativo calculado pela equação (II.19). Conforme os valores do desvio médio relativo obtido, podemos perceber que a magnitude do desvio está relacionada com o grau de não-idealidade do sistema, passando da faixa de 10 – 15% para os sistemas ideais (como o benzeno – ciclohexano – membrana) para 25 – 50% para os sistemas não ideais (como o metanol – água ou etanol – água em membrana).

No caso da aplicação da metodologia UNIFAC para a descrição do equilíbrio dentro da membrana, no caso do metanol, o desvio médio relativo encontrado foi de 42,6 %, um pouco superior ao valor obtido quando se aplica o modelo UNIQUAC (25,2 %). Dentro de uma abordagem de predição, este resultado pode ser considerado satisfatório, uma vez que tal predição não depende de nenhum tipo de dado experimental de equilíbrio. No caso da predição da composição da água através de UNIFAC – FV, até um valor de fração massa de 0,65 de metanol na alimentação, o desvio médio obtido foi da mesma ordem de grandeza que o obtido para o metanol; para valores superiores de metanol na alimentação, o método de contribuição de grupos UNIFAC deve ser aprimorado.

Conforme apresentado posteriormente neste trabalho de tese, a determinação das composições de sorção representa uma etapa essencial no desenvolvimento de uma metodologia de predição das variáveis de processo relacionadas a qualquer processo de pervaporação.

É importante enfatizar também a importância e influência da qualidade dos dados de parâmetros de interação binários no resultado final, ou seja, na precisão das composições de equilíbrio de sorção quando se emprega o modelo UNIQUAC para a descrição termodinâmica. Em muitas situações, diferentes séries de parâmetros para um mesmo sistema podem levar a diferentes resultados para uma mesma alimentação. Esta influência não ocorre quando se emprega o método de contribuição de grupos UNIFAC para a descrição termodinâmica, uma vez que tal método independe de parâmetros de interação para o cálculo do coeficiente de atividade.

II.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Comparando-se as composições de líquido sorvido na membrana calculadas através do modelo UNIQUAC com os respectivos dados experimentais, pode-se concluir que, no caso de sistemas ideais, os resultados obtidos foram satisfatórios em toda a faixa de composição, enquanto que, no caso de sistemas não-ideais (como os formados pela mistura entre a água e um álcool qualquer, no caso, mistura não ideal sob o ponto de vista termodinâmico), os resultados foram satisfatórios apenas em uma faixa de composição. Este fato ilustra a grande complexidade sob o ponto de vista termodinâmico de um sistema formado por um solvente e um polímero e reforça a tese de que mesmo um modelo bem completo e robusto como o UNIQUAC (caso de outras aplicações mais comuns) deve ser aperfeiçoado para que os resultados obtidos no caso de sistemas solventes – polímeros sejam confiáveis e robustos.

Os resultados obtidos pela aplicação da metodologia UNIFAC ao sistema estudado também foram satisfatórios sob o ponto de vista quantitativo quando se leva em conta a abordagem de predição e que tal metodologia independe de quaisquer dados de equilíbrio. Além da não-idealidade do sistema, outro fator que contribuiu para os resultados foi o comportamento diferente da água frente à correção do termo do volume livre quando comparado com outros solventes, fato já citado na revisão bibliográfica deste capítulo. Por sua vez, o comportamento da predição para o metanol (solvente orgânico), conforme a

curva plotada na Figura (II.5), qualitativamente foi satisfatória, quando comparada, por exemplo, com os resultados obtidos por UNIQUAC para este solvente (vide Figura (II.4)). Como o metanol é um solvente orgânico, os termos de correção do volume livre (seja via teoria de OISHI e PRAUSNITZ (1978) ou KANNAN et. al. (2005)) são mais eficientes na correção dos valores do coeficiente de atividade obtidos e, por conseguinte, os valores da fração mássica do solvente sorvido na membrana são mais próximos dos respectivos dados experimentais.

Um outro fator que limita a aplicação da metodologia UNIFAC aos polímeros é o conhecimento necessário da fórmula molecular dos mesmos para que a metodologia de contribuição de grupos possa ser aplicada. A grande maioria dos polímeros comerciais não apresenta fórmula exata conhecida, pois são, na verdade, uma mistura de dois ou mais polímeros em proporções distintas, o que dificulta o conhecimento da composição molecular do monômero do polímero final. Este desconhecimento faz com que fórmulas simplificadas sejam empregadas para a representação de certo polímero, o que, aliado à complexidade da representatividade termodinâmica do sistema polímero – solvente em si, contribui para o aumento das imprecisões da predição. Para que minimize a influência de tal fonte de imprecisão sobre os resultados é necessário que se conheça com exatidão a estrutura molecular do polímero.

CAPITULO III

PREDIÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EM MEMBRANAS REVISÃO DA LITERATURA E METODOLOGIA DESENVOLVIDA

III.1 INTRODUÇÃO

Durante o desenvolvimento da metodologia de predição das variáveis de processo e simulação da pervaporação, além do cálculo do perfil de sorção dos componentes da alimentação na membrana realizado no capítulo anterior, a estimativa do coeficiente de difusão destes componentes na membrana é uma importante etapa neste desenvolvimento.

Na primeira parte deste capítulo, será apresentada uma metodologia de predição do coeficiente de difusão dos componentes da alimentação a partir de propriedades críticas e físicas destes componentes facilmente disponíveis na literatura. Através da metodologia desenvolvida, não há necessidade de dados experimentais prévios de difusão dos componentes da alimentação na membrana desejada para que se obtenha esta propriedade em quaisquer outras condições de processo. A metodologia desenvolvida nesta primeira parte do capítulo será usada na predição do coeficiente de difusão a ser utilizado no processo de pervaporação.

Na segunda parte deste capítulo será apresentada uma metodologia de estimativa do coeficiente de difusão dos componentes da alimentação em uma membrana durante o processo de osmose inversa seguindo a teoria de Maxwell-Stefan. Este coeficiente de difusão também será empregado na modelagem do processo de osmose inversa.

Para a validação das metodologias de predição do coeficiente de difusão foram empregados dados experimentais disponíveis na literatura.

III.2 PREDIÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE LÍQUIDOS EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DURANTE O PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

III.2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A difusão é o processo responsável pelo movimento da matéria de uma parte de um sistema para outra sendo principalmente causada pelos movimentos moleculares randômicos. Nos gases, os processos difusionais são rápidos (10 cm/min) ao passo que estes processos são bem mais lentos nos líquidos (0,05 cm/min) e sólidos (0,00001 cm/min). De acordo com CUSSLER (1997), a difusão nos gases e líquidos pode ser prevista com sucesso teoricamente. A difusão é influenciada pela temperatura, pressão, tamanho do soluto e viscosidade (MASARO e ZHU, 1999).

Em polímeros, a difusão é um fenômeno complexo e, normalmente, os valores obtidos para o coeficiente de difusão estão situados entre os valores para os líquidos e os respectivos valores para os sólidos. O valor do coeficiente de difusão em polímeros depende da concentração e do grau de inchamento dos polímeros. Conseqüentemente, a total compreensão do fenômeno da difusão de pequenas moléculas em polímeros representa um desafio para a ciência (MASARO e ZHU, 1999).

O conceito de volume livre na ciência dos polímeros é bem conhecido. O volume livre foi definido como o volume não ocupado pela matéria. Genericamente, o volume livre pode ser calculado como o volume de um dado sistema à temperatura de estudo menos o volume do mesmo sistema à 0 K. Por conseguinte, o rearranjo do volume livre cria espaços ou buracos através dos quais as partículas difusionais são capazes de passar. Todas as espécies presentes no sistema contribuem para o volume livre (solvente, solutos e polímeros). As teorias do volume livre estão baseadas na hipótese de que o volume livre é o principal fator que controla a taxa difusional das moléculas (MASARO e ZHU, 1999).

A fração do volume livre que é continuamente redistribuída devido às flutuações térmicas é conhecida como volume livre de vazios e é esta fração a disponível para o transporte molecular. A fração restante do volume livre é conhecida como volume livre intersticial. A difusão molecular entendida sob a ótica da teoria do volume livre exige a ocorrência de dois eventos simultâneos para que o transporte molecular ocorra: o primeiro seria a ocorrência de um vazio (buraco) de tamanho suficiente adjacente à molécula e o segundo seria a energia necessária para que uma molécula consiga saltar dentro deste vazio (ZIELINSKI e DUDA, 1992). A aplicação da teoria do volume livre à difusão dos solventes em polímeros em uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea tem vasta aplicação no campo científico.

O primeiro modelo difusional baseado na teoria do volume livre foi proposto por FUJITA (1961). O autor usou o conceito de COHEN e TURNBULL (1959) para estimar o volume livre, segundo o qual, a probabilidade $P(v^*)$ de se encontrar vazios de tamanho v^* em um líquido de moléculas idênticas é dada por:

$$P(v^*) = A \exp\left(-\frac{bv^*}{f_v}\right) \quad (\text{III.1})$$

sendo que A é uma constante, b é um fator numérico da ordem da unidade e f_v é o volume livre médio por molécula. O produto bv^* é interpretado como a medida do vazio mínimo (B) requerido para o deslocamento difusional do solvente. O modelo difusional está baseado em várias hipóteses: (1) o processo difusional ocorre devido à redistribuição do volume livre dentro da matriz, (2) a redistribuição do volume vazio não necessita de alteração energética, (3) o processo difusional ocorre quando o volume livre excede vazios de tamanho v^* e (4) a difusão é diretamente proporcional à probabilidade $P(v^*)$ de se encontrar um vazio adjacente de volume v^* ou maior do que a molécula da espécie que está difundindo.

Fujita assumiu que a equação (III.1) é também válida no caso de um sistema binário. Adicionalmente, a probabilidade de uma molécula encontrar em sua vizinhança um vazio grande o suficiente que possibilite seu deslocamento está intimamente relacionada à mobilidade da espécie difusional (m_d):

$$m_d = A \exp\left(-\frac{B}{f_v}\right) \quad (\text{III.2})$$

sendo que A é um fator de proporcionalidade e B depende unicamente do tamanho da partícula independentemente da temperatura ou da concentração polimérica. A definição de mobilidade é dada por:

$$D = RTm_d \quad (\text{III.3})$$

sendo que D é o coeficiente da auto-difusão da molécula, T é a temperatura e R a constante dos gases. Substituindo-se a equação (III.2) em (III.3), obtém-se:

$$D = ART \exp\left(-\frac{B}{f_v}\right) \quad (\text{III.4})$$

que é a expressão clássica do cálculo do coeficiente de difusão de uma espécie química em um polímero segundo a teoria de FUJITA (1961). A teoria de FUJITA (1961) se aplica bem a sistemas polímeros semi-cristalinos – solventes orgânicos quando a fração volumétrica do polímero é baixa ou a fração volumétrica da espécie penetrante é inferior a 0,20 (STERN *et al.*, 1986). Para sistemas com solvente aquoso, a teoria não apresenta resultados satisfatórios (FUJITA,1961).

YASUDA *et al.* (1968) revisou a teoria do volume livre proposta por FUJITA (1961) defendendo que o volume livre de um sistema binário depende principalmente da fração volumétrica do solvente. Esta hipótese estava baseada no fato de que, geralmente, o polímero tem menos mobilidade do que o solvente, o volume livre efetivo era considerado principalmente como uma contribuição do solvente e, na prática, a difusão do solvente diminuía com o aumento da concentração do polímero. Portanto, o volume livre total pode ser expresso por:

$$f_v = \varphi_s f_s + (1 - \varphi_s) f_p \quad (\text{III.5})$$

sendo que f_v é o volume livre total, f_s é a contribuição do volume livre devido ao solvente, f_p é a contribuição do volume livre devido ao polímero, φ_s é a fração volumétrica do solvente e φ_p é a fração volumétrica do polímero. MASARO e ZHU (1999), assumindo que não há interação entre o polímero e a molécula que está difundindo, obteve a seguinte relação entre o coeficiente de difusão, a fração volumétrica do polímero e o volume livre do solvente na solução polimérica:

$$\frac{D}{D_o} = \exp \left[\frac{B}{f_v^*} \left(1 - \frac{1}{1 - \varphi_p} \right) \right] \quad (\text{III.6})$$

sendo que f_v^* é o volume livre do solvente na solução polimérica. PETIT *et al.* (1995) demonstrou que este modelo produz resultados satisfatórios para solventes de pequeno tamanho, mas, à medida que o tamanho da espécie que está difundindo aumenta e a concentração do polímero aumenta, os resultados não são confiáveis.

A principal contribuição para o desenvolvimento da teoria do volume livre foi feita por VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) que reexaminaram a teoria e a aperfeiçoaram.

Eles estenderam a teoria do volume livre para uma larga faixa de concentrações de polímero e temperaturas. As contribuições do solvente e do polímero são ambas levadas em consideração para o cálculo do volume livre. Neste caso, o modelo do volume livre de FUJITA (1961) aparece como um caso especial do modelo mais recente de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b). A partir de muitos aperfeiçoamentos, a versão final da teoria do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) leva em consideração vários parâmetros físicos tais como temperatura, energia de ativação, a concentração do polímero, o tamanho do solvente e o peso molecular da espécie que está difundindo. No caso de um sistema binário (difusão de um solvente em uma membrana polimérica), o modelo de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) é expresso pela seguinte equação (índice 1 se refere ao solvente e índice 2 se refere ao polímero):

$$D_{11} = D_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} e^C \quad (\text{III.7})$$

$$D = D_{11} (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \quad (\text{III.8})$$

$$C = \left(\frac{-\left(w_1 \widehat{V}_1 + \epsilon w_2 \widehat{V}_2\right)}{w_1 \left(\frac{K_{11}}{\gamma}\right) (K_{21} - T_{g1} + T) + w_2 \left(\frac{K_{12}}{\gamma}\right) (K_{22} - T_{g2} + T)} \right) \quad (\text{III.9})$$

sendo que D_{11} é o coeficiente de autodifusão do solvente e D é o coeficiente de difusão do solvente no polímero.

Os parâmetros necessários para a estimativa do coeficiente de difusão mútua do solvente no polímero são $\frac{K_{11}}{\gamma}$ (cm³/g.K), $\frac{K_{12}}{\gamma}$ (cm³/g.K), $K_{21} - T_{g1}$ (K), $K_{22} - T_{g2}$ (K), $\widehat{V}_1, \widehat{V}_2$ (cm³/g), χ, ϵ, D_0 (cm²/s) e E (cal / mol). Desta lista de 10 parâmetros, 6 são

propriedades de componentes puros; o parâmetro de interação binária solvente/polímero χ foi determinado a partir da correlação de dados de solubilidade com a equação de Flory-Huggins ou metodologia UNIFAC – FV (OISHI e PRAUSNITZ, 1978). Os três parâmetros restantes foram preditos pelo método de JU (1981) e pela regressão não-linear de dados de viscosidade dos componentes do sistema (considerados como puros). Os dados de viscosidade foram obtidos a partir de correlações experimentais disponíveis na literatura. Segundo o trabalho de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b), é essencial que estas correlações tenham precisão na predição da viscosidade em temperaturas próximas do ponto de fusão dos solventes.

A abordagem de VRENTAS e DUDA (1977a,1977b) está baseada nas seguintes hipóteses: (1) a mistura dos volumes específicos parciais do solvente e do polímero não leva à mudança do volume total do sistema, (2) os coeficientes de expansão térmica do polímero são aproximadamente os valores médios dentro da faixa da temperatura de interesse, (3) o volume livre total de buraco do sistema é calculado pelo uso dos parâmetros de volume livre $\frac{K_{11}}{\gamma}$ (cm³/g.K), $\frac{K_{12}}{\gamma}$ (cm³/g.K), que são determinados a partir de dados de componentes puros do solvente e do polímero e (4) a energia de ativação necessária ao salto do polímero dentro do buraco (E) depende da concentração do polímero desde que a energia por mol necessária para que uma molécula do solvente supere as forças atrativas dependa de sua vizinhança. A transição da energia da região concentrada para a região próxima ao limite do solvente puro é assumida como sendo suave à medida que a fração mássica do solvente se aproxima da unidade (MASARO e ZHU, 1999).

As equações (III.7) - (III.9) podem ser simplificadas no caso especial de solvente puro ou concentrações muito baixas do polímero para a seguinte forma:

$$\log\left(\frac{D}{D_o}\right) = -\frac{\mathcal{E}V_2w_2}{2,303K_{11}\left(K_{21}-T_{g1}+T\right)\gamma} \quad (\text{III.10})$$

As equações (III.7) – (III.9) e (III.10) foram empregadas com sucesso no ajuste de dados experimentais de difusão (LODGE *et al.*, 1990), (ZIELINSKI *et al.*, 1996) e (WISNUDEL e TORKEKELSON, 1996). Outros estudos têm relatado alguns problemas quando se calculou o coeficiente de difusão do solvente no polímero em uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (PICKUP e BLUM, 1989), (FALDI *et al.*, 1994) e (ZIELINSKI *et al.*, 1996). Correções foram feitas por VRENTAS e VRENTAS (1994) ao introduzirem o volume livre específico de buraco do polímero vítreo a qualquer temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea da mistura polímero – solvente (T_{gm}) em uma temperatura particular.

De acordo com LANDRY *et al.* (1989), a teoria de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) é superior às teorias de FUJITA (1961) e YASUDA *et al.* (1968), apresentando boa capacidade preditiva dentro de uma larga faixa de concentração do polímero e temperatura (acima da temperatura de transição vítrea), enquanto que as teorias de FUJITA (1961) e YASUDA (1968) não podem ser empregadas com sucesso na predição do coeficiente de difusão em regiões de alta concentração do polímero e na predição da dependência do coeficiente de difusão com a temperatura. A desvantagem da abordagem de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) está no número elevado de parâmetros necessários à estimativa do coeficiente de difusão que, para muitos polímeros de fabricação recentes, ainda permanecem desconhecidos.

ZIELINSKI e DUDA (1992) e HONG (1995) apresentaram metodologias similares para a estimativa dos parâmetros relacionados ao modelo de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) do cálculo do coeficiente de difusão. A partir de uma criteriosa revisão da literatura, estes autores avaliaram quais os parâmetros independentes necessários à aplicação do modelo e empregaram metodologias de predição que dependiam unicamente de propriedades físicas dos componentes puros. Posteriormente, eles estimaram os coeficientes de difusão de solventes orgânicos (tolueno, etil benzeno, clorofórmio, acetato de metila e benzeno) em vários sistemas poliméricos (poliestireno, polivinil acetato, poli metil acrilato, etc). Foram obtidas excelentes concordâncias com os dados experimentais. HONG (1995)

apresentou também uma análise de sensibilidade paramétrica para os parâmetros do modelo, de modo que otimizações posteriores puderam ser implementadas.

HONG (1997) apresentou dois métodos preditivos para se estimar os parâmetros do volume livre do solvente. No primeiro método, os parâmetros do volume livre do solvente foram estimados a partir de dados de viscosidade preditos a partir de métodos de contribuição de grupos e, no segundo método, estes parâmetros foram obtidos a partir de dados experimentais de viscosidade do solvente. O autor concluiu que os parâmetros do volume livre obtidos a partir de dados preditos de viscosidade apresentaram melhor performance do que os respectivos parâmetros obtidos a partir de dados experimentais de viscosidade em regiões de alta concentração de solvente, enquanto que a tendência inversa foi observada para as regiões de baixa concentração de solvente.

KOBUCHI e ARAI (2002) empregaram o modelo do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a,1977b) para a predição do coeficiente de difusão de solventes orgânicos em polímeros acrílicos. Os autores modificaram a forma de predição dos parâmetros (com exceção dos parâmetros do modelo do volume livre do polímero que seguiram o procedimento de ajuste tradicional) do modelo do volume livre, empregando correlações com dados de massa molar, energia coesiva e volume molar no ponto normal de ebulição para tal predição. Os resultados obtidos foram similares aos reportados por VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b).

LIU e GAO (2003) empregaram um modelo para coeficiente de atividade juntamente com a teoria do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) para a descrição do coeficiente de atividade de moléculas pequenas de solventes em polímeros sob uma faixa larga de concentrações. As estimativas foram comparadas com os dados experimentais para alguns sistemas apresentando bons resultados quando o valor de concentração do solvente é baixo, apresentando maiores desvios dentro de uma faixa mais concentrada de solvente.

SCHAETZEL *et. al* (2004) apresentaram uma metodologia de predição do coeficiente de difusão de solventes iônicos em membranas baseado na equação de Nernst-Planck, empregando dados experimentais de coeficientes de difusão binários. Os autores aplicaram a metodologia semi-empírica para a predição de difusão em membranas sujeitas ao inchamento, sendo que a dependência do coeficiente de difusão com a concentração é mais acentuada.

ZHAO *et. al.* (2006) realizaram uma série de medições do coeficiente de difusão à diluição infinita de n-hexano, n-heptano e n-decano em membranas de borracha ligada com silicone, em diferentes concentrações de silicone. A equação de Van Deemter foi empregada para a predição do coeficiente de difusão à diluição infinita destes solventes orgânicos na membrana estudada. A influência do tamanho do solvente, concentração do agente ligante (silicone) e temperatura sobre o coeficiente de difusão à diluição infinita foi estudada; os autores concluíram que o coeficiente de difusão diminuiu com o aumento da cadeia carbônica do solvente; o coeficiente de difusão também diminuiu com o aumento da concentração do agente ligante; e, finalmente, o coeficiente de difusão aumentou com o aumento da temperatura. Os autores empregaram também a equação de Arrhenius para descrever a variação do coeficiente de difusão com a temperatura, sendo que os resultados obtidos foram satisfatórios. CHUYI *et. al.* (2006) também aplicaram a equação de Van Deemter para a predição do coeficiente de difusão à diluição infinita de uma série de solventes orgânicos e água em membrana de polivinil álcool.

HARTUNG *et. al.* (2006) realizaram uma série de medições experimentais do coeficiente de difusão à diluição infinita de benzeno, tolueno, ciclo-octano, ciclo-hexano, tetra-hidrofurano, etil-acetato e metil-etil cetona em membrana de poliestireno e de tolueno em membrana poli dimetil-siloxano (PDMS). A partir destas medições experimentais, os autores estudaram uma série de métodos de predição do coeficiente de difusão por meio de uma análise de sensibilidade; os autores concluíram que a viscosidade é a variável do solvente que possui maior influência sobre os parâmetros dos modelos estudados sob o ponto de vista do solvente; por outro lado, no caso do polímero, o tamanho ou a massa de

um monômero é a grandeza que mais influencia o coeficiente de difusão, levando a uma maior ou menor difusão.

HONGLING e BAOQUO (2006) empregaram o modelo do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) para a predição do coeficiente de difusão de solventes em polímeros amorfos. Os parâmetros do modelo foram obtidos a partir de propriedades fundamentais dos solventes puros, não dependendo de quaisquer dados de difusão para tal ajuste. Os resultados reportados concordaram bem com os dados experimentais.

WANG *et. al.* (2007) apresentaram uma modificação no modelo do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a,1977b) pela introdução da equação de estado Sanchez-Lacombe (SL) dentro do mesmo, eliminando a necessidade de dados de viscosidade dos polímeros usados para a predição dos parâmetros do volume livre do polímero (K_{12} e K_{22}). A modificação proposta foi testada para quatro sistemas conhecidos levando a resultados satisfatórios. Para os coeficientes de difusão binários previstos, os desvios médios em relação aos dados experimentais foram de 63 e 75 % para os modelos original e modificado, respectivamente.

LV e WANG (2006) e HONGLING *et. al.* (2007) apresentaram uma modificação no modelo do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) pela introdução da equação de estado Simha-Somcinski (SS) dentro do mesmo, eliminando a necessidade de dados de viscosidade dos polímeros usados para a predição dos parâmetros do volume livre do polímero (K_{12} e K_{22}). A modificação proposta foi testada para sistemas conhecidos levando a resultados satisfatórios.

NAGY (2006) estudou o efeito da concentração da alimentação, da coordenada espacial cilíndrica e do coeficiente de transferência de massa externo sobre a taxa de transferência de massa em uma membrana. O autor considerou que o coeficiente de difusão não varia dentro da membrana. Foi considerado o sistema tolueno – água em etileno –

propilenodieno terpolímero (EPDM) e polidimetil siloxano (PDMS), sendo que os resultados obtidos pela simulação foram satisfatórios.

SCHAEBEL *et al.* (2007) apresentaram dados experimentais de sorção e difusão de metanol e tolueno para o sistema metanol – tolueno – polivinil acetato. Os dados de sorção foram empregados para o ajuste dos parâmetros de interação do modelo de Flory-Huggins; este modelo juntamente com a metodologia UNIFAC-FV foram empregados para a predição dos dados de sorção. Os autores empregaram o modelo do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) para a predição dos dados de difusão dos componentes da alimentação na membrana de polivinil acetato; como melhoria, os autores apresentaram uma metodologia que possibilita a predição de coeficientes de difusão ternários a partir de dados experimentais de coeficientes de difusão binários. Os autores concluíram que a presença de um segundo solvente na membrana aumentou o coeficiente de difusão do outro solvente para o sistema estudado.

ST-PIERRE (2007) desenvolveu um modelo matemático para a difusão de água em membranas de *Nafion*, assumindo que as propriedades da membrana são independentes do conteúdo de água sorvido, ou seja, desprezou-se a variação do coeficiente de difusão e da espessura da membrana com o teor de água presente – o efeito de inchamento não foi levado em conta. Foi assumido também a existência do equilíbrio entre a interface da membrana e os componentes da alimentação e uma dependência linear entre a concentração de água na membrana e a concentração na alimentação. O erro médio encontrado na comparação entre os resultados teóricos e dados experimentais publicados na literatura foi de 20 %.

FALCONER *et al.* (2007) realizaram uma série de experimentos de pervaporação envolvendo os binários metanol / etanol, metanol / 2-propanol e metanol / acetona em uma membrana zeolítica. Para as misturas metanol / 2-propanol e metanol / etanol, as espécies com maior mobilidade (metanol, por exemplo) foram desaceleradas na mistura e as espécies com menor mobilidade (2-propanol e etanol) foram aceleradas. A extensão da aceleração e desaceleração depende da composição da mistura. Para a mistura metanol /

acetona, ambas as espécies desaceleram na mistura. Os autores usaram uma abordagem de Maxwell-Stefan para os coeficientes de difusão e observaram que os coeficientes de difusão calculados desta forma reproduziram o comportamento experimental qualitativamente; o auto coeficiente de difusão foi considerado como 10 % do valor do coeficiente de difusão do componente puro (de Maxwell-Stefan).

III.2.2 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DO MODELO DO VOLUME LIVRE

III.2.2.1 VOLUMES ESPECÍFICOS DE VAZIOS PARA O SOLVENTE E POLÍMERO

(\hat{V}_1, \hat{V}_2)

Estes parâmetros foram obtidos a partir do método de contribuição de grupos de Sugden e Biltz citados por HAWARD (1970); representam os volumes específicos livres de vazios requeridos para que o solvente e o polímero sejam capazes de dar um salto difusivo e foram estimados a partir dos volumes específicos do solvente e polímero a 0 K.

III.2.2.2 PARÂMETROS DO VOLUME LIVRE DO POLÍMERO $(\frac{K_{12}}{\gamma}, K_{22} - T_{g2})$

Os parâmetros de volume livre do polímero estão relacionados aos parâmetros da equação de variação da viscosidade do polímero com a temperatura conhecida como equação WLF (WILLIAMS, LANDEL e FERRY, 1955). Desde que a viscosidade é considerada como uma propriedade de transporte governada pelo volume livre de vazios, VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) consideraram que os parâmetros de volume livre da equação WLF são similares ao volume livre de vazios da teoria do coeficiente de difusão. Desta forma, tem-se:

$$\frac{K_{12}}{\gamma} = \frac{\hat{V}_2}{2,303C_{12}^{WLF} C_{22}^{WLF}} \quad (\text{III.11})$$

$$K_{22} = C_{22}^{WLF} \quad (\text{III.12})$$

Os parâmetros da equação WLF foram tabelados para um grande número de polímeros na literatura (FERRY, 1980 e HONG, 1995).

III.2.2.3 PARÂMETROS DO VOLUME LIVRE DO SOLVENTE , FATOR DE AJUSTE E ENERGIA DE ATIVAÇÃO ($\frac{K_{11}}{\gamma}$, $K_{21} - T_{g1}$, D_o e E)

Estes quatro parâmetros foram obtidos a partir de regressão não-linear da equação (III.13), conforme abordagem apresentada por (HONG, 1955):

$$\ln \left(\frac{1,03087 \times 10^{-9} V_{cl}^{\frac{2}{3}} T}{\eta_1 PM_1 V_1} \right) = \ln(D_o) - \frac{E(x_1 - > 1)}{RT} - \frac{\frac{\hat{V}_1}{K_{11}}}{K_{21} - T_{g1} + T} \quad (\text{III.13})$$

sendo que V_{cl} e PM_1 são o volume molar crítico e a massa molar do solvente respectivamente, R é a constante universal dos gases ($= 1,987 \text{ cal / mol K}$) e $1,03087 \times 10^{-9}$ é uma constante de ajuste. Os únicos parâmetros dependentes da temperatura na equação (13) são a viscosidade (η_1) e o volume específico molar (V_1) do solvente puro. Foi empregada a correlação de dados experimentais de PERRY e GREEN (1997) para o cálculo do volume específico do solvente puro; para o cálculo da viscosidade do solvente

puro foi empregada a correlação de dados experimentais de viscosidade disponível em REID *et al.* (1988).

De acordo com HONG (1995), a hipótese de se desprezar a energia pode ser incorporada na equação (II.13) de modo que os parâmetros restantes ($\frac{K_{11}}{\gamma}$, $K_{21} - T_{g1}$, D_0) foram determinados a partir do emprego do método de Levenberg-Marquardt para a regressão não-linear aos dados de viscosidade em função da temperatura do solvente.

III.2.2.4 PARÂMETRO DE INTERAÇÃO BINÁRIA POLÍMERO – SOLVENTE (χ)

O parâmetro de interação binária polímero – solvente foi determinado a partir de uma equação semi-empírica desenvolvida por BRISTOW e WASTON (1958):

$$\chi = 0,35 + \frac{V_1}{RT} (psol_1 - psol_2)^2 \quad (\text{III.14})$$

sendo que V_1 é o volume molar do solvente e $psol_1, psol_2$ são os parâmetros de solubilidade do solvente e polímero, respectivamente. O volume molar do solvente foi determinado a partir do emprego de correlações experimentais de volume disponíveis em PERRY e GREEN (1997).

III.2.2.5 RAZÃO DO VOLUME MOLAR DE UMA UNIDADE DE SALTO DO SOLVENTE PARA UMA UNIDADE DE SALTO DO POLÍMERO (ε)

O parâmetro ε é a razão entre o volume molar crítico da unidade de salto do solvente e o volume molar crítico da unidade de salto do polímero, sendo obtida por:

$$\varepsilon = \frac{\hat{V}_1}{\hat{V}_{2j}} \quad (\text{III.15})$$

$$\hat{V}_{2j} = 0,0925T_{g2} + 69,47, \text{ se } T_{g2} < 295 \text{ K} \quad (\text{III.16})$$

$$\hat{V}_{2j} = 0,6224T_{g2} - 86,95, \text{ se } T_{g2} \geq 295 \text{ K} \quad (\text{III.17})$$

III.2.2.6 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DO POLÍMERO (T_{g2})

A temperatura de transição vítrea do polímero foi calculada a partir do emprego de um método de contribuição de grupos citado por VAN KREVELLEN (1976):

$$T_{g2} = \frac{\sum Y_{gi}}{PM_2} \times 1000 \quad (\text{III.18})$$

sendo que Y_{gi} é o incremento referente ao i -ésimo grupo presente na molécula e PM_2 é a massa molar da unidade repetitiva do polímero.

III.2.3 VALIDAÇÃO DO MODELO DESENVOLVIDO

O modelo de cálculo do coeficiente binário de difusão solvente – polímero foi validado pela aplicação a alguns sistemas cujos dados experimentais estavam disponíveis na literatura. A primeira etapa na aplicação do modelo de cálculo do coeficiente de difusão foi a estimativa dos parâmetros do modelo, conforme exposto no item anterior. A segunda etapa foi a geração de pontos de variação do coeficiente de difusão com a concentração do solvente presente no sistema binário, pela aplicação direta das equações (II.7) a (II.9). Os

sistemas considerados neste trabalho de tese foram: poli (vinil acetato) / tolueno, poli (vinil acetato) / clorofórmio, benzeno / poli (uretano), ciclohexano / poli (uretano), metanol / poli (vinil álcool) e água / poli (vinil álcool). Os resultados foram comparados com os dados experimentais e os resultados teóricos preditos na literatura (HONG, 1995), quando disponíveis.

Os parâmetros usados nas predições dos coeficientes de difusão estão dispostos na Tabela III.1. Estes parâmetros foram calculados a partir das equações (III.11) à (III.18).

Tabela III.1: Parâmetros usados nas predições dos coeficientes de difusão. O índice 1 diz respeito ao solvente e o índice 2 diz respeito ao polímero.

Parâmetro	PVAc / clorof.	PVAc / tolueno	PU / benzene	PU / ciclo hexano	PVA / metanol	PVA / água
\hat{V}_1 (cm ³ /g)	0,550	0,930	0,906	1,033	0,850	1,072
\hat{V}_2 (cm ³ /g)	0,748	0,748	0,850	0,850	0,720	0,720
T_{g2} (K)	302,00	302,00	238,00	238,00	356,00	356,00
$\frac{K_{12}}{\gamma} \times 10^{-4}$ (K)	4,450	4,450	4,100	4,100	3,470	3,470
$K_{22} - T_{g2}$ (K)	-255,17	-255,17	-136,40	-136,40	-305,2	-305,2
$\frac{K_{11}}{\gamma} \times 10^{-4}$ (K)	5,430	7,754	5,900	5,690	5,040	10,030
$K_{21} - T_{g1}$ (K)	-2,828	-12,05	16,67	46,94	38,67	-96,28
$D_0 \times 10^{-3}$ (cm ² /s)	0,851	3,220	2,980	2,680	1,560	7,500
χ	0,351	0,351	0,471	0,815	0,582	0,357
ε	0,651	0,851	0,774	0,951	0,229	0,142
E (cal / mol)	0	0	0	0	0	0

Notação:

PVAc: poli (vinil acetato)

PS: poli (estireno)

PU: poli (uretano)

PVA: poli (vinil álcool)

Os gráficos ilustrados nas Figuras (III.1) e (III.2) representam os coeficientes de difusão calculados para os sistemas poli (vinil acetato) / clorofórmio. Os valores preditos estão concordando muito bem com os dados experimentais.

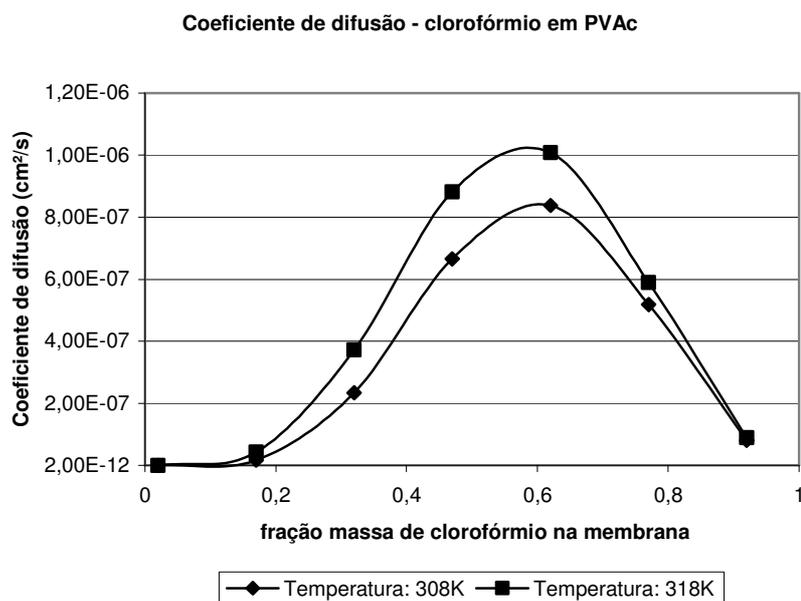


Figura III.1: Predições teóricas para o coeficiente de difusão mútua do clorofórmio em poli (vinil acetato) às temperaturas de 308 K e 318 K.

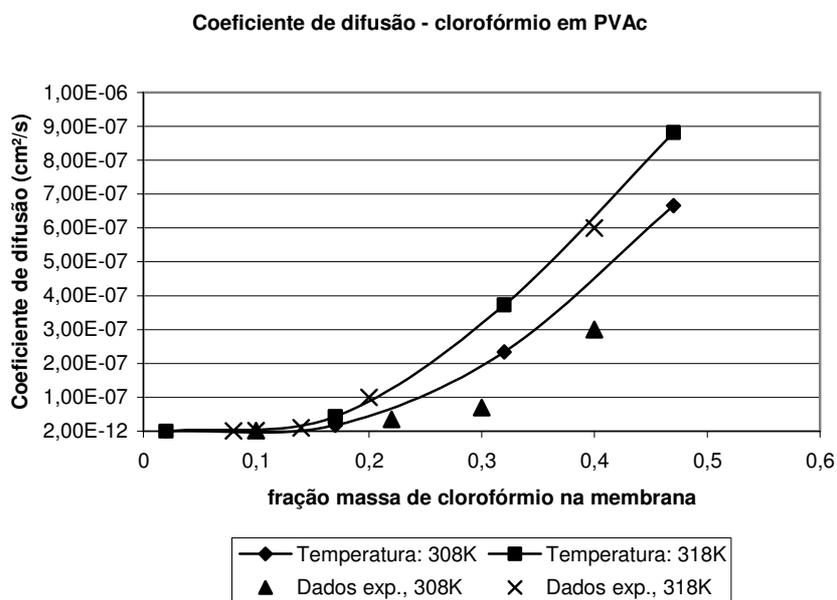


Figura III.2: Dados experimentais e predições teóricas para o coeficiente de difusão mútua do clorofórmio em poli (vinil acetato) às temperaturas de 308 K e 318 K. Nesta figura estão incluídos dados experimentais extraídos de HONG (1995).

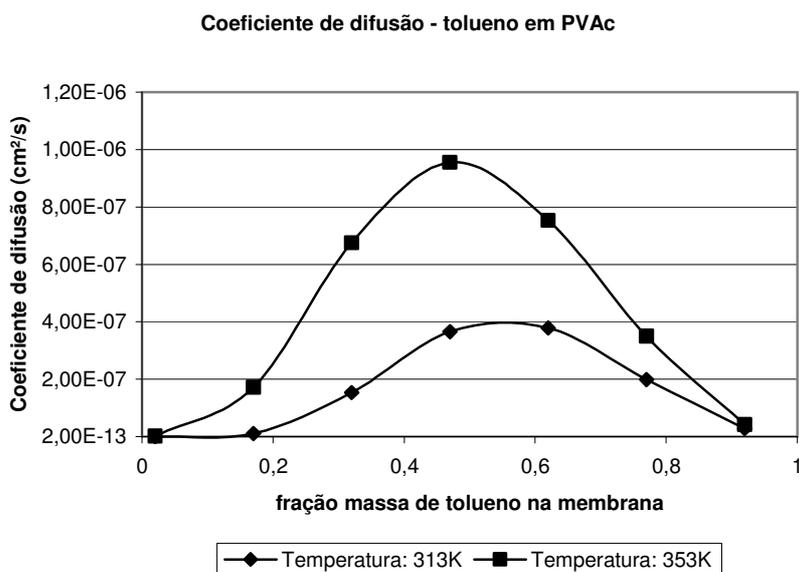


Figura III.3: Predições teóricas para o coeficiente de difusão mútua do tolueno em poli (vinil acetato) às temperaturas de 313 e 353 K.

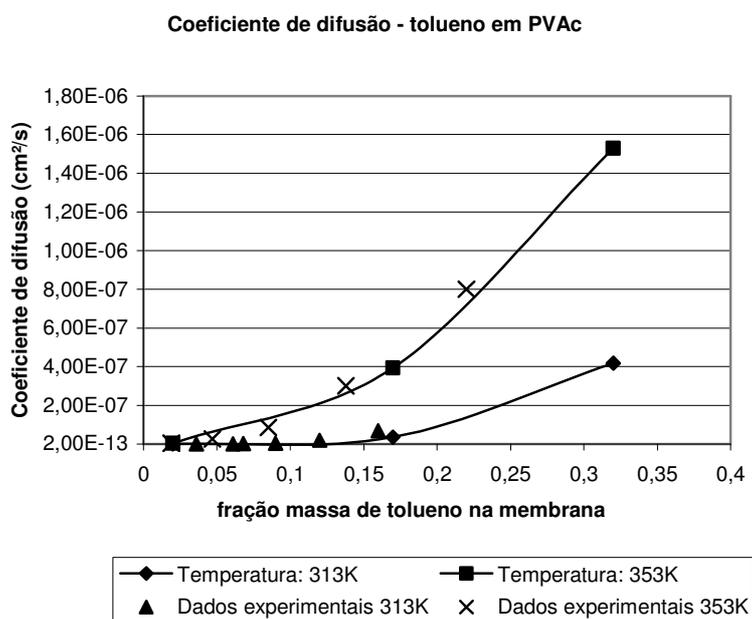


Figura III.4: Predições teóricas para o coeficiente de difusão mútua do tolueno em poli (vinil acetato) às temperaturas de 313 e 353 K. Nesta figura estão incluídos dados experimentais extraídos de HONG (1995).

As curvas na Figura (III.3) e (III.4) representam o coeficiente de difusão calculado para o sistema tolueno – poli (vinil acetato). Os resultados apresentam boa concordância com os dados experimentais.

Em uma fase posterior, o modelo do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) foi aplicado para dois sistemas que serviram de base para a aplicação da metodologia desenvolvida para o processo de pervaporação: o sistema benzeno – ciclohexano – poli (uretano) e o sistema metanol – água – poli (vinil álcool). Nas Figuras (III.5) e (III.6) estão apresentados os resultados obtidos para o sistema benzeno – ciclohexano – poli (uretano). As Figuras (III.7) e (III.8) apresentam os resultados obtidos para o sistema metanol – água – poli (vinil álcool) (sistema não ideal).

Analisando-se todos os resultados obtidos, pode-se observar que o coeficiente de difusão para uma dada espécie química no polímero atinge um valor máximo em alguma concentração desta espécie sorvida na membrana. A grande exceção no tocante à aplicação deste tipo de modelo (volume livre) para a descrição da difusão em uma membrana polimérica foi a água, devido aos resultados inconsistentes obtidos (fisicamente falando, conforme Figura III.7). Este fato coincide com as observações feitas na literatura (WESSELINGH e BOLLEN, 1997) de que o uso da teoria de Flory-Huggins para a descrição da difusão da água em polímeros não produz resultados satisfatórios, particularmente devido à polaridade da água, o que aumenta as interações com o polímero. Neste caso, optou-se em empregar o modelo UNIQUAC para o cálculo do fator termodinâmico no caso da difusão da água em polímeros, conforme será apresentado em capítulo posterior.

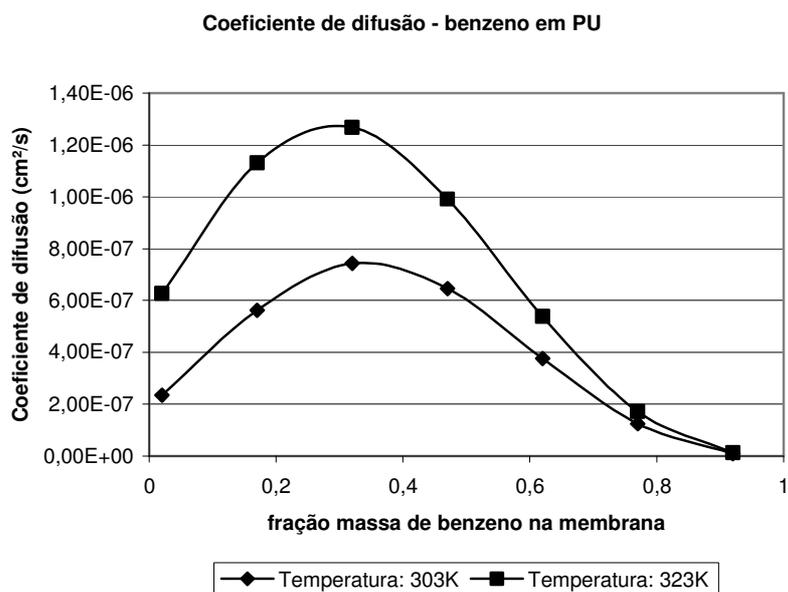


Figura III.5: Cálculo do coeficiente de difusão mútua de benzeno em poli (uretano) às temperaturas de 303 e 323 K.

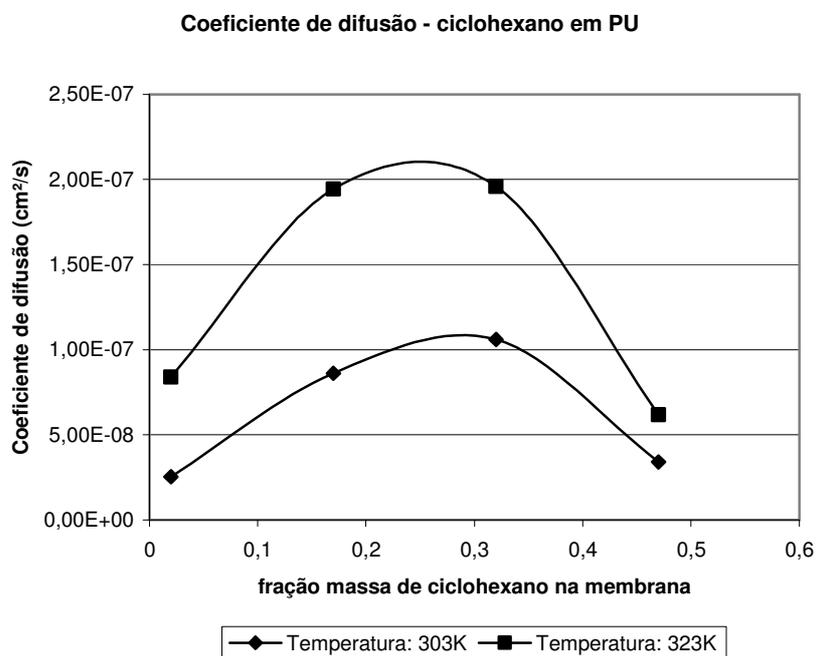


Figura III.6: Cálculo do coeficiente de difusão mútua de ciclohexano em poli (uretano) às temperaturas de 303 e 323K.

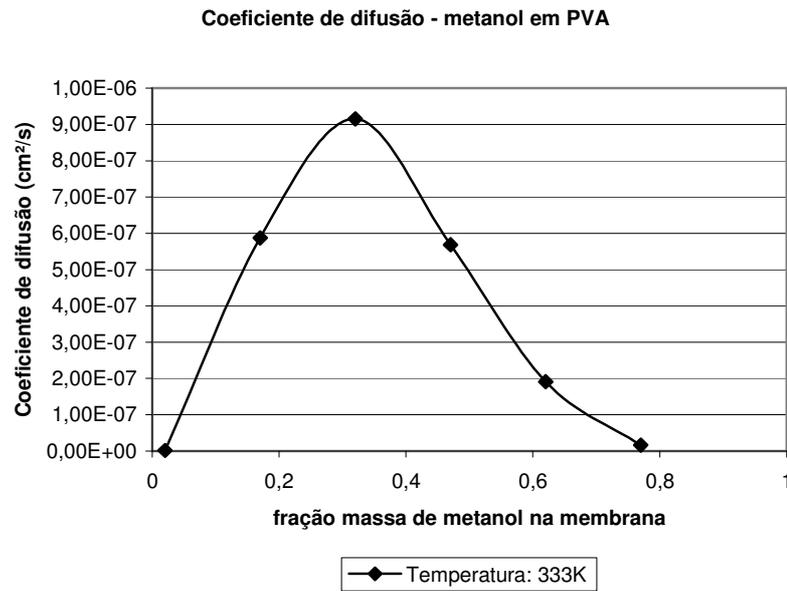


Figura III.7: Cálculo do coeficiente de difusão mútua de metanol em poli (vinil álcool) à temperatura de 333K.

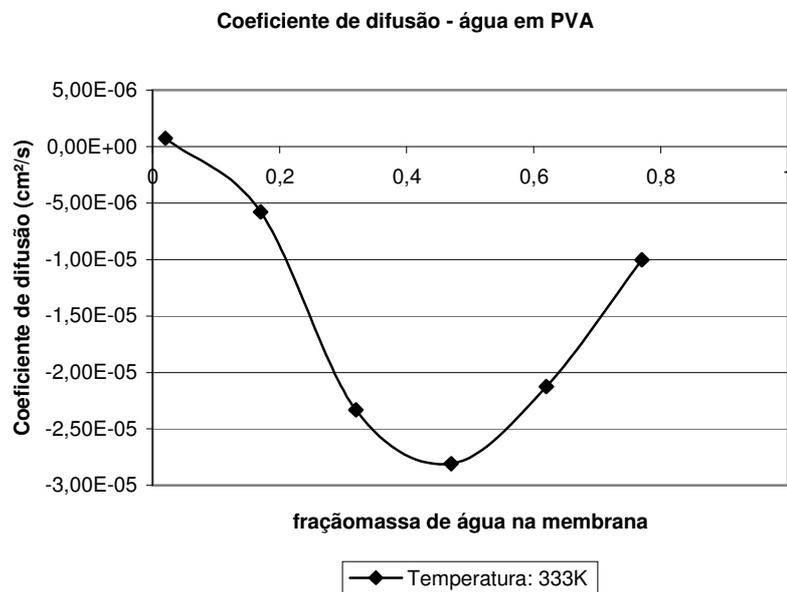


Figura III.8: Cálculo do coeficiente de difusão mútua de água em poli (vinil álcool) à temperatura de 333K. Neste caso foi usado o modelo de Flory-Huggins para o cálculo do fator termodinâmico.

III.2.4 ANÁLISE PARAMÉTRICA PARA O MODELO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO SOLVENTE – POLÍMERO

Para se conhecer o grau de influência de cada parâmetro no modelo de cálculo do coeficiente de difusão de um sistema solvente – polímero, neste trabalho de tese foi feita uma análise de sensibilidade tomando como base os resultados preditos para o coeficiente de difusão do sistema clorofórmio / poli (vinil acetato) a 308 K. O valor de cada parâmetro da Tabela (III.1) foi diminuído e aumentado por um fator de 50% em relação ao valor original; a faixa completa de composição foi considerada neste estudo. A análise de sensibilidade tomou como base a expressão de HONG (1995):

$$F = \log \frac{D_v}{D_{referência}} \quad (III.19)$$

sendo que D_v é a predição do coeficiente de difusão mútua usando um parâmetro que foi variado do valor de referência e $D_{referência}$ é a predição usando um valor de referência do parâmetro (conforme Tabela III.1). Quando o valor da função F de um parâmetro se aproxima de zero, isto significa que a influência do parâmetro sobre o cálculo do coeficiente de difusão é muito pequena. Um valor negativo da função F significa que, com a variação de um certo parâmetro, o valor predito do coeficiente de difusão diminui; por outro lado, um valor positivo da função F significa que, com a variação do parâmetro, o valor do coeficiente de difusão predito aumenta.

Nas Figuras (III.9) e (III.10) estão apresentados os valores da função sensibilidade em função da concentração do solvente dentro de uma faixa de variação de concentração de 0 a 1 (como fração mássica). Somente foi considerada a variação individual de cada parâmetro por 50 % (ou seja, enquanto o valor de um dos parâmetros é variado por +/- 50 %, os valores dos outros parâmetros permanecem constantes). A Tabela (III.2) apresenta os fatores de sensibilidade calculados para o sistema de referência.

Nas Figuras (III.9) e (III.10) estão mostrados claramente que os parâmetros $K_{22} - T_{g2}$, \widehat{V}_2 e \mathcal{E} são os mais sensíveis dentro da teoria do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b). Além desta observação, todos os parâmetros são mais sensíveis na região de baixa concentração do solvente, sendo que, em soluções mais concentradas, esta sensibilidade diminui.

Tabela III.2: Valores da função sensibilidade calculados conforme a equação (III.19) para os parâmetros empregados na predição do coeficiente de difusão clorofórmio – poli (vinil acetato) a 308 K.

Parâmetro	Variação	F _i à fração massa do solvente		
		0,22	0,42	0,62
\widehat{V}_1 (cm ³ /g)	+ 50%	-0,4783	-0,6018	-0,6624
	- 50%	0,4783	0,6018	0,6624
\widehat{V}_2 (cm ³ /g)	+ 50%	-1,5000	-0,7350	-0,3500
	- 50%	1,4995	0,7347	0,3589
$\frac{K_{12}}{\gamma} \times 10^{-4}$ (K)	+ 50%	0,5688	0,2032	0,0789
	- 50%	-1,9665	-1,9117	-1,7387
$K_{22} - T_{g2}$ (K)	+ 50%	não disponível	-1,7635	-0,4923
	- 50%	1,7718	0,7603	0,3321
$\frac{K_{11}}{\gamma} \times 10^{-4}$ (K)	+ 50%	0,9861	0,7875	0,6434
	- 50%	-1,9665	-1,9117	-1,7387
$K_{21} - T_{g1}$ (K)	+ 50%	-0,0122	-0,0104	-0,0087
	- 50%	0,0121	0,0104	0,0087
$D_0 \times 10^{-3}$ (cm ² /s)	+ 50%	0,1761	0,1761	0,1761
	- 50%	-0,3011	-0,3011	-0,3011
χ	+ 50%	-0,0340	-0,0840	-0,1766
	- 50%	0,0316	0,0704	0,1242
\mathcal{E}	+ 50%	-1,4995	-0,7347	-0,3589
	- 50%	1,4995	0,7347	0,3589

Nota: as curvas de variabilidade para as variáveis \widehat{V}_2 e \mathcal{E} são coincidentes nas figuras (III.9) e (III.10). Este fato está implícito pela forma da equação (III.9).

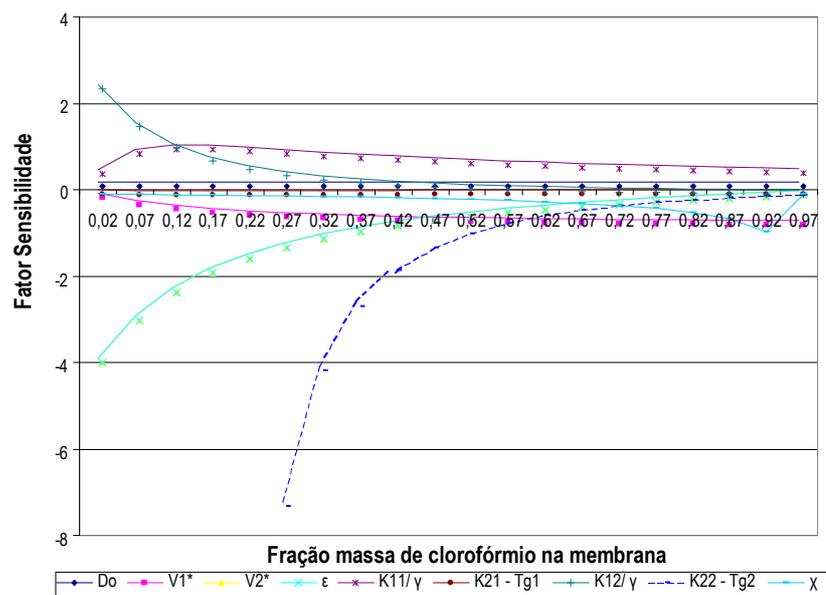


Figura III.9: Valores da função sensibilidade (variação de + 50%) calculados para os parâmetros usados na predição do coeficiente de difusão. Foi empregado o sistema clorofórmio – poli (vinil acetato) a 308 K como sistema de referência.

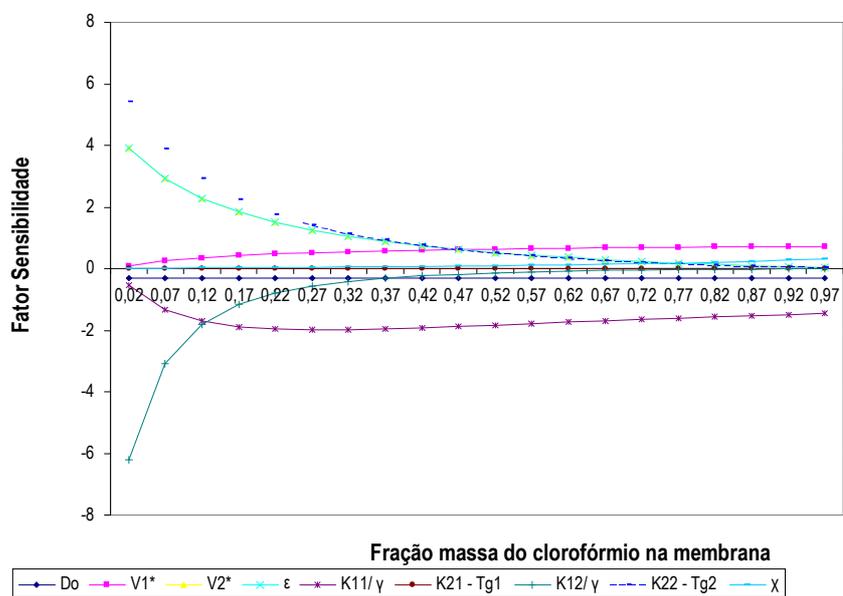


Figura III.10: Valores da função sensibilidade (variação de - 50%) calculados para os parâmetros usados na predição do coeficiente de difusão. Foi empregado o sistema clorofórmio – poli (vinil acetato) a 308K como sistema de referência.

III.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA SISTEMAS BINÁRIOS

Os resultados obtidos confirmam a viabilidade do emprego da teoria do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) para a predição do coeficiente de difusão de um sistema binário polímero – solvente, sem a necessidade do uso de dados prévios de difusão no ajuste dos parâmetros do modelo. Nos sistemas estudados é mostrado que é possível se obter os parâmetros do modelo do volume livre a partir unicamente de dados ou propriedades físicas dos componentes puros. A determinação dos parâmetros do volume livre do solvente e do próprio polímero a partir de dados de viscosidade dos componentes puros reforçou o caráter preditivo da metodologia apresentada. Deve ser salientado que os dados de viscosidade e densidade empregados no ajuste dos parâmetros do modelo devem ser obtidos e válidos dentro da região de temperatura próxima da temperatura normal de fusão do solvente. Qualquer imprecisão nestes dados diminuirá a precisão dos parâmetros $\frac{K_{11}}{\gamma}$, K_{21} , T_{g1} e D_0 obtidos, e por conseguinte, reduzirá a precisão dos valores do coeficiente de difusão obtidos. A ressalva importante do uso desta teoria está na aplicação da mesma para o caso da água, exigindo que o fator termodinâmico seja calculado através de um modelo termodinâmico adequado.

III.4 CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE FICK EM SISTEMAS BINÁRIOS

No caso de sistemas binários, a extensão do cálculo do coeficiente de difusão seguiu a metodologia de CUNHA *et al.* (2002). Partindo-se da premissa básica de que o atrito entre os componentes da alimentação é muito menor do que o atrito entre estes componentes e o polímero, a partir do cálculo dos coeficientes de difusão do par solvente-polímero calculados conforme a teoria do Volume Livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b), a extensão ao caso binário seguiu a equação abaixo:

$$D_{im} = \frac{1}{V_i^{0.433}} \prod_{k=1}^2 \left(\overline{D_{km}} V_k^{0.433} \right)^{w_k} \quad (\text{III.20})$$

sendo que V_i e w_i são o volume molar específico e a fração massa do i -ésimo componente da alimentação, respectivamente. Esta simplificação admite que o fluxo de um componente da alimentação pela membrana independe do fluxo do outro componente pela mesma membrana (desacoplamento de fluxos). O coeficiente médio de difusão foi calculado conforme equação abaixo:

$$\overline{D_{kM}} = \frac{\int_{w_{iP}}^{w_{iF}} D_{iM}(w_i) dw_i}{w_{iF} - w_{iP}} \quad (\text{III.21})$$

Para sistemas onde esta hipótese não é aplicável, no item abaixo foi desenvolvida uma metodologia de cálculo dos coeficientes de difusão segundo a abordagem de Maxwell-Stefan a partir de propriedades fundamentais dos componentes do sistema (alimentação e polímero).

III.5 CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE MAXWELL-STEFAN

A metodologia apresentada para o cálculo dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan está baseada no uso das propriedades fundamentais dos componentes do sistema (alimentação e polímero) para o cálculo das viscosidades destes componentes à temperatura de operação e, a partir daí, são estimados os valores dos respectivos coeficientes de difusão através da teoria do Volume livre. Abaixo, seguem os passos que fazem parte da metodologia de predição, baseada em WESSELINGH e BOLLEN (1997):

- Passo 1: cálculo dos volumes molares dos componentes do sistema através do uso da equação de GUGGENHEIM (1945). Esta equação permite a estimativa do volume molar de uma substância pura a partir do conhecimento das constantes críticas da mesma:

$$\frac{V}{V_c} = \left[1 + 1,75 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{3}} + 0,75 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right]^{-1} \quad (\text{III.22})$$

Para os polímeros foi empregada a equação de Tait (conforme RODGERS, 1993) para o cálculo do volume em função da pressão e temperatura do sistema:

$$V(P, T) = V_0(T) \left(1 - C_2 \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right) \quad (\text{III.23})$$

sendo que:

$$V_0(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (\text{III.23.A})$$

$$B(T) = b_0 \exp(-b_1 T) \quad (\text{III.23.b})$$

sendo que as constantes a_0 , a_1 , a_2 , b_0 , b_1 e C_2 foram retiradas de WESSELINGH e BOLLEN (1997).

- Passo 2: cálculo dos volumes molares dos componentes à 0 K a partir de uma relação empírica com o volume crítico (WESSELINGH e BOLLEN, 1997):

$$V_i^{comp} = 0,286 V_{c,i} \quad (\text{III.24})$$

- Passo 3: cálculo das densidades a 0 K e diâmetros moleculares dos componentes do sistema (WESSELINGH e BOLLEN, 1997):

$$\rho_i^{comp} = \frac{PM_i}{V_i^{comp}} \quad (\text{III.25})$$

$$d_i = \left(\frac{V_i^{comp}}{A} \right) \quad (\text{III.26})$$

- Passo 4: cálculo dos volumes livres dos componentes do sistema (WESSELINGH e BOLLEN, 1997):

$$V_{F,i}^* = V_i - V_i^{comp} \quad (\text{III.27})$$

- Passo 5: cálculo das viscosidades dos componentes do sistema através da equação de Doolittle (1951):

$$\eta_i = \eta_i^0 \exp \left[0,7 \frac{V_i^{comp}}{V_{F,i}^*} \right] \quad (\text{III.28})$$

$$\eta_i^0 = \frac{3}{\pi} \sqrt{\frac{\rho_i^{comp} k_{bz} T}{3d_i}} \quad (\text{III.29})$$

- Passo 6: cálculo do volume livre total do sistema (WESSELINGH e BOLLEN, 1997):

$$V_F = \sum_{i=1}^N x_i V_{F,i}^* \quad (\text{III.30})$$

- Passo 7: cálculo das frações de superfície e volume livre de superfície ponderado (WESSELINGH e BOLLEN, 1997):

$$\sigma_i = \frac{x_i (V_{F,i}^*)^{\frac{2}{3}}}{\sum_{i=1}^N x_i (V_{F,i}^*)^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{III.31})$$

$$V_{F,i} = \frac{\sigma_i}{x_i} V_F \quad (\text{III.32})$$

- Passo 8: cálculo da densidade da mistura:

$$\rho_{mist} = \sum_{j=1}^N (x_j \rho_j) \quad (\text{III.33})$$

- Passo 9: cálculo dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan a partir dos coeficientes de atrito mútuos. Os coeficientes de atrito mútuos (ζ) foram calculados a partir das difusividades efetivas de traços dos componentes, segundo metodologia apresentada por WESSELINGH e KRISHNA (1990):

$$\zeta_{i\#j}^0 = 2A\sqrt{3k_{bz}T\rho_{mist}d_i} \quad (III.34)$$

$$\zeta_{i\#,eff} = \zeta_{i\#j}^0 \exp\left[0,7 \frac{V_{F,i}^*}{V_{F,i}}\right] \quad (III.35)$$

$$\zeta_{i,j} = \frac{\zeta_{i\#,eff} \zeta_{j\#,eff}}{\sum_{k=1}^N x_k \zeta_{k\#,eff}}, i \neq j \quad (III.36)$$

$$D_{i,j} = \frac{RT}{\zeta_{i,j}} \quad (III.37)$$

$$D_{i,j}^{MS} = \frac{D_{i,j}}{\left(1 + \frac{d \ln \gamma_i^{ativ}}{d \ln x_i}\right)} \quad (III.38)$$

O cálculo do coeficiente de atividade γ_i^{ativ} utilizado na equação (III.38) foi realizado através do método de contribuição de grupos UNIFAC ou por meio do modelo termodinâmico UNIQUAC, quando os parâmetros de interação binária solvente – polímero estão disponíveis na literatura.

Na ausência de dados críticos para os componentes do sistema, foram empregados dados de densidade e de viscosidade preditos por correlações experimentais disponíveis em PERRY e GREEN (1997), REID *et al.* (1988) e FERRY (1980). Neste caso, os valores dos volumes molares à 0 K e volumes livres dos componentes foram obtidos a partir da resolução simultânea das equações abaixo:

$$\eta_i = \sqrt{\frac{3}{\pi^2}} \frac{PM_i A^{\frac{1}{3}} k_{bz} T}{(V_i^{comp})^{\frac{4}{3}}} \exp\left(0,7 \frac{V_i^{comp}}{V_{F,i}^*}\right) \quad (\text{III.39})$$

$$V_i^{comp} + V_{F,i}^* = \frac{PM_i}{\rho_i} \quad (\text{III.40})$$

Foi empregado o método de Newton-Raphson para a resolução do sistema de equações (III.39) e (III.40).

Nas Figuras (III.11) e (III.12) são apresentados um caso exemplo da aplicação do conjunto de equações derivadas da teoria do volume livre para a predição dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan dos sistemas binários benzeno – poli (uretano) e ciclohexano – poli (uretano) à temperatura de 303 K. Foi empregado o modelo UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade e, posteriormente, do fator termodinâmico conforme a equação (III.38).

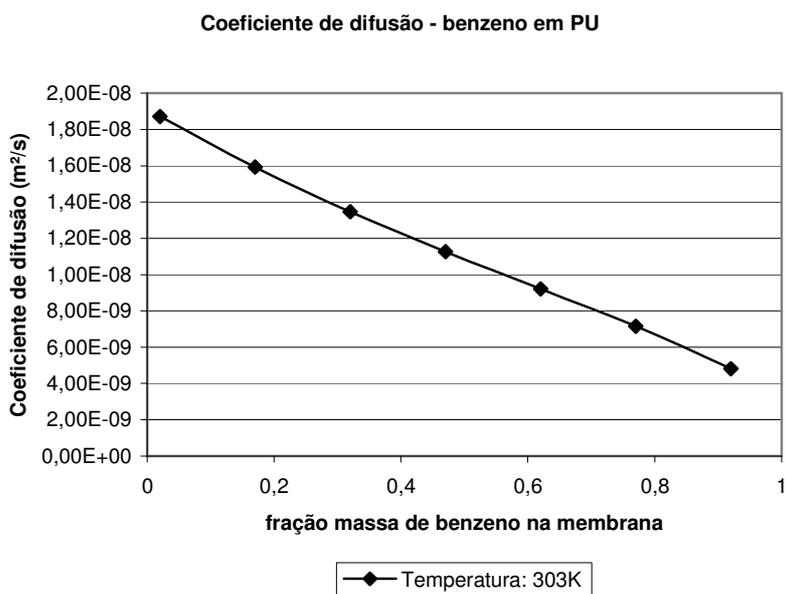


Figura III.11: Coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan preditos para o sistema binário benzeno – poli (uretano) à temperatura de 303 K.

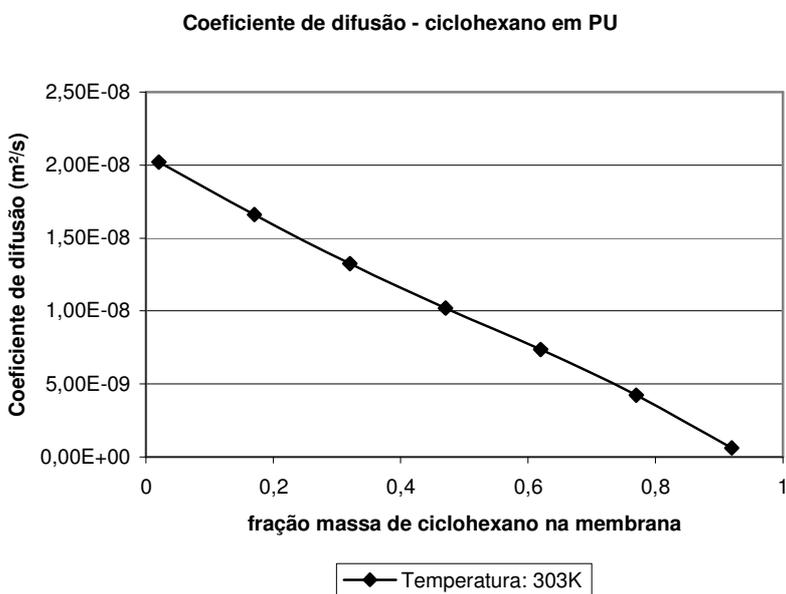


Figura III.12: Coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan preditos para o sistema binário ciclohexano – poli (uretano) à temperatura de 303 K.

III.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES FINAIS

A metodologia apresentada para a predição dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan a partir da teoria do volume livre não alcançou resultados satisfatórios, conforme demonstram os resultados obtidos para os binários benzeno – poliuretano e ciclohexano – poliuretano (Figuras (III.11) e (III.12)).

O comportamento linear obtido para o coeficiente de difusão não retrata a não-linearidade observada experimentalmente e nos resultados obtidos pela aplicação da teoria do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a , 1977b) individualmente. Embora a essência da metodologia esteja correta, quando independe de resultados experimentais de difusão ou propriedades de difícil obtenção para sua aplicação, os resultados obtidos demonstram que esta metodologia deve ser aperfeiçoada para que possa ser aplicada na prática com resultados satisfatórios.

No caso da aplicação da teoria do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) diretamente, os resultados obtidos foram satisfatórios, principalmente de uma maneira qualitativa. Os resultados mostraram que esta teoria também deve ser aperfeiçoada no caso de sistemas com forte não-idealidade termodinâmica ou com polímeros de natureza química mista (vítrea e amorfa).

CAPÍTULO IV

PREDIÇÃO DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

IV.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentada a metodologia desenvolvida neste trabalho de tese para a predição das variáveis de processo relacionadas à pervaporação. Inicialmente, será feita uma revisão bibliográfica enfocando os principais modelos e metodologias citadas na literatura para o processo de pervaporação e, em seguida, será apresentada a metodologia adotada, seus princípios e limitações.

Na segunda parte deste capítulo, a metodologia desenvolvida será validada pela aplicação a vários casos estudos relacionados à minimização de poluentes e, quando possível, será feita a comparação dos resultados obtidos com os escassos dados experimentais apresentados na literatura para este tipo de processo.

IV.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

IV.2.1 PRINCÍPIOS DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

A pervaporação é um processo de separação que utiliza uma membrana como principal agente responsável pela separação. A pervaporação atualmente está sendo aplicada em três áreas fundamentais: (i) desidratação de solventes orgânicos (por exemplo, álcoois, ésteres, éteres e ácidos), (ii) remoção de compostos orgânicos diluídos em águas residuárias (remoção de compostos orgânicos voláteis e recuperação de aroma, por

exemplo) e (iii) separação de misturas de compostos orgânicos. A área de desidratação de solventes é a que está mais desenvolvida atualmente (HUANG e SHAO, 2007). A área de separação de compostos orgânicos é a área de aplicação prática mais promissora para a pervaporação sendo que muitos sistemas de ordem industrial estão nesta categoria como aqueles formados por compostos polares / não-polares (metanol / MTBE, por exemplo), aromáticos / alifáticos (benzeno / n-hexano, por exemplo) e aromático / alicíclico (benzeno / ciclohexano, por exemplo).

Quando uma membrana está inchada com os componentes da alimentação, as interações entre as cadeias do polímero diminuem e a matrix polimérica tem seu volume livre aumentado. Este fato diretamente leva a um aumento nos coeficientes de difusão das espécies que estão permeando no polímero, devido ao maior volume disponibilizado para o movimento. Quando uma membrana está inchada ou “plastificada” por mais de um dos componentes, o coeficiente de difusão dos componentes da alimentação aumenta. A teoria do volume livre desenvolvida por VRENTAS e DUDA (1977a, 1977b) oferece uma base adequada para a modelagem do transporte de massa em membranas “plastificadas” (HUANG e SHAO, 2007).

Conforme HUANG (1991), podem ser citadas duas razões pelas quais misturas binárias líquidas, por exemplo, podem ser separadas através de uma membrana: (1) as membranas separam uma mistura binária devido à diferença de tamanho molecular entre seus componentes. As membranas que possuem este comportamento somente apresentaram uma seletividade aceitável quando estiveram separando uma mistura de componentes de tamanhos bem diferentes uns dos outros e (2) as membranas são capazes de separar os componentes devido à interação preferencial de um dos componentes da mistura com a membrana, originando um fluxo difusivo dentro da membrana; este é o caso das membranas de troca iônica e membranas hidrofílicas. Não se conhece, ainda, a maneira exata de como esta interação afeta a seletividade e a permeabilidade dentro da membrana; vários modelos e explicações têm surgido e sido publicadas, mas a grande maioria somente é aplicável para os sistemas polímero / mistura líquida empregados na derivação ou no ajuste de seus parâmetros. Nos parágrafos seguintes, será apresentada uma breve revisão da

literatura com os principais modelos empregados para a descrição do processo de pervaporação, seus fundamentos e validade.

Os princípios que envolvem a separação na pervaporação são governados pela natureza química das macromoléculas que compõem a membrana, as propriedades físico-químicas das misturas a serem separadas e as interações entre as próprias moléculas do permeado e entre as mesmas e as moléculas da membrana.

WIJMANS e BAKER (1995), FENG e HUANG (1997) apresentaram uma revisão detalhada dos principais modelos desenvolvidos para o processo de pervaporação. WIJMANS e BAKER (1995), a partir do modelo de solução-difusão e considerando que o fluxo ao longo da membrana é proporcional ao gradiente de potencial químico, desenvolveram as equações fenomenológicas de transporte de massa para os processos de diálise, osmose inversa, permeação gasosa e pervaporação. FENG e HUANG (1997) apresentaram os principais modelos disponíveis na literatura para a pervaporação e alguns tópicos relacionados à seleção do material da membrana, polarização de concentração na camada limite, aumento da pressão em membranas de fibra oca, membranas compostas e assimétricas e a energia de ativação necessária para a permeação.

O transporte na pervaporação é, usualmente, descrito como um processo formado por três etapas: solução – difusão – evaporação. A separação é baseada em difusão e solubilização seletivas da(s) espécie(s) de interesse em relação às outras espécies (devido, principalmente, às interações físico-químicas entre o material da membrana e as moléculas da fase alimentação), diferente do que ocorre na destilação, quando o princípio de separação é a diferença de volatilidade relativa entre as diferentes espécies. A pervaporação é considerada como uma etapa complementar à destilação, principalmente quando misturas com pontos de ebulição próximos ou com azeótropos estão sendo separadas. Diferente da osmose inversa, o transporte na pervaporação não é limitado pela pressão osmótica, pois a força motriz para a transferência de massa através da membrana é proporcionada pela redução do potencial químico da corrente de permeado no lado produto e, por conseguinte, a pressão da alimentação não é um fator crítico. Por exemplo, a pervaporação pode ser

usada para concentrar uma solução de etanol de 85 até valores superiores a 99% (em massa) enquanto que, caso a concentração fosse feita via osmose inversa, uma pressão operacional extremamente alta seria necessária para se ultrapassar a pressão osmótica. Para uma dada membrana e uma certa mistura líquida, o fluxo de permeado (produto) e o fator de separação obtidos via pervaporação são maiores do que os obtidos via osmose inversa (TANIMURA *et al.*, 1990).

Similarmente ao ocorrido na osmose inversa, o líquido em contato com a membrana tende a se dissolver na mesma e causar o inchamento da membrana. O inchamento tende a alterar as propriedades da membrana, levando ao aumento da permeabilidade e à redução da seletividade. No lado do permeado da membrana, a pressão parcial de vapor de um componente influencia a taxa de permeação significativamente. Portanto, a pressão de vapor do permeado deverá ser mantida tão baixa quanto possível para se maximizar a força motriz da permeação.

RAUTENBACH e ALBRECHT (1985) desenvolveram equações de transporte para o processo de pervaporação tendo como base o modelo solução-difusão e compararam as equações desenvolvidas com as similares da osmose inversa. As equações foram validadas com dados experimentais do sistema benzeno / ciclohexano usando membranas de poli(etileno). Foi constatado que a pervaporação possui um potencial de separação maior do que a osmose inversa, devido às imperfeições da membrana utilizadas nesta última.

KATAOKA *et al.* (1991) desenvolveram, a partir do modelo de solução-difusão, equações gerais de permeação para os processos de pervaporação, permeação de vapor e osmose inversa, assumindo duas hipóteses principais para o gradiente de pressão dentro da membrana: constante e variando linearmente ao longo da espessura da membrana. A partir de dados experimentais prévios do parâmetro de transporte de uma dada membrana, as variáveis de processo de pervaporação, permeação de vapor e osmose podem ser determinadas. Os autores fizeram uma avaliação comparativa do efeito da pressão da alimentação sobre a seletividade e fluxo no sistema etanol – água para os processos de

osmose inversa e pervaporação. Os fluxos e seletividade nos processos com osmose inversa foram menores com relação aos obtidos com o processo de pervaporação.

GONZALEZ e URIBE (2001) apresentaram uma modelagem do processo de pervaporação de uma mistura envolvendo metanol – MTBE. Empregando uma membrana comercial com alta seletividade com relação à permeação do metanol, as influências de variáveis operacionais como a composição da alimentação (faixa de 1 a 20 % em massa de metanol), temperatura de alimentação entre 30 e 50°C e pressão do permeado entre 1 a 20 mmHg sobre os fluxos dos produtos obtidos foram analisados experimentalmente. Um modelo matemático baseado na Lei de Fick generalizada e na etapa de transporte ao longo da membrana como etapa determinante do processo foi desenvolvido para descrever o fluxo dos produtos gerados pela pervaporação. A predição do fluxo de metanol necessitou de um coeficiente de difusão dependente da concentração, ao passo que na predição do fluxo de MTBE foi empregado um coeficiente de difusão independente da concentração. A influência da temperatura sobre os fluxos parciais foi estudada considerando-se uma dependência tipo Arrhenius, sendo que os valores das energias de ativação foram obtidos experimentalmente.

Os modelos utilizados para o processo de pervaporação estão baseados em um mecanismo constituído por três etapas para descrever a transferência de massa através de uma membrana densa. A espécie a ser separada inicialmente é sorvida no interior da membrana, depois tem-se a difusão através da membrana e, posteriormente, tem-se a dessorção no lado produto (SFERRAZZA *et al.*, 1988). No caso de membranas compostas, a subcamada porosa suportando a camada ativa densa no lado produto pode exercer um efeito adicional sobre os fluxos e sobre o potencial de separação. Adicionalmente, o fenômeno da polarização de concentração no lado da alimentação da camada ativa pode influenciar os fluxos e as características de separação sob condições especiais (HEINTZ e STEPHAN, 1994b).

MEULEMAN *et al.* (1999) recomendam que o mecanismo de transporte na pervaporação deveria ser descrito por cinco etapas consecutivas: (1) transferência de um

componente do seio (*bulk*) da alimentação para a superfície da membrana, (2) a partição do componente entre o líquido da alimentação e a membrana, (3) o transporte do componente através da membrana, (4) a dessorção do componente como vapor no lado produto da membrana e (5) a transferência do componente da superfície da membrana para o seio do lado permeado.

No desenvolvimento da metodologia de predição adotada para o processo de pervaporação, foram consideradas as seguintes premissas básicas:

(1) A metodologia de predição descreve o fluxo dos componentes da alimentação na membrana como uma difusão unidimensional em regime permanente. A taxa de permeação é independente do tempo e não ocorre acúmulo de componentes ao longo da membrana. A membrana não sofre alterações estruturais durante o processo de pervaporação e ao longo do tempo;

(2) a aplicação da metodologia de predição está restrita às membranas homogêneas onde o transporte ocorre por difusão e não por convecção;

(3) o transporte através da membrana é a etapa que determina a velocidade do processo de separação. Esta hipótese implica que os processos de superfície como a sorção na interface membrana – alimentação e dessorção na interface membrana – vapor permeado são etapas rápidas em comparação com os processos difusionais que ocorrem ao longo da membrana. Por conseguinte, as resistências à transferência de massa na alimentação e no permeado são desprezadas;

(4) as interfaces da membrana estão em equilíbrio com as respectivas fases alimentação e permeado. Esta hipótese significa que os potenciais químicos do *i*-ésimo componente nas fases alimentação e permeado são iguais aos respectivos potenciais químicos do *i*-ésimo componente dentro da membrana, existindo um gradiente contínuo de potencial químico de um lado para o outro da membrana;

(5) o potencial químico ou a atividade de cada componente na membrana polimérica foi descrita através do modelo UNIQUAC ou metodologia UNIFAC conforme desenvolvimento feito por OISHI (1978).

A transferência de massa através da membrana pode ser descrita de muitas maneiras. As principais abordagens empregam as equações da Lei de Fick (clássica e termodinâmica), termodinâmica de processos irreversíveis e equações de Maxwell-Stefan. A Lei de Fick clássica é uma simplificação da Lei de Fick termodinâmica, sendo empregada para sistemas binários com idealidade termodinâmica.

A lei de Fick termodinâmica é uma abordagem mais rigorosa que considera os fluxos das espécies da alimentação proporcionais ao gradiente dos respectivos potenciais químicos ao longo da membrana em contraste com a abordagem tradicional que considera a proporcionalização com os gradientes de concentração. O potencial químico está relacionado à atividade, e esta pode ser determinada através de um modelo termodinâmico adequado ao sistema polímero – espécies da alimentação.

A termodinâmica de processos irreversíveis possibilita uma compreensão qualitativa da transferência de massa durante os processo de separação via membranas. Um dos pontos fortes desta abordagem é a clareza com que se pode tratar o fenômeno do acoplamento das forças motrizes e fluxos das espécies da alimentação. Todavia, esta abordagem necessita de muitos dados experimentais para sua implementação, carecendo de muitas relações empíricas para sua implementação (JONQUIERES *et al.*, 1996).

A modelagem via Maxwell-Stefan considera que todas as forças motrizes que estão agindo sobre um componente que está se movendo em um meio estão balanceadas pelo atrito com o meio. Se vários componentes estão se movendo ao mesmo tempo num mesmo meio, então, de acordo com esta metodologia, tem-se uma força de atrito atuando entre os componentes individuais durante o processo. O uso desta abordagem para a descrição da

transferência de massa em uma membrana durante a pervaporação não é muito comum (KARLSSON e TRAGARDH, 1993) e tem sido mais frequentemente empregada para os processos de difusão multicomponente na fase gasosa. Alguns autores defendem a aplicação desta metodologia para sistemas líquidos como KRISHNA e WESSENLIGH (1997) e HEINTZ e STEPHAN (1994b); segundo eles, esta abordagem possui a capacidade de descrever de uma maneira conveniente a transferência de massa numa membrana levando-se em conta a ocorrência de não-idealidades termodinâmicas e campos de força externos no meio. Contudo, a natureza complexa de suas equações não tem estimulado sua vasta aplicação a processos de separação via membranas, preferindo os pesquisadores o uso de expressões mais simplificadas, como as da Lei de Fick (PEPPAS *et al.*, 1983).

As equações de Maxwell-Stefan podem ser integradas de uma maneira exata somente em casos especiais (chamados ideais), como na pervaporação de uma única espécie (água, por exemplo) através de uma membrana de espessura pré-determinada (NOBLE e STERN, 1995; SCHAETZEL *et al.*, 2001).

A lei de Fick clássica permanece como a metodologia mais empregada para a descrição dos fenômenos de transferência de massa, embora relativamente poucos sistemas obedecem exatamente às idealidades requeridas para sua implementação. As forças motrizes na Lei de Fick são os gradientes de concentração e sua premissa mais importante é a idealidade termodinâmica ou a constância dos coeficientes de atividade ao longo da membrana (GONZÁLEZ e URIBE, 2001). Esta premissa, geralmente, é obedecida apenas para sistemas apolares não sendo rigorosamente aplicada a sistemas com fortes interações tais como ligações de hidrogênio (JONQUIERES *et al.*, 1996). O coeficiente de difusão depende, usualmente, da concentração das espécies que estão permeando dentro da membrana, sendo que expressões que descrevem a variação dos coeficientes de difusão ao longo da membrana são, então, requeridos para uma completa caracterização do fenômeno de transferência de massa. Uma das expressões mais empregadas é o modelo de Long, citado por KARLSSON *et al.* (1993):

$$D_i = D_{i,o} \exp(\tau_{plas} \varphi_i) \quad (IV.1)$$

Empregando-se a expressão acima é possível descrever o transporte difusivo de um componente através de uma membrana homogênea. A modelagem de misturas multicomponentes é mais complexa, pois os componentes que estão permeando interagem não somente com a membrana mas também uns com os outros (fenômeno conhecido como acoplamento de fluxos).

O acoplamento de fluxos pode ser dividido em duas partes, uma parte termodinâmica e uma parte cinética. A parte termodinâmica (a mudança na concentração de um componente na membrana devido à presença de outro componente) é causada por interações mútuas entre os vários componentes da alimentação na membrana como também pelas interações entre os componentes da alimentação e o material da membrana. O acoplamento cinético é devido à dependência da variação do coeficiente de difusão com a concentração dos componentes no material da membrana, principalmente em polímeros vítreos, onde a movimentação das cadeias segmentais devido à temperatura é muito menor (em comparação com o movimento dos outros tipos de polímeros), e, quando espécies de baixas massas molares estão dissolvidas em tais polímeros, a mobilidade destas cadeias aumenta. No caso de uma mistura binária, ambas as partes exercem uma ação “plastificante” sobre os movimentos das cadeias segmentais e, por conseguinte, a mobilidade das espécies da alimentação será melhorada por esta ação “plastificante” combinada.

O acoplamento de fluxo cinético, geralmente, é levado em conta através de uma relação empírica linear (GREENLAW *et al.*, 1977) empregada quando a variação das difusividades dentro do material não são importantes. Outra expressão bastante empregada é o modelo de seis coeficientes de BRUN *et al.* (1985) que permite uma modelagem bastante precisa dos processos de pervaporação envolvendo até três componentes com

desvios significativos da idealidade. A Lei de Fick termodinâmica leva em conta os desvios termodinâmicos da idealidade.

DOONG *et al.* (1995) desenvolveram uma metodologia de predição do processo de pervaporação baseado na aplicação do modelo de solução-difusão para a permeação de uma mistura multicomponente penetrante em uma membrana. A metodologia desenvolvida necessita de dados experimentais de sorção dos componentes individuais da alimentação na membrana para que os parâmetros de solubilidade e difusividade sejam preditos e, posteriormente, empregados na metodologia de predição das variáveis de processo da pervaporação. A metodologia foi aplicada para a pervaporação de uma mistura de tolueno, para-xileno e 1,3,5 – trimetil – benzeno em uma membrana de poli (etileno). A influência da temperatura sobre o fluxo e seletividade dos produtos foi estudada.

SCHAETZEL *et al.* (2004) apresentaram um modelo simplificado para o processo de pervaporação baseado na fração volumétrica do solvente sorvido na membrana. O modelo está baseado na hipótese de que o coeficiente de difusão das espécies na membrana é o produto da difusividade limite e uma função analítica que depende unicamente da fração volumétrica total de todas as espécies sorvidas na membrana. As equações desenvolvidas para sistemas binários foram ajustadas com dados experimentais de misturas etanol – água sorvidas em uma membrana feita à base de PVA (poli (vinil) álcool). A partir deste ajuste feito com dados experimentais, os parâmetros do modelo foram empregados para a predição das variáveis da pervaporação em outras condições de processo e para outras membranas, parcialmente seletivas para o etanol.

IV.2.2 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS EMPREGADAS EM PERVAPORAÇÃO

Similarmente ao fator volatilidade relativa de amplo uso no processo de destilação, no processo de separação por pervaporação tem-se também alguns parâmetros que servem de medida do grau de dificuldade de separação entre dois componentes presentes na alimentação. Estes parâmetros, para uma mistura líquida binária $i - j$, são o fluxo do

permeado (J), geralmente expresso em $\text{kg} / (\text{h m}^2 \text{ de área de membrana})$ e a seletividade da membrana, que pode ser expressa por duas razões adimensionais (α e β) definidas abaixo (HUANG,1991):

$$\alpha = \frac{\frac{w'_i}{w'_j}}{\frac{w_i}{w_j}} = \frac{w'_i(1-w_i)}{w_i(1-w'_i)} \quad (\text{IV.2})$$

$$\beta = \frac{w'_i}{w_i} \quad (\text{IV.3})$$

sendo que w'_i é a fração mássica do componente i (geralmente escolhido como o componente mais rápido) no permeado e w_i é a fração mássica do componente i na alimentação. Para diferenciar α de β , a Comissão de Nomenclatura da Sociedade Européia de Ciência de Tecnologia de Membrana recomendou o emprego dos termos fator de separação para α e fator de enriquecimento para β (HUANG,1991). Os dois parâmetros podem ser relacionados um ao outro por meio da relação abaixo:

$$\beta = \frac{\alpha}{1+(\alpha-1)w_i} \quad (\text{IV.4})$$

O parâmetro α também é conhecido como seletividade da membrana de pervaporação (NOBLE e STERN, 1995).

O fator de separação ($\alpha_{i,j}$) para uma mistura binária $i - j$ separada por um processo de pervaporação está definido como (ALVAREZ,2005):

$$\alpha_{i,j} = \frac{J_i w_j}{J_j w_i} \quad (\text{IV.5})$$

sendo que w_i e w_j são as frações mássicas dos componentes i e j da alimentação e J_i e J_j os respectivos fluxos mássicos dos componentes i e j no permeado, respectivamente.

IV.2.3 PERVAPORAÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA ÁGUA – APLICAÇÃO PARA MINIMIZAÇÃO DE POLUENTES

O fundamento do processo de separação via membranas conhecido como pervaporação quando aplicado a misturas de componentes na fase líquida está nas diferenças de permeabilidade das membranas frente aos diferentes componentes da alimentação como também nas diferenças entre as pressões de vapor dos mesmos componentes entre si. A permeabilidade da membrana é uma função da solubilidade e da difusividade do permeado na membrana sobre as condições de inchamento não-isotrópico como ocorre na grande maioria dos processos de pervaporação. A pressão de vapor reflete o estado físico dos componentes líquidos na alimentação.

Em contraste com a destilação, a pervaporação pode ser direcionada para a separação do componente mais volátil ou menos volátil presente na alimentação. No caso da separação de compostos orgânicos da água, a pervaporação também pode ser direcionada para favorecer a passagem da água (desidratação) ou os componentes orgânicos. Em ambos os casos, a direção da separação é governada pelas interações líquido-polímero e pela seletividade, ou seja, pela escolha do material da membrana.

Devido a esta capacidade ambígua, a pervaporação pode ser aplicada na remoção seletiva de resíduos de poluentes da misturas líquidas ou na concentração do permeado e/ou

retentado. Os principais tipos de poluentes são os álcoois e ácidos, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados.

Dependendo do polímero empregado na fabricação da membrana, a pervaporação de soluções aquosa-orgânicas pode ser direcionada para uma remoção seletiva de água (desidratação) ou remoção seletiva e enriquecimento concomitante do componente orgânico. De uma maneira simplificada, todos os polímeros podem ser classificados em duas classes: (1) polímeros vítreos e (2) elastômeros. Os polímeros que apresentam a temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente (a saber, 25°C) são conhecidos como elastômeros. Os polímeros que apresentam a temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente são classificados como polímeros vítreos. Por sua vez, os polímeros vítreos podem ser classificados em cristalinos, semicristalinos e amorfos; no caso particular da pervaporação, os cristais agem como ligações físicas dentro da estrutura do polímero reduzindo consideravelmente o grau de inchamento e o fluxo dos produtos ao longo da membrana em comparação com os polímeros amorfos.

Os polímeros vítreos (amorfos) preferencialmente permeiam água, a menor das moléculas presentes em uma alimentação líquida. Neste caso, a isoterma de sorção é do tipo Flory-Huggins.

Os polímeros tipo elastômeros, por outro lado, interagem preferencialmente com os compostos orgânicos presentes na alimentação e, neste caso, a isoterma de sorção é do tipo Henry, ou seja, linear, sendo bem descrita por um modelo tipo volume livre.

Portanto, a separação de compostos orgânicos da água por pervaporação exige membranas fabricadas a partir de polímeros tipo elastômeros. Alguns dos polímeros mais empregados para a fabricação deste tipo de polímeros são o poli (dimetil siloxano), conhecido também como PDMS e os copolímeros de estireno. Outros materiais que merecem atenção são as membranas fabricadas a partir de poli (uretanos) elastoméricos.

Na Tabela (IV.1) são mostrados os fatores de separação para uma série de processos de pervaporação realizados em PDMS e poli (etileno) de baixa densidade, este último também conhecido pela sigla LDPE.

Tabela IV.1: Medida do fator de separação obtido por pervaporação em membranas fabricadas a partir de PDMS e LDPE a partir de espectrometria de massa (HUANG, 1991).

Componente orgânico	Fator de separação	
	PDMS	LDPE
Ácido acético	3	-
Etanol	7	< 1
Acetaldeído	48	-
Acetona	50	6
Piridina	70	18
n-hexano	1300	9000
Etil éter	1600	450
Acetato de n-butila	2300	1000
Clorofórmio	6800	1300
Ciclohexano	9000	15000
Tolueno	10000	14000
Benzeno	11000	3800
Estireno	13000	7300

PDMS: espessura da membrana: 100 µm; fluxo de água através da membrana: 27 g/(m²h).

LDPE: espessura da membrana: 25 µm; fluxo de água através da membrana: 0,7 g/(m²h).

Através dos dados da Tabela (IV.1) é ilustrada bem a influência das interações solvente – polímero e do tipo de polímero no grau de separação obtido a partir do processo de pervaporação. Por exemplo, quando analisamos a concentração do componente orgânico

obtida através de uma membrana de poli (dimetil siloxano) (PDMS), notamos que os solventes aromáticos possuem maior interação com o material da membrana do que os solventes saturados e solventes pertencentes às classes polares (álcool, éter, cetona) e, daí, o grau de separação obtido para estes solventes é bem superior ao grau das outras classes; outra maneira de interpretar os resultados seria que, como as membranas são tipicamente apolares (tanto o PDMS como o LDPE), elas possuem maiores afinidades pelos solventes apolares (hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos aromáticos), daí os fatores de separação destes solventes serem bem superiores às dos demais solventes. Por sua vez, a influência do fator tipo de polímero também é visível, pois as concentrações das espécies químicas em uma membrana são diferentes das concentrações das mesmas espécies químicas em outra membrana. Em suma, quando se deseja separar uma mistura de componentes orgânicos, deve-se selecionar o tipo de membrana específico para o objetivo da separação, não existindo uma membrana “universal” capaz de separar todos os componentes de uma determinada classe.

Além das membranas elastômeras convencionais, merece destaque a membrana PEBA (poli (éter amida)) na aplicação para a separação de misturas fenol – água pelo processo de pervaporação. Esta membrana permite a passagem do fenol enquanto apresenta uma baixa permeabilidade à água. Na Tabela (IV.2) são apresentados alguns dados experimentais disponíveis na literatura de fator de enriquecimento, concentração do permeado e fluxo do componente orgânico para uma série de componentes orgânicos; foi considerada uma membrana de 46 μm , 50°C e pressão do permeado em 2 mbar (HUANG, 1991).

Tabela IV.2: Dados experimentais de pervaporação de misturas de aromáticos diluídos em água. Alimentação: 100 ppm. Os dados foram retirados de HUANG (1991).

Componente	Pressão de vapor (mbar) a 50°C	Solub.em água 20°C (mmol / l)	Resultados da pervaporação		
			Conc.permeado (%massa)	Fator separação	Fluxo orgânico (g/(m ² h))
Fenol	3,0	892,0	0,75	76	1,3
2-metil fenol	2,5	231,0	1,50	152	2,8
Tolueno	128,0	0,5	0,55	276	-
Nitrobenzeno	2,0	15,4	2,95	304	5,6
Timol	0,5	5,3	3,80	395	8,4
Estireno	35,0	2,9	6,90	741	5,1

Analisando os dados da tabela (IV.2), pode-se notar que a membrana em estudo possui maior afinidade com os componentes apolares, particularmente os componentes aromáticos e hidrocarbonetos saturados. Mesmo assim, em relação ao fenol e 2-metil fenol, existe um enriquecimento (ou concentração) da alimentação, porém, em uma escala menor que os hidrocarbonetos apolares. Pode-se afirmar que a membrana possui uma seletividade preferencial ao componente orgânico e em menor proporção à água, permitindo um fluxo maior de solventes orgânicos apolares e polares (em menor escala) do que o respectivo fluxo do solvente aquoso.

IV.2.4 CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DO SISTEMA ÁGUA-FENOL – APLICAÇÃO EM PERVAPORAÇÃO

BRUSSET e GAYNES (1953) publicaram os dados experimentais para o sistema água/fenol (vide figura IV.1). Os autores comentaram que os dados experimentais publicados estão em boa concordância com os dados publicados na literatura. Pode ser observado a presença de um azeótropo para o sistema binário água/fenol na frações molares de 0,0161 e 0,9839 para o fenol e água, respectivamente (à pressão atmosférica). Os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL representam bem os dados experimentais.

Nas tabelas (IV.3) e (IV.4) são apresentadas as propriedades físicas do sistema água-fenol e as características do ponto de azeótropo observado.

Tabela IV.3: Propriedades físicas do sistema água-fenol calculadas por ASPEN DISTILL.

Componentes	Massa Molar (g/gmol)	Ponto Normal Ebulição (°C)	Densidade Líquido Padrão (kg/m ³)
Fenol	94,11	181,85	1056,0
Água	18,02	100,00	998,0

Tabela IV.4: Características do ponto de azeotropia do sistema água-fenol à pressão atmosférica. Para a fase líquida, foi empregada o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Par (1)/(2)	Tipo	Fração molar (1)	Fração molar (2)	Temperatura (°C)
Água / fenol	Homogêneo	0,0161	0,9839	99,95

Na Figura (IV.1) estão ilustrados os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema água-fenol à pressão atmosférica.

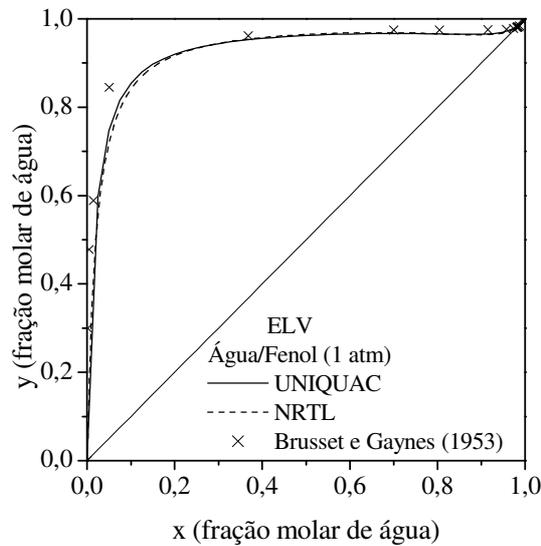


Figura IV.1 Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema água-fenol à pressão atmosférica. Os dados teóricos foram preditos via modelos termodinâmicos UNIQUAC (—) e NRTL (---).

Na parte final deste capítulo serão apresentados os resultados da simulação do processo de pervaporação aplicado ao sistema binário água – fenol. A membrana utilizada foi a PDMS.

IV.3 METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A PREDIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DA PERVAPORAÇÃO

A metodologia desenvolvida para a predição das variáveis do processo de pervaporação está baseada no emprego das variáveis de sorção dos componentes da alimentação na membrana, calculada conforme as equações do Capítulo II (equações II.3, II.4 e II.9) e os coeficientes de difusão calculados conforme a teoria do Volume Livre de VRENTAS e DUDA (1977a), item exposto no Capítulo III. O algoritmo base desta metodologia está disposto na Figura IV.2.

Conforme a metodologia aplicada, as variáveis do processo de pervaporação foram previstas sem levar em conta a necessidade de dados experimentais de pervaporação de qualquer espécie. Os fluxos molares do permeado foram obtidos a partir da relação abaixo, considerando-se as hipóteses do desacoplamento de fluxos e da nulidade da composição do permeado (na fase líquida, devido à aplicação do vácuo):

$$J_i = \frac{\overline{\rho D_{im}}}{PM_i \delta} (w'_{iF} - w'_{iP}) \quad (IV.6)$$

A hipótese do desacoplamento de fluxos está baseada no fato de que o atrito entre os componentes da alimentação é muito menor do que o atrito entre estes componentes e o material polimérico da membrana. O coeficiente de difusão médio foi ajustado para o caso multicomponente através da relação da Vignes, conforme proposto por CUNHA *et al.* (2002):

$$\overline{D_{im}} = \frac{1}{V_i^{0.433}} \prod_{k=1}^n (D_{km} V_k^{0.433})^{w'_{iF}} \quad (IV.7)$$

Posteriormente, a composição da corrente do permeado foi obtida a partir da relação entre os fluxos obtidos na equação (IV.6):

$$w'_{1P} = \frac{J_1}{J_1 + J_2} \quad (IV.8)$$

$$w'_{2P} = 1 - w'_{1P}$$

A composição do retentado (conhecido também como rejeito) pode ser obtida através de um balanço de massa simples, desde que as composições da alimentação e do permeado sejam conhecidas.

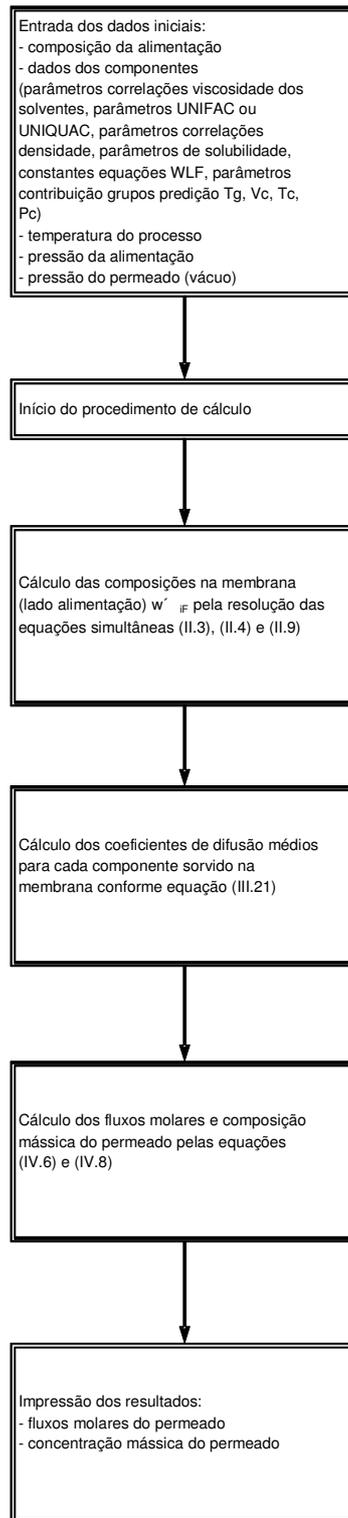


Figura IV.2 Algoritmo empregado na predição das variáveis de processo da pervaporação.

IV.4 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA CASOS ESTUDOS

A metodologia desenvolvida para a predição das variáveis do processo de pervaporação foi aplicada para dois sistemas.

O primeiro sistema envolve a pervaporação de uma mistura de benzeno e ciclohexano em poli (uretano) (espessura média 0,24 μm); para este sistema, o equilíbrio termodinâmico foi previsto segundo o modelo UNIQUAC, com parâmetros disponíveis na literatura (HEINTZ e STEPHAN, 1994a). Os resultados estão dispostos nas Figuras (IV.3) e (IV.4) para este sistema.

O segundo sistema envolve a pervaporação de uma mistura de metanol e água em poli (vinil álcool) (espessura média: 0,24 μm); para este sistema, o equilíbrio termodinâmico foi previsto segundo o modelo UNIQUAC, com parâmetros também disponíveis na literatura (HEINTZ e STEPHAN, 1994a). Os resultados estão dispostos nas Figuras (IV.5) e (IV.6) para este sistema. No caso da água, o cálculo do fator termodinâmico empregado na expressão do coeficiente de difusão foi feito a partir do modelo UNIQUAC; ficou constatado que a correção do coeficiente de difusão conforme o modelo de Flory-Huggins (vide equação III.8) não é aplicável para a água dispersa em poli (vinil álcool). O valor do parâmetro de solubilidade da água ($23,4 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$) é bem distinto dos valores dos parâmetros de solubilidade dos outros componentes do sistema (metanol e poli (vinil álcool), 14,5 e 12,6 $\text{(cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$); com isto, a estimativa do parâmetro de interação solvente – polímero via equação (III.14) levou a resultados irreais, que influenciou negativamente a precisão da estimativa do coeficiente de difusão da água neste solvente (via equação III.8); deve ser salientado que o termo da equação (III.8) que inclui o parâmetro de interação solvente – polímero corresponde ao fator termodinâmico usado para a correção do coeficiente de difusão em sistemas não-ideais. Portanto, neste caso, foi empregado o modelo UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade e, posteriormente, do fator termodinâmico usado para a correção do coeficiente de difusão.

Analisando-se os resultados obtidos para o primeiro sistema, pode-se constatar que a membrana estudada apresentou uma sorção preferencial por compostos aromáticos, fato este comprovado pelos fluxos relativamente elevados de aromáticos (no caso o benzeno) frente aos respectivos fluxos de ciclohexano nos dois sistemas.

Para este sistema estudado, pela sorção preferencial dos compostos aromáticos, a hipótese de desacoplamento de fluxos (ou seja, o atrito entre os compostos que estão permeando foi considerado muito menor do que o atrito entre estes compostos e o poli (uretano)) descreveu adequadamente o processo.

Devido à ausência de dados experimentais envolvendo as membranas em estudo, para os sistemas estudados não foi feita a comparação dos resultados gerados pela metodologia de predição com os mesmos.

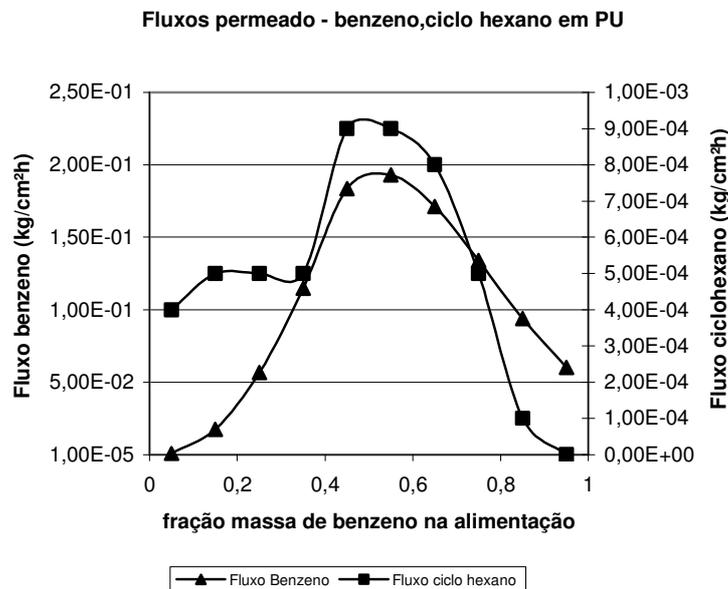


Figura IV.3: Perfis de fluxo de permeado obtidos para o sistema benzeno, ciclohexano – poli (uretano) à temperatura de 303 K.

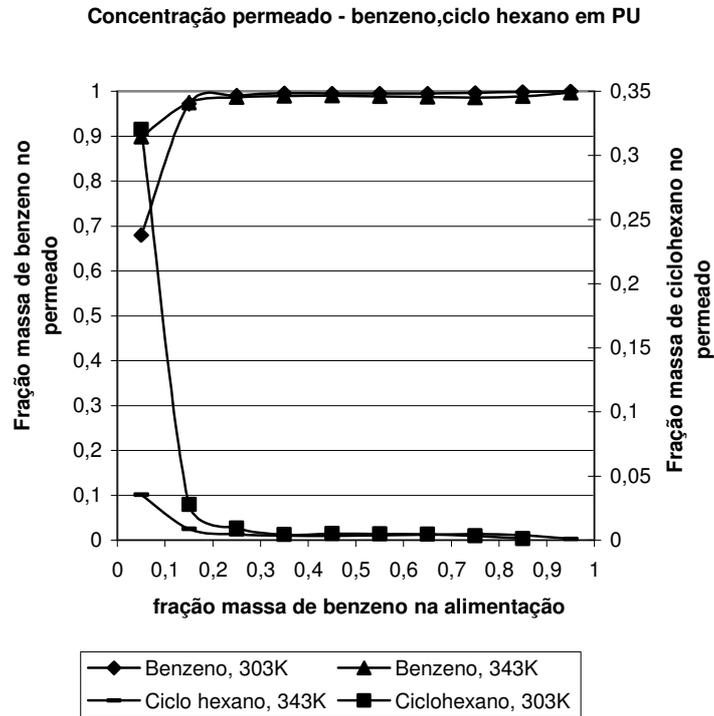


Figura IV.4: Perfis de composição (fração peso) de permeado obtidos para o sistema benzeno, ciclohexano – poli (uretano) às temperaturas de 303 e 343K.

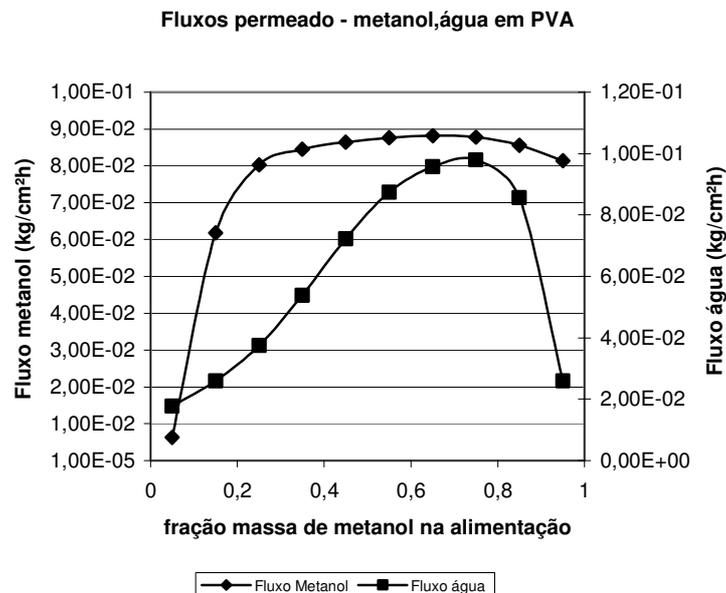


Figura IV.5: Perfis de fluxo de permeado obtidos para o sistema metanol, água – poli (vinil álcool) à temperatura de 333 K.

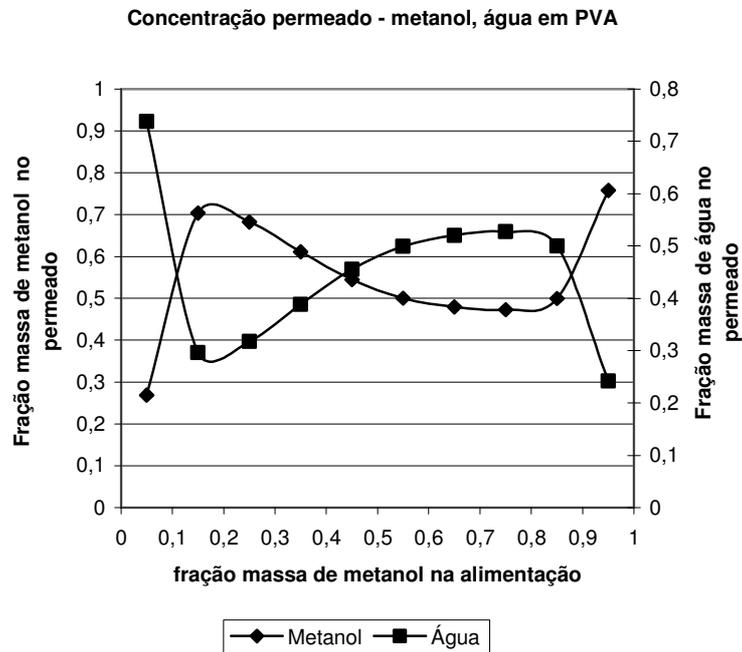


Figura IV.6: Perfis de composição (fração peso) de permeado obtidos para o sistema metanol, água – poli (vinil álcool) à temperatura de 333 K.

Analisando-se os resultados obtidos para o segundo sistema, pode-se constatar que a membrana estudada não apresentou uma sorção preferencial por nenhum dos componentes, fato este comprovado pelas composições aproximadamente próximas dos componentes do permeado.

IV.5 ESTUDO DO USO DA PERVAPORAÇÃO PARA A SEPARAÇÃO DA MISTURA BINÁRIA ÁGUA – FENOL

O estudo da separação da mistura água – fenol foi realizado através do uso do software PERVAP (ALVAREZ, 2005). Foi utilizada a membrana hidrofóbica de poli

(dimetil siloxano) (PDMS) para a separação desta mistura binária através da pervaporação. Esta membrana foi escolhida devido ao fato da literatura disponibilizar os dados experimentais de pervaporação envolvendo a mistura água-fenol viabilizando a aplicação do software. Outro fato é o relativo conhecimento que se tem atualmente desta membrana, principalmente o conhecimento da fórmula estrutural do polímero, o que permite a aplicação da teoria do volume livre (conforme capítulo III deste trabalho de tese) para a predição do coeficiente de difusão da água e do fenol na referida membrana.

É realizada a simulação por meio do software PERVAP do processo de pervaporação de misturas binárias com base no modelo solução-difusão desenvolvido por KATAOKA *et al.* (1991) e BRUN *et al.* (1985). O coeficiente de difusão é previsto pela teoria do volume livre de VRENTAS e DUDA (1977). Os dados experimentais de pervaporação utilizados na entrada da simulação são empregados para a estimativa dos coeficientes de atividade das espécies da alimentação na membrana, conforme ALVAREZ (2005). Este fato foi necessário devido à falta de dados de parâmetros de interação do modelo UNIQUAC envolvendo os pares água-PDMS e fenol-PDMS na literatura à temperatura de operação. A falta de parâmetros de grupo publicados na literatura envolvendo os grupos presentes nas moléculas da água e do fenol e os da molécula estrutural do PDMS também foi uma dificuldade encontrada (o trabalho de WIBAWA *et al.* (2002) apresentou uma revisão recente dos parâmetros de interação de grupos de UNIFAC para os sistemas solvente – polímeros e não publicou os dados envolvendo o fenol e outros componentes orgânicos de interesse).

Os dados experimentais de pervaporação da mistura água-fenol em PDMS foram retirados de KUJAWSKI *et al.* (2004). Os parâmetros do volume livre para o fenol foram estimados a partir de dados de variação de viscosidade do componente puro com a temperatura, conforme o item III.2.2.3 deste trabalho de tese. Os dados de processo considerados para a pervaporação foram:

- espessura média da membrana (μm): 8,0
- pressão do lado da alimentação (kPa): 101,325

- temperatura de operação (K): 333,2
- pressão do lado do permeado (kPa): 0,1

Na Tabela (IV.5) são apresentados os valores dos coeficientes de atividade da água e do fenol na membrana de PDMS estimados a partir dos dados de sorção através do software PERVAP. Os coeficientes de difusão foram calculados conforme a teoria do volume livre explanada no Capítulo III, sendo que os respectivos parâmetros foram obtidos de HONG (1995) (para a água e o polímero PDMS). No caso do fenol, os parâmetros do volume livre foram obtidos a partir de dados de viscosidade fornecidos por uma correlação experimental de PERRY e GREEN (1997). A Tabela (IV.6) apresenta os parâmetros do volume livre empregados pelo software PERVAP.

O cálculo do coeficiente de atividade dos componentes da mistura no lado alimentação foi feito através do método de contribuição de grupos UNIFAC e a pressão de vapor foi calculada conforme o modelo de Antoine.

Tabela IV.5: Coeficientes de atividade e de difusão na membrana.

Componentes	$\bar{\gamma}_i^m$ (m ³ /mol)	$\bar{\gamma}_j^m$ (m ³ /mol)	D_i^m (m ² /h)	D_j^m (m ² /h)
Água (i) / Fenol (j)	0,2179	0,8857 x 10 ⁻¹²	7,464 x 10 ⁻⁶	3,096 x 10 ⁻¹⁶

Tabela IV.6: Parâmetros do volume livre empregados no software PERVAP para a predição dos coeficientes de atividade.

Componentes	V_1^*	K_{11} / γ	$K_{21} - T_{g1}$	D_0	χ	ε	E
Água	1,071	$0,31 \times 10^{-3}$	111,80	$11,6 \times 10^{-4}$	0,003	0,831	0
Fenol	0,535	$0,37 \times 10^{-3}$	-103,87	$20,7 \times 10^{-4}$	0,038	0,603	0

Na Figura (IV.7) são apresentados os fluxos de água e fenol preditos pelo software para cada valor da fração molar do fenol na alimentação do sistema. Na figura (IV.8) são apresentados os respectivos erros relativos entre os valores preditos pelo programa e os dados experimentais. Analisando-se os resultados obtidos, pode-se perceber que a predição do fluxo de fenol foi satisfatória do ponto de vista qualitativo, porém, do ponto de vista quantitativo, o desvio para com os dados experimentais foi significativo (desvio médio de 50,2%). No caso da predição do fluxo de água, não houve concordância satisfatória com os dados experimentais, sob o ponto de vista qualitativo; porém, sob o ponto de vista quantitativo, o desvio médio foi de 3,9%. Os principais fatores que influenciam os valores dos fluxos calculados são a concentração da espécie química sorvida na membrana e o coeficiente de difusão considerado no cálculo. Como a teoria do volume livre tem suas limitações técnicas para a predição da difusão da água em membranas principalmente devido ao menor tamanho da molécula, não se pode desconsiderar esta fonte de imprecisão na predição do fluxo da água em PDMS, principalmente.

Estudos da literatura relatam também que para misturas diluídas o fluxo da água durante a pervaporação se mantém constante. Compostos inorgânicos na alimentação provêm um aumento na resistência de transporte e, assim, por conseguinte, uma pequena diminuição no fluxo de água é esperada. O fluxo total de permeação aumenta devido, principalmente, ao aumento da concentração dos compostos orgânicos (PEREIRA *et al.*, 2006; DJEBBAR *et al.*, 1998). Em um estudo de simulação molecular para uma mistura etanol-água em PDMS, foi constatado que o fluxo do composto orgânico diluído varia

linearmente com a concentração da alimentação, enquanto que, por outro lado, o fluxo de água permaneceu constante (FRITZ e HOFMANN, 1997).

Desta forma, os resultados teóricos para os fluxos de fenol e água concordam com a literatura, no tocante à forma de variação com relação à composição da alimentação.

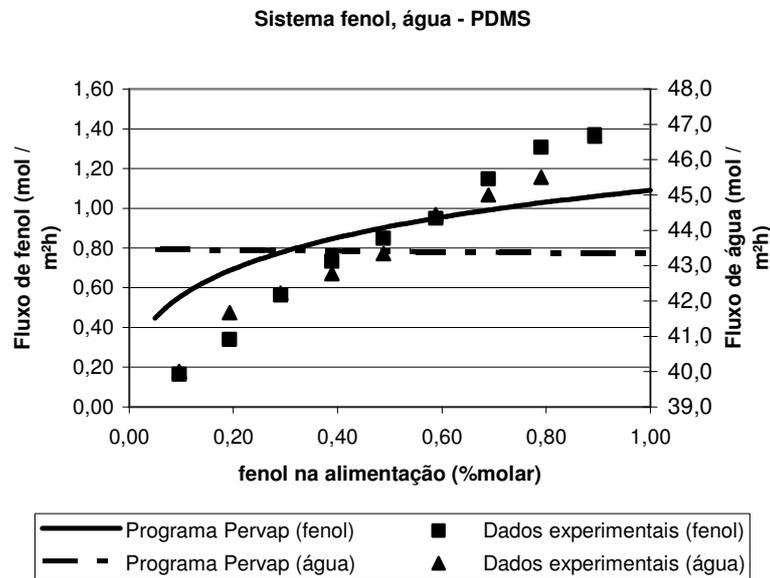


Figura IV.7: Perfis de fluxo de permeado obtidos para o sistema água, fenol – poli (dimetil siloxano) à temperatura de 333 K e pressão do permeado 0,1 kPa. Os dados experimentais foram retirados de KUJAWSKI *et al.* (2004).

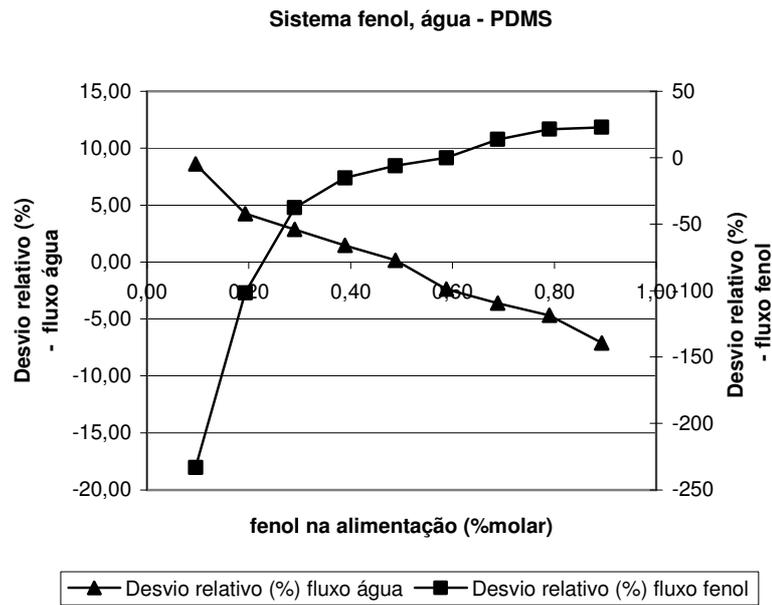


Figura IV.8 Desvios experimentais relativos entre os fluxos de fenol e água preditos pelo programa e os respectivos dados experimentais extraídos de KUJAWSKI *et al.* (2004).

Nas Figuras (IV.9) e (IV.10) são apresentados os valores de seletividade e composição do fenol no permeado para o sistema estudado. Para a seletividade, para composições de fenol na alimentação superiores a 0,30% (molar), observa-se uma satisfatória concordância com os dados experimentais; abaixo desta concentração, o modelo apresentou dificuldades para a predição da seletividade. Nota-se o mesmo comportamento na predição da composição do fenol no permeado. De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que uma melhor separação do fenol ocorre a menores concentrações do fenol na alimentação, indicado pela maior seletividade na membrana nesta faixa de concentração. A concentração do fenol no permeado aumenta continuamente com o aumento da concentração do fenol na alimentação.

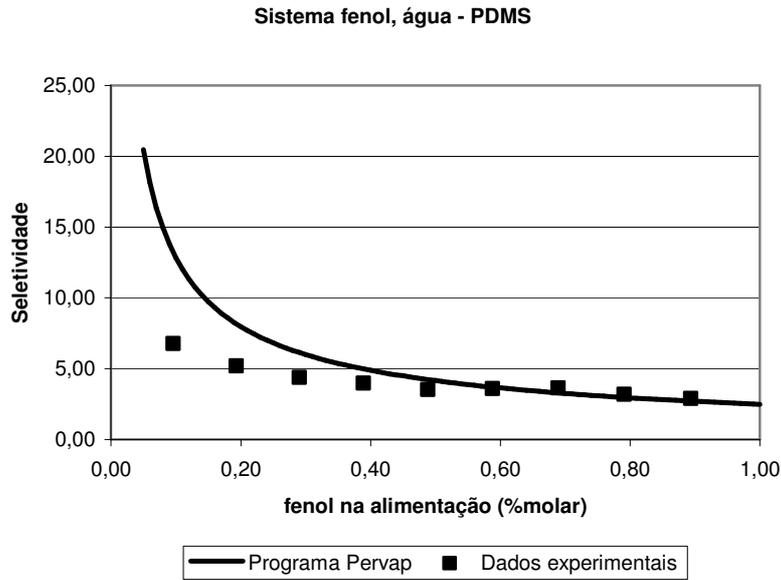


Figura IV.9: Perfil de seletividade obtido para o sistema água, fenol – poli (dimetil siloxano) à temperatura de 333 K e pressão do permeado 0,1 kPa. Os dados experimentais foram retirados de KUJAWSKI *et al.* (2004).

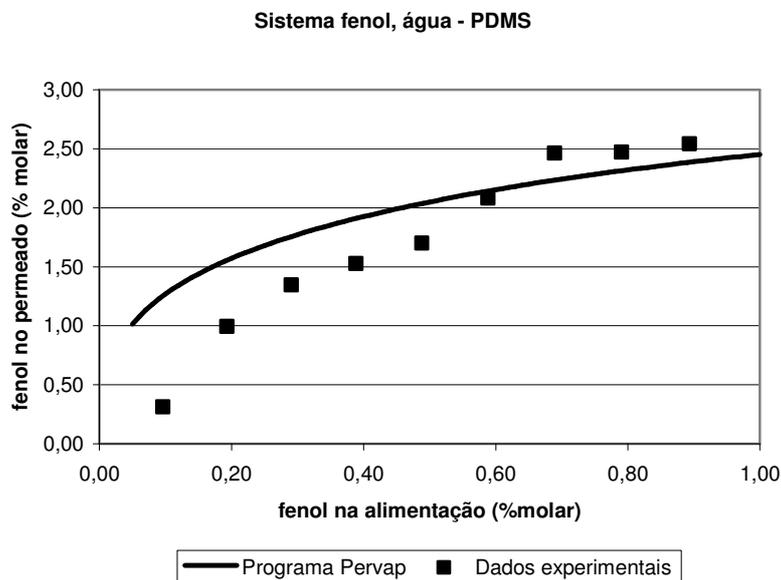


Figura IV.10: Perfil de composição do fenol no permeado obtido para o sistema água, fenol – poli (dimetil siloxano) à temperatura de 333 K e pressão do permeado 0,1 kPa. Os dados experimentais foram retirados de KUJAWSKI *et al.* (2004).

Nas Figuras (IV.11) e (IV.12) são mostradas o efeito da pressão do permeado sobre os fluxos de fenol e água e seletividade. A pressão do permeado é uma medida da quantidade de matéria transferida do lado alimentação para o lado permeado da membrana. Pode-se observar que, com o aumento da pressão do permeado, tem-se uma diminuição dos fluxos dos componentes na alimentação e uma menor seletividade; este fato concorda com a teoria da pervaporação, pois um aumento da pressão do permeado significa uma diminuição da força motriz do processo, o que diretamente ocasiona menores fluxos de produtos no permeado. A redução da força motriz do processo também leva a uma menor seletividade, pois a capacidade da membrana de separar os componentes da alimentação também diminui na mesma proporção.

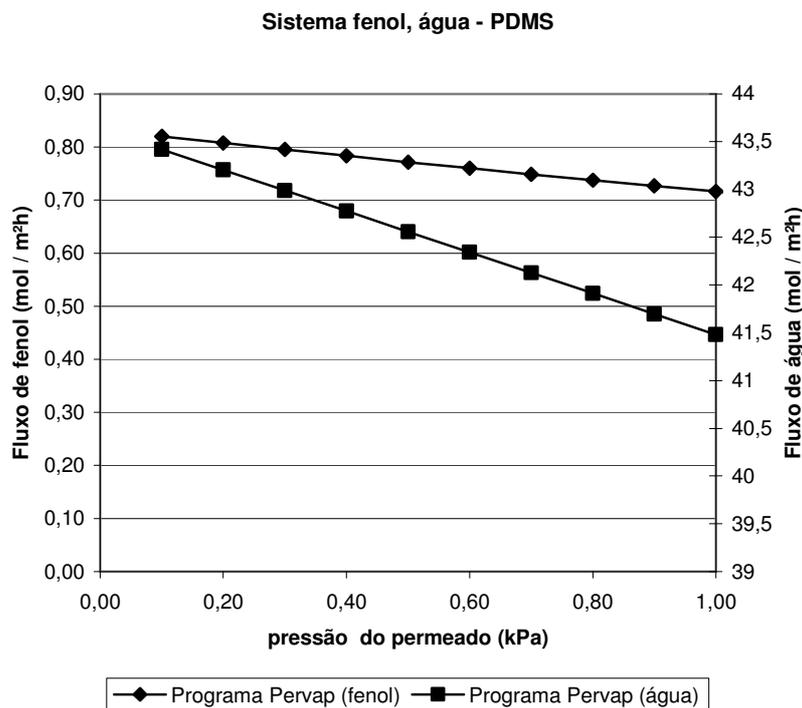


Figura IV.11: Variação do fluxo de fenol com a pressão do permeado obtida para o sistema água, fenol – poli (dimetil siloxano) à temperatura de 333K e concentração de fenol na alimentação de 0,35% (molar).

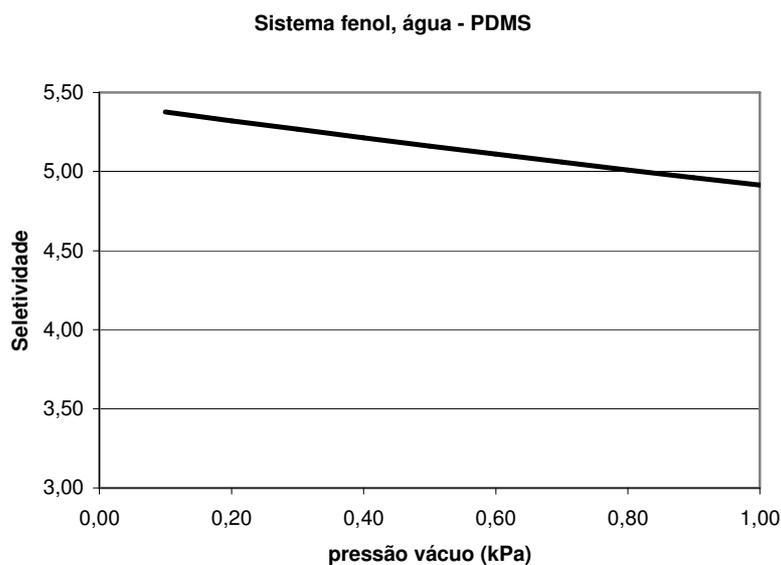


Figura IV.12: Variação da seletividade com a pressão de vácuo obtida para o sistema água, fenol – polidimetil siloxano à temperatura de 333 K e concentração de fenol na alimentação de 0,35% (molar).

Na Figura (IV.13) é mostrada a influência da pressão do permeado sobre o fluxo total dos componentes na corrente do permeado. Pode ser observado que, com o aumento da pressão do permeado e com a respectiva redução da força motriz de separação, tem-se uma redução no fluxo total obtido de produtos concordando com o fato da menor força motriz provocar uma redução nos fluxos. A partir da composição 0,8% molar de fenol na alimentação, observa-se uma espécie de saturação do fluxo total de produtos, indicando que a membrana, a partir deste valor de composição, tem sua capacidade de separação reduzida.

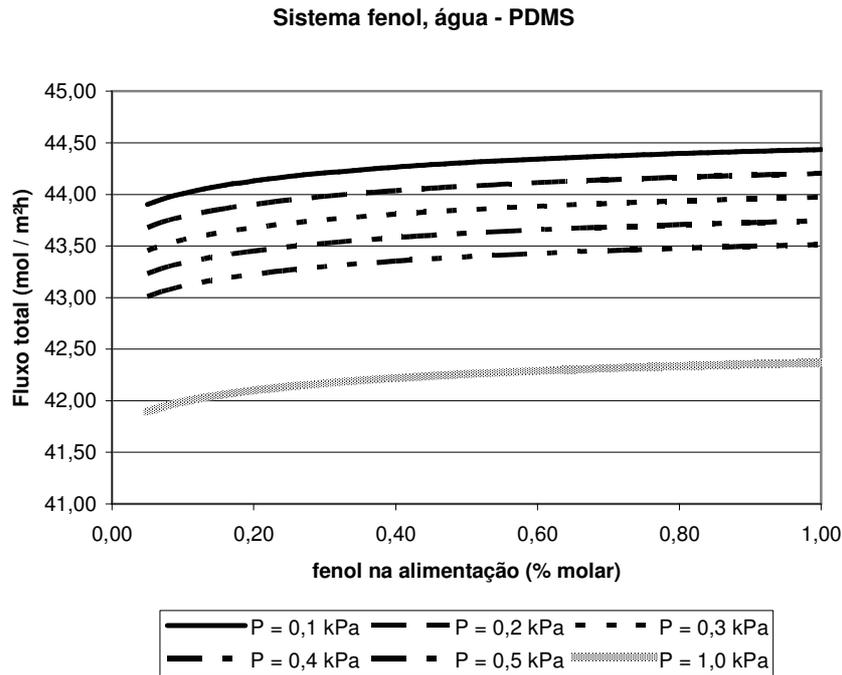


Figura IV.13: Variação do fluxo total com a pressão do permeado obtida para o sistema água, fenol – poli (dimetil siloxano) à temperatura de 333 K.

IV.6 CONCLUSÕES FINAIS

Neste capítulo, foi apresentada a metodologia de predição do processo de pervaporação desenvolvida neste trabalho de tese. A metodologia de predição foi aplicada a vários casos estudos envolvendo sistemas ideais e não ideais. Para a pervaporação do sistema benzeno – ciclohexano em membrana de poli (uretano), o comportamento da variação do coeficiente de difusão dos componentes (conforme Figura III.5 e III.6) com a concentração do componente na membrana se refletiu nos resultados obtidos para a composição do permeado e fluxos obtidos. A membrana de poli (uretano) apresentou uma maior afinidade pelo benzeno, possibilitando a obtenção de uma pureza superior à 95 % de benzeno no permeado, além do fluxo do benzeno obtido ser bem superior ao fluxo de ciclohexano. No caso da pervaporação do sistema metanol – água em uma membrana de poli (vinil álcool), a simulação mostrou que, em concentrações de metanol na alimentação inferiores a 10 % em massa, tem-se uma maior pureza do permeado em termos de metanol;

com o aumento da concentração de metanol na alimentação, tem-se uma diminuição da pureza obtida através da pervaporação.

No caso da simulação do sistema água-fenol em uma membrana de poli (dimetil siloxano), os resultados obtidos mostraram que uma melhor separação do fenol ocorre a menores concentrações do fenol na alimentação, indicado pela maior seletividade na membrana nesta faixa de concentração. A concentração do fenol no permeado aumenta continuamente com o aumento da concentração do fenol na alimentação. A influência da pressão do permeado sobre a capacidade de separação da membrana também foi estudada e foi verificado que, quanto maior a pressão do permeado (ou seja, menor o vácuo no lado permeado), tem-se uma piora na separação obtida, pela redução da força motriz existente no processo; esta piora diminui a seletividade e o fluxo total de produtos obtidos a partir da membrana.

CAPÍTULO V

PREDIÇÃO DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

V.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada a metodologia desenvolvida nesse trabalho de tese para a predição das variáveis de processo relacionadas ao processo de osmose inversa. Inicialmente, será feita uma revisão bibliográfica enfocando os principais modelos e metodologias citadas na literatura para o processo de osmose inversa e, a seguir, será apresentada a metodologia, seus princípios e limitações.

Na segunda parte deste capítulo, a metodologia desenvolvida será validada pela aplicação a vários casos estudos relacionados à minimização de poluentes e, quando possível, será feita a comparação dos resultados obtidos com os dados experimentais apresentados na literatura para este tipo de processo.

V.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

V.2.1 PRINCÍPIOS DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA

Os processos de separação através de membranas têm atraído crescente interesse por parte das empresas, principalmente por estarem alinhados com as necessidades atuais sob o ponto de vista ambiental, no tocante ao menor consumo de energia, não utilização de produtos químicos tóxicos ou perigosos e grau de separação superior aos processos convencionais.

O transporte em processos de membranas é governado pelo gradiente de potencial químico, estabelecido entre duas soluções separadas por uma membrana. No caso de uma solução salina separada de água por uma membrana, o fluxo de matéria ocorre do lado da água para o lado da solução salina. O gradiente de potencial químico é, frequentemente, chamado de pressão osmótica. Quando se aplica uma pressão a um sistema com membranas, pode-se reverter o fluxo natural dos componentes, sendo que este processo é conhecido como osmose reversa ou osmose inversa (PERRY e GREEN, 1997).

O transporte preferencial de matéria através da membrana é sempre na direção do menor potencial químico; conforme mecanismo proposto por REID e BRETON (citado em AGRAWAL e SOURIRAJAN, 1969), em membranas de acetato de celulose, a transferência de íons através da membrana ocorre seguindo dois mecanismos: difusão do tipo alinhamento (onde íons e moléculas podem formar ligações de hidrogênio) e difusão do tipo buraco (onde não há formação de ligações de hidrogênio); desta forma, a existência de poros na membrana contribui para a passagem de soluto, não formando ligações de hidrogênio com a matriz. Este mecanismo difere em alguns aspectos do proposto por AGRAWAL e SOURIRAJAN (1969), de sorção preferencial, mas a diferença mais marcante é que, no segundo mecanismo, a presença de poros de tamanho apropriado na superfície na membrana, na interface com a solução de alimentação, é necessária para o sucesso prático da separação.

A osmose inversa teve seu grande impulso comercial com o desenvolvimento de membranas de acetato de celulose, que possibilitaram a obtenção de altas permeabilidades e elevados graus de separação de soluto. Para uma mistura binária de componentes, o permeado pode ser enriquecido em um dos componentes, dependendo da natureza química da membrana em contato com a solução (principalmente, a estrutura porosa da membrana e outras condições operacionais). A grande aplicação das membranas de acetato de celulose é no processo de dessalinização de água do mar.

V.2.2 MODELOS EMPREGADOS PARA A OSMOSE INVERSA

A grande maioria dos modelos citados na literatura para a osmose inversa está baseada na abordagem solução-difusão. Segue uma breve revisão da literatura sobre alguns modelos citados para o processo de osmose inversa.

KATCHALSKY e CURRAN (1965) aplicaram o estudo de difusão isotérmica a membranas, usando o ponto de vista da termodinâmica de sistemas irreversíveis. Os autores assumiram que os potenciais químicos na superfície da membrana são os mesmos que os potenciais correspondentes na solução adjacente, portanto:

$$\mu_i^0(\text{membrana}) = \mu_i^0(\text{solução}) \quad (\text{V.1})$$

Os autores definiram o coeficiente de acoplamento que carrega as características da membrana. Outro parâmetro apresentado foi o coeficiente de reflexão, uma medida direta da rejeição da membrana frente a um determinado soluto. O problema de permeabilidade da membrana foi estudado em termos de um tratamento generalizado de atrito e expressaram os coeficientes fenomenológicos (de proporcionalidade, de permeabilidade, e de reflexão) em termos de coeficientes de fricção. Todos os coeficientes fenomenológicos foram determinados a partir de dados experimentais de osmose inversa.

NIEMI e PALOSAARI (1993) empregaram um modelo derivado da mecânica-estatística para a estimativa dos parâmetros de difusão (transporte) e permeabilidade a partir de dados experimentais de fluxo de permeado e da rejeição para o sistema etanol – água em uma membrana de poliamida. Os autores minimizaram a quantidade de dados experimentais necessários para a estimativa destes parâmetros; os parâmetros foram empregados em uma rotina de simulação do processo completo de osmose inversa,

permitindo o cálculo das composições e fluxos para as correntes de permeado e retentado em diferentes pressões de operação.

CHAI *et al.* (1997) empregaram o modelo da solução-difusão para a osmose inversa, sendo que o fluxo de água através da membrana é expresso como:

$$J_w = \frac{D_w K_w C_{w0}}{\ell} \left[1 - \exp\left(\frac{-v_w (\Delta P - \Delta \pi)}{RT}\right) \right] \quad (\text{V.2})$$

Sob condições normais de osmose inversa, os autores consideraram o termo $\exp\left[\frac{-v_w (\Delta P - \Delta \pi)}{RT}\right]$ pequeno, de forma que a equação (V.2) foi simplificada para:

$$J_w = \frac{D_w K_w C_{w0}}{\ell} \left(\frac{v_w (\Delta P - \Delta \pi)}{RT} \right) \quad (\text{V.3})$$

A constante $A = \frac{D_w K_w C_{w0} v_w}{\ell RT}$ é, geralmente, chamada de constante de permeabilidade da água. Desta forma, a equação (V.3) assume a forma:

$$J_w = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{V.4})$$

sendo que ΔP é a diferença de pressão através da membrana e $\Delta \pi$ é a diferença das pressões osmóticas das soluções fora da membrana e em contato com os lados de alta pressão (retentado) e baixa pressão (permeado).

Para o fluxo do soluto através da membrana (J_s), os autores empregaram a equação abaixo:

$$J_s = \frac{D_s K_s}{\ell} \left(C_{s0} - C_{s1} \exp \left[\frac{-v_w (\Delta P - \Delta \pi)}{RT} \right] \right) \quad (\text{V.5})$$

Fazendo a mesma simplificação na equação (V.2) para o termo exponencial, pode-se escrever a equação (V.5) na forma:

$$J_s = \frac{D_s K_s}{\ell} (C_{s0} - C_{s1}) \quad (\text{V.6})$$

Definindo-se a constante da permeabilidade do soluto como $B = \frac{D_s K_s}{\ell}$, tem-se, finalmente:

$$J_s = B (C_{s0} - C_{s1}) \quad (\text{V.7})$$

sendo que C_{s0} e C_{s1} são a concentração do soluto na solução de alimentação – interface de alta pressão (lado do retentado ou rejeito) e a concentração do soluto no permeado – interface de baixa pressão.

Combinando as equações (V.4), (V.5), (V.6) e (V.7), pode-se obter a equação para a rejeição intrínseca do soluto na membrana:

$$R_s = \frac{1}{\left(1 + \frac{B}{J_w}\right)} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{B}{A}\right)\left(\frac{1}{\Delta P - \Delta \pi}\right)\right]} \quad (\text{V.8})$$

ALVAREZ *et al.* (1997) desenvolveram equações similares às citadas por CHAI *et al.* (1997):

- fluxo do permeado: $J = L_p (\Delta P - \Delta \pi)$ (V.9)

- diferença de pressão osmótica: $\Delta \Pi = \Pi(C_m) - \Pi(C_p)$ (V.10)

sendo que C_m e C_p são as concentrações de soluto nos dois lados da membrana e L_p é a constante de permeabilidade da água.

Os autores apresentaram uma outra forma da equação para o fluxo do permeado:

$$J = k \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (\text{V.11})$$

sendo que k é o coeficiente de transferência de massa definido como o quociente entre o coeficiente de difusão do soluto (D) e a espessura da camada de polarização de concentração (d). Em algumas membranas de osmose inversa, C_p é muito pequeno devido à alta rejeição de solutos, e as duas equações (V.9) e (V.11) podem ser combinadas resultando:

$$J = L_p (\Delta P - \Pi(C_m)) \quad (\text{V.12})$$

$$C_m = C_b \exp \left(\frac{J}{k} \right) \quad (\text{V.13})$$

O coeficiente de transferência de massa k pode ser estimado por correlações disponíveis na literatura (NIEMI e PALOSAARI, 1993):

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (V.14)$$

$$\frac{(kd)}{D_{sw}} = f\left(\frac{\rho v d}{\eta}, \frac{\eta}{\rho D_{sw}}\right) \quad (V.15)$$

KATAOKA *et al.* (1991) propuseram um modelo para o processo de osmose inversa baseado na abordagem solução-difusão (ALVAREZ, 2005):

- caso 1: pressão na membrana é igual à pressão da alimentação

$$J_i = \frac{D_i C_i^m}{\ell \gamma_{i,M}^{ativ}} \left(\gamma_{i,1}^{ativ} x_{i,1} - \gamma_{i,2}^{ativ} x_{i,2} \exp\left[\frac{v(P_1 - P_2)}{RT}\right] \right) \quad (V.16)$$

- caso 2: pressão na membrana muda linearmente ao longo da membrana

$$J_i = \frac{D_i C_i^m}{\ell \gamma_{i,M}^{ativ}} \Phi \left(\gamma_{i,1}^{ativ} x_{i,1} - \gamma_{i,2}^{ativ} x_{i,2} \exp\left\{\frac{V_i(P_2 - P_1)}{RT}\right\} \right) \quad (V.17)$$

$$\Phi = \frac{V}{RT} \frac{P_1 - P_2}{1 - \exp\left(\frac{V[P_2 - P_1]}{RT}\right)} \quad (V.18)$$

O parâmetro $\frac{D_i C_i^m}{\ell \gamma_i^m}$ é específico para cada par membrana / permeante e é calculado a partir de dados experimentais de fluxo.

MURTHY e GUPTA (1998) usaram os modelos solução-difusão-teoria de filme e o combinado de Spiegler - Kedem – teoria de filme para analisar os dados da separação via osmose inversa de um sistema aquoso fenol – água. O modelo Spiegler - Kedem apresentou resultados mais exatos que o outro modelo. Os autores observaram que os resíduos de fenol são um dos poluentes mais comuns em indústrias químicas, e que estes podem causar sérios problemas de saúde, devido à sua toxicidade elevada. Os processos convencionais de tratamento para estas águas residuárias envolvem a oxidação com um agente oxidante forte (como cloro, dióxido de cloro ou ozônio), adsorção em leito de carvão ativado (pois os compostos clorados atacam as resinas de troca iônica) e o processo de troca iônica em si. O uso de osmose inversa para a separação de solutos orgânicos tem despertado bastante atenção da comunidade industrial, principalmente, devido à economia de energia. Apesar das membranas empregadas para dessalinização da água do mar estarem desenvolvidas há muito tempo, estas membranas não são adequadas para a separação de solutos orgânicos, muitas vezes. A rejeição característica de membranas é, freqüentemente, muito dependente da combinação dos materiais da membrana e dos solutos presentes na corrente de alimentação. Os autores salientam também que os processos de osmose inversa convencionais à base de membranas de acetato de celulose muitas vezes apresentam o fenômeno da rejeição negativa, ou seja, as concentrações de fenol no permeado são maiores que as da alimentação.

Os solutos orgânicos apresentam variações muito maiores nas características de rejeição do que os solutos inorgânicos, devido às interações entre a matriz da membrana e o soluto; algumas destas interações aumentam a sorção de fenol, enquanto outras interações diminuem. Conforme os autores, o pH da solução de alimentação é de grande importância na separação de fenol, pois altera o coeficiente de partição de um soluto e, por conseguinte, afeta a separação entre camadas aquosas e imiscíveis. O fenol encontra-se, praticamente, não dissociado em pH menor do que 7 e quase completamente dissociado em valores de pH

maior do que 12,3, sendo que seu grau de dissociação varia de 10 a 91 % em soluções com pH na faixa de 9,2 a 11,2. Estas variações no grau de dissociação afetam a separação de fenol e, de uma forma geral, um aumento no pH aumenta a separação (através de um aumento no grau de dissociação).

Conforme o modelo solução-difusão combinado à teoria de filme, tem-se a seguinte equação relacionando a rejeição e o fluxo volumétrico de permeado:

$$\ln \left[\frac{(1-R_0)}{R_0} J_v \right] = \ln \left(\frac{D_{AM}k}{\delta} \right) + \frac{J_v}{k} \quad (V.19)$$

sendo que R_0 é a rejeição observada, J_v é o fluxo volumétrico do permeado, $\left(\frac{D_{AM}k}{\delta} \right)$ é o parâmetro de transporte do soluto e k é o coeficiente de transferência de massa. Os coeficientes k e $\left(\frac{D_{AM}k}{\delta} \right)$ podem ser determinados a partir de experimentos realizados a pressões diferentes, mas mantendo-se as vazões de alimentação e a composição da alimentação constantes.

Conforme o modelo de Spiegler-Kedem (CFSK) combinado à teoria de filme, tem-se a seguinte equação:

$$\frac{R_0}{(1-R_0)} = a_1 \left[1 - \exp(-J_v a_2) \right] \left[\exp \left(\frac{-J_v}{k} \right) \right] \quad (V.20)$$

$$a_1 = \frac{C_{ref}}{(1-C_{ref})} \quad (V.21)$$

$$a_2 = \frac{(1-C_{ref})}{P_M} \quad (V.22)$$

sendo que C_{ref} é o coeficiente de reflexão, na verdade uma medida da capacidade de rejeição de uma membrana, e P_M é o coeficiente de permeabilidade global. Os autores verificaram que a rejeição observada de fenol aumentou com o aumento da pressão até 15 atm, sendo que após esta pressão, a rejeição diminuiu. O modelo combinado de Spiegler-Kedem – “teoria de filme” apresentou dados da rejeição mais exatos que o modelo combinado de solução – difusão – “teoria de filme” para o sistema água fenol.

PAUL (2004) fez uma revisão da teoria clássica em que está baseada o modelo solução-difusão tornando-o mais realista quando aplicado à osmose inversa de mistura de componentes orgânicos. O tratamento mais rigoroso apresentado para as condições termodinâmicas de contorno nas interfaces membrana – sistema originou um modelo em que o fluxo de solvente atinge um valor finito à medida que a pressão diferencial torna-se muito grande. Os autores desenvolveram equações que usam a formulação de Maxwell-Stefan para a descrição de acoplamento soluto – solvente em sistemas multicomponentes. Porém, todo o tratamento teórico desenvolvido não foi aplicado para nenhum caso prático, devido à dificuldade, citada pelo próprio autor, para a estimativa dos coeficientes de atrito entre as espécies químicas e a membrana.

V.3 METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A PREDIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DA OSMOSE INVERSA

A metodologia desenvolvida para a predição das variáveis do processo de osmose inversa está baseada no emprego das equações do modelo da mecânica-estatística desenvolvido por NIEMI e PALOSAARI (1993) acopladas a um procedimento de estimativa do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan a partir de propriedades fundamentais das espécies da alimentação e material da membrana. A Figura (V.1) apresenta um esquema da metodologia desenvolvida.

Conforme NIEMI e PALOSAARI (1993), seguem as equações básicas do modelo derivado da mecânica-estatística:

- Diferença de pressão efetiva dentro da membrana:

$$\Delta p_m = \Delta p - C_{ref} \Delta \pi \quad (V.23)$$

sendo que Δp é a diferença de pressão dentro da membrana e $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica dentro da membrana.

- Diferença de pressão osmótica:

$$\Delta \pi = (c_w - c_p) R_g T \quad (V.24)$$

sendo que c_p é a concentração do soluto no permeado e c_w é a concentração do soluto na superfície da membrana no lado de alta pressão da membrana.

- Cálculo do fator difusão (C_1) e fator seletividade (C_2) a partir de dados experimentais de rejeição e fluxo do permeado

$$\frac{1}{R} = \frac{P}{C_{ref}} \frac{1}{J_v} + \frac{1}{C_{ref}} \quad (V.25)$$

$$\frac{1}{R} = C_1 \frac{1}{J_v} + C_2$$

- Cálculo do fator fluxo (D_1) e constante da membrana (D_2) a partir de dados experimentais de rejeição e fluxo do permeado

$$J_v = (D_1 c_w + D_2) \Delta p_m \quad (V.26)$$

A partir dos 4 parâmetros (C_1 , C_2 , D_1 e D_2) obtidos a partir do ajuste das equações (V.23) e (V.24) aos dados experimentais de osmose inversa, pode-se determinar o fluxo de permeado e a rejeição de soluto para uma dada pressão de operação, concentração de alimentação e concentração do permeado (desejado), a partir da resolução simultânea das equações não lineares abaixo, conforme NIEMI e PALOSAARI (1993):

$$R = \left(C_1 \frac{1}{J_v} + C_2 \right)^{-1} \quad (\text{V.27})$$

$$J_v = (D_1 c_w + D_2) \left[\Delta P - C_{ref} R_g T (c_w - c_p) \right] \quad (\text{V.28})$$

$$c_w = c_b + (c_b - c_p) \left(e^{\frac{J_v}{k}} - 1 \right) \quad (\text{V.29})$$

sendo que k é o coeficiente de transferência de massa do processo.

A determinação do coeficiente de transferência de massa foi feita a partir da predição do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan e considerada neste trabalho de tese; o valor obtido para o coeficiente de difusão foi dividido pela espessura da membrana obtendo o coeficiente de transferência de massa. O efeito da pressão sobre o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan está representado pelo uso da pressão na equação (III.23), conforme metodologia já descrita no Capítulo III.

Como as pressões da osmose inversa são elevadas, neste trabalho de tese foi empregada a equação de Tait (equação III.23) para a descrição do comportamento PVT do polímero nestas condições. No caso dos solventes, foi empregada a metodologia de THOMSON *et al.* (1982), conforme REID, PRAUSNITZ E POLING (1988), para a predição do volume de líquidos comprimidos. THOMSON *et al.* (1982) estenderam o

método HBT (Hankinson – Brobst – Thomson) para a predição do volume dos líquidos comprimidos:

$$V = V_s \left(1 - c \ln \frac{\beta + P}{\beta + P_{vp}} \right) \quad (\text{V.30})$$

sendo que V_s é o volume do solvente saturado à pressão de vapor P_{vp} . As constantes β e c são obtidas por:

$$\frac{\beta}{P_c} = -1 + a(1-T_r)^{\frac{1}{3}} + b(1-T_r)^{\frac{2}{3}} + d(1-T_r) + e(1-T_r)^{\frac{4}{3}} \quad (\text{V.31})$$

$$e = \exp(f + g\omega_{SRK} + h\omega_{SRK}^2) \quad (\text{V.32})$$

$$c = j + k\omega_{SRK} \quad (\text{V.33})$$

As constantes empregadas nas equações (V.31), (V.32) e (V.33) são:

$$a = -9,070217 \quad (\text{V.34})$$

$$b = 62,45326 \quad (\text{V.35})$$

$$d = -135,1102 \quad (\text{V.36})$$

$$f = 4,79594 \quad (\text{V.37})$$

$$g = 0,250047 \quad (\text{V.38})$$

$$h = 1,14188 \quad (\text{V.39})$$

$$j = 0,0861488 \quad (\text{V.40})$$

$$k = 0,0344483 \quad (\text{V.41})$$

A constante ω_{SRK} para os componentes da alimentação foi extraída de REID *et al.* (1988).

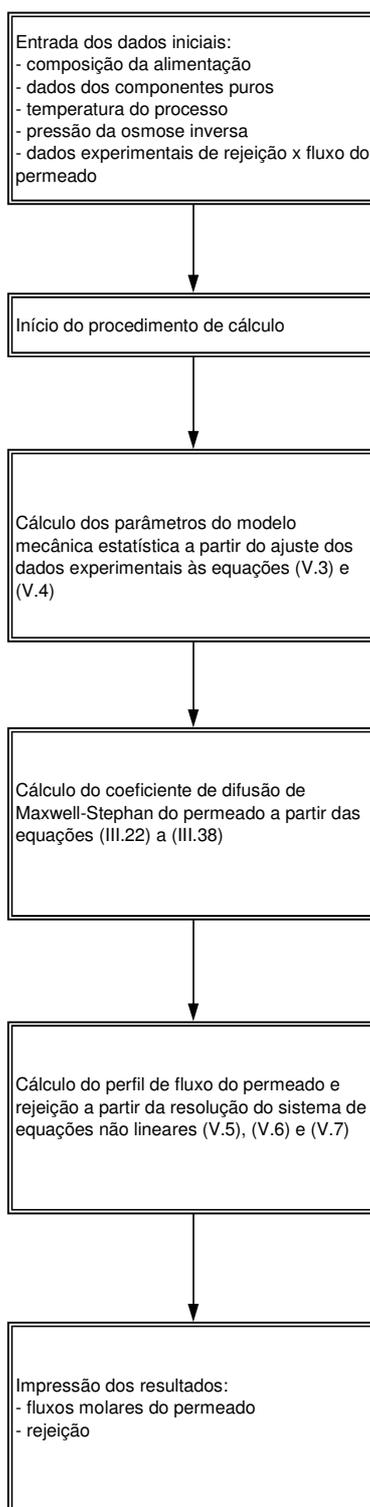


Figura V.1: Metodologia desenvolvida para a predição das variáveis de processo da osmose inversa.

V.4 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA

A metodologia desenvolvida para a predição das variáveis do processo de osmose inversa foi aplicada para o sistema etanol – água – poli (amida), conforme dados experimentais disponibilizados por NIEMI e PALOSAARI (1993), e para o sistema fenol-água – poli (amida), conforme dados disponibilizados por MURTHY e GUPTA (1998). Deve ser salientado que a grandeza rejeição sempre está relacionada à capacidade da membrana “rejeitar” o soluto (no caso o etanol, para o primeiro sistema, e o fenol, para o segundo sistema).

As Figuras V.2 e V.3 apresentam o coeficiente de Maxwell-Stefan calculado para o etanol em poli (amida) conforme a metodologia disponibilizada no Capítulo III.

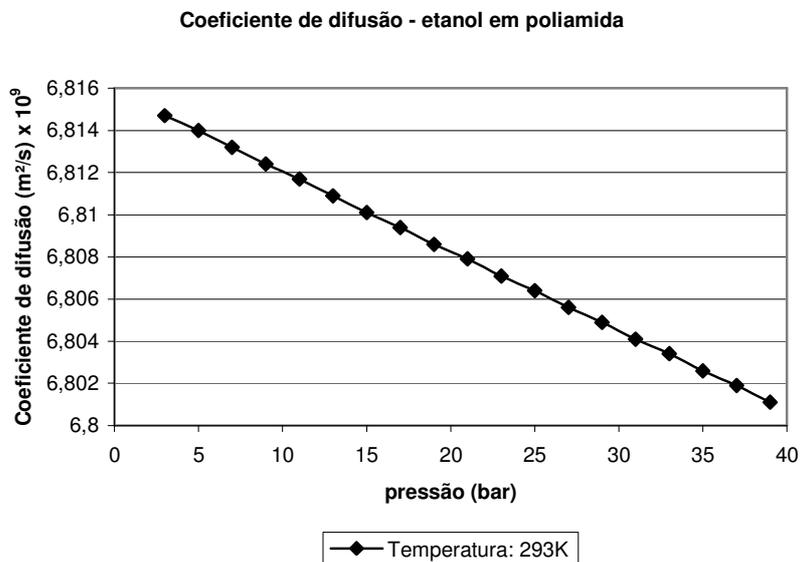


Figura V.2: Variação do coeficiente de difusão do etanol em poli (amida) com a pressão.

A Figura V.2 mostra que a variação do coeficiente de difusão do etanol com a pressão é muito pequena, praticamente desprezível dentro das pressões adotadas na prática

para este processo. Este fato coincide com a observação de REID *et al.* (1988), sobre a pequena variação desta grandeza com a pressão.

Analisando-se os resultados da figura V.3, pode-se perceber que a concentração de etanol na membrana possui uma influência bem maior do que a pressão na variação do coeficiente de difusão.

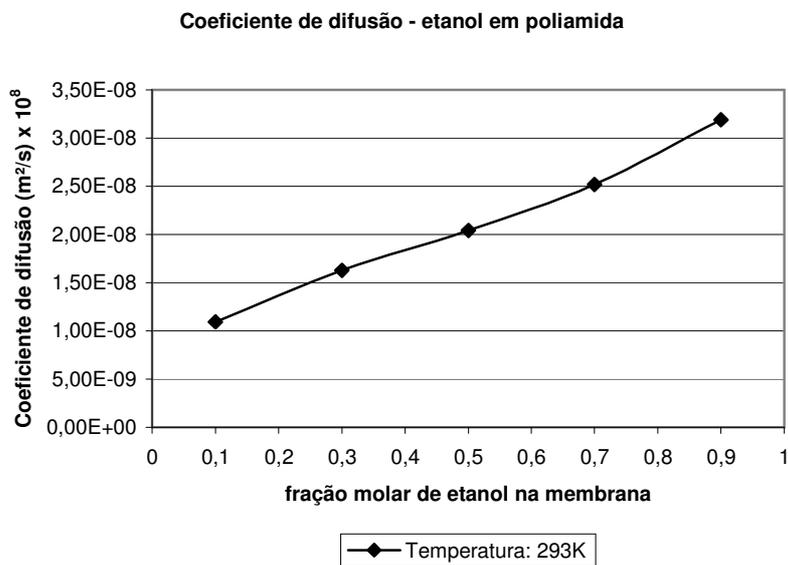


Figura V.3: Variação do coeficiente de difusão do etanol em poli (amida) com a concentração de etanol na membrana.

A Tabela V.1 mostra os dados experimentais empregados para a obtenção dos parâmetros do modelo. O coeficiente de transferência de massa foi obtido a partir da equação (V.30), pela divisão do coeficiente de Maxwell-Stefan obtido pela espessura da membrana:

$$k = \frac{D_{i,j}^{MS}}{\delta} \tag{V.30}$$

sendo que $D_{i,j}^{MS}$ é o coeficiente de Maxwell-Stefan de difusão da espécie i (no caso etanol) em j (no caso a membrana de poli (amida)).

Os parâmetros do modelo obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais estão dispostos na Tabela V.2. Todos os dados experimentais foram empregados no procedimento de ajuste sendo que o método de ajuste de Levenberg-Marquardt foi empregado para tal fim.

No caso do processo de osmose inversa do sistema etanol-água em poli (amida), foram consideradas as seguintes condições de processo para a simulação:

- temperatura de operação: 293K
- espessura da membrana de poli (amida): $6,5 \times 10^{-5}$ m

Tabela V.1: Conjunto de dados experimentais de osmose inversa de uma mistura de etanol – água em membrana de poli (amida). Dados extraídos de NIEMI e PALOSAARI (1993).

Concentração etanol – alimentação (kg/m ³)	Pressão (bar)	Fluxo de permeado (dm ³ /m ² h)	Rejeição (%)
21	40	35,2	62,3
21	50	41,1	66,0
21	60	50,3	67,9
21	70	57,3	69,4
40	40	25,5	58,4
40	50	30,8	62,9
40	60	38,2	66,7
40	70	44,7	68,9
62	40	17,4	48,7
62	50	22,2	56,8
62	60	27,5	57,3
62	70	33,1	62,7
81	40	13,4	45,7
81	50	17,9	51,3
81	60	22,2	53,5
81	70	29,1	60,8
99	40	9,3	38,5
99	50	12,6	45,7
99	60	16,5	50,7
99	70	19,3	57,2

Os dados experimentais dispostos na Tabela (V.1) mostram que, para uma mesma pressão de operação da osmose inversa, quanto maior a concentração da alimentação do soluto, menores são o fluxo do permeado e a rejeição da membrana (medida em termos do soluto); neste caso, em concentrações mais elevadas da alimentação, tem-se uma menor quantidade de solvente se compararmos com concentrações menores de soluto; como a membrana rejeita o soluto primordialmente, o fluxo obtido do permeado será menor com o

aumento da concentração da alimentação. Para uma mesma concentração da alimentação, quanto maior a pressão da osmose inversa, maior é a capacidade da membrana separar o soluto (etanol) do solvente (água), portanto, maior o fluxo do permeado e a rejeição.

Tabela V.2: Parâmetros do modelo mecânica-estatística obtidos a partir da regressão dos dados dispostos na Tabela V.1.

Parâmetro	Valor
Fator difusão, C_1 (m/s)	$3,6 \times 10^{-6}$
Fator seletividade, C_2	1,2035
Fator fluxo, D_1 (mPa ⁻¹ /s)	$-2,41 \times 10^{-11}$
Constante membrana D_2 (kg/m ² Pa ⁻¹ s ⁻¹)	$4,63 \times 10^{-9}$

A partir dos parâmetros obtidos, pela resolução simultânea das equações (V.5),(V.6) e (V.7), obtiveram-se os valores de rejeição e fluxo do permeado preditos para uma condição de alimentação especificada (concentração da alimentação, pressão e temperatura fixos). Os dados estão dispostos nas Figuras (V.4) e (V.5).

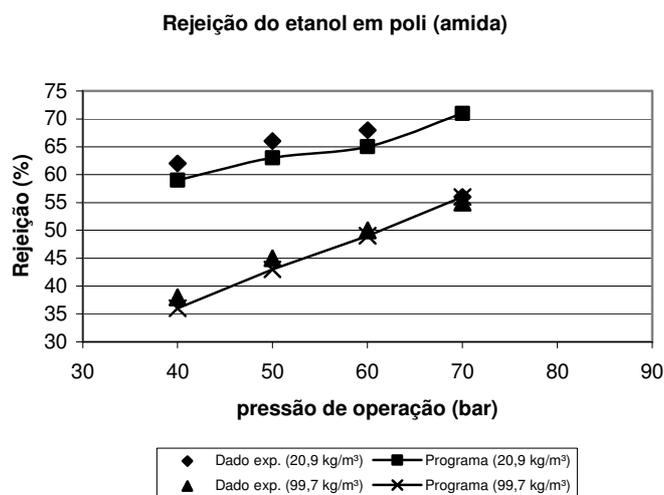


Figura V.4: Valores de rejeição previstos pelo programa desenvolvido. Os dados experimentais foram obtidos de NIEMI e PALOSAARI (1993). Os valores da concentração inicial do etanol na alimentação estão dispostos na figura.

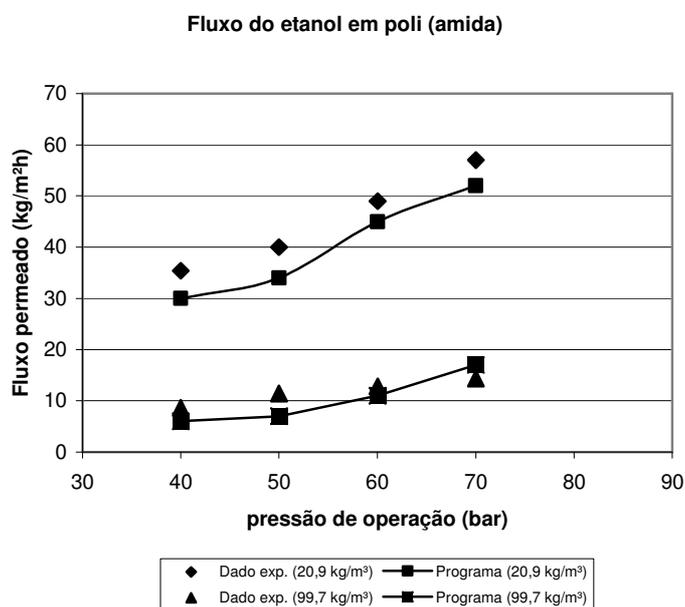


Figura V.5: Valores de fluxo de etanol previstos pelo programa desenvolvido. Os dados experimentais foram obtidos de NIEMI e PALOSAARI (1993). Os valores da concentração inicial do etanol na alimentação estão dispostos na figura.

No caso do processo de osmose inversa do sistema fenol-água em poli (amida), foram consideradas as seguintes condições de processo para a simulação:

- temperatura de operação: 298K
- espessura da membrana de poli (amida): $2,0 \times 10^{-7}$ m

Os parâmetros obtidos para o sistema fenol-água em poli (amida) estão dispostos na Tabela (V.3).

Tabela V.3: Parâmetros do modelo mecânica-estatística obtidos a partir da regressão dos dados experimentais extraídos de MURTHY e GUPTA (1998).

Parâmetro	Valor
Fator difusão, C_1 (m/s)	$-6,57 \times 10^{-8}$
Fator seletividade, C_2	1,2034
Fator fluxo, D_1 (mPa ⁻¹ /s)	$-5,15 \times 10^{-11}$
Constante membrana D_2 (kg/m ² Pa ⁻¹ s ⁻¹)	$8,85 \times 10^{-9}$

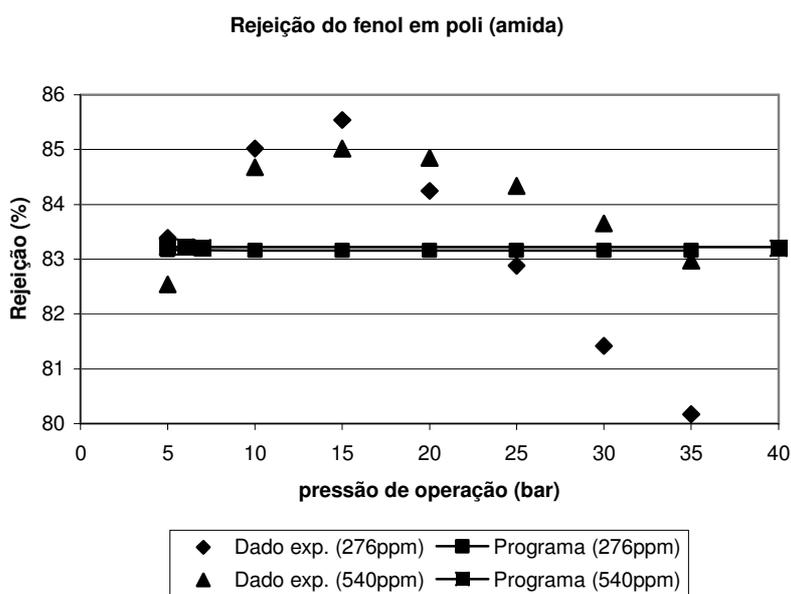


Figura V.6: Valores de rejeição de fenol previstos pelo programa desenvolvido. Os dados experimentais foram obtidos de MURTHY e GUPTA (1998). Os valores da concentração inicial do fenol na alimentação estão dispostos na figura.

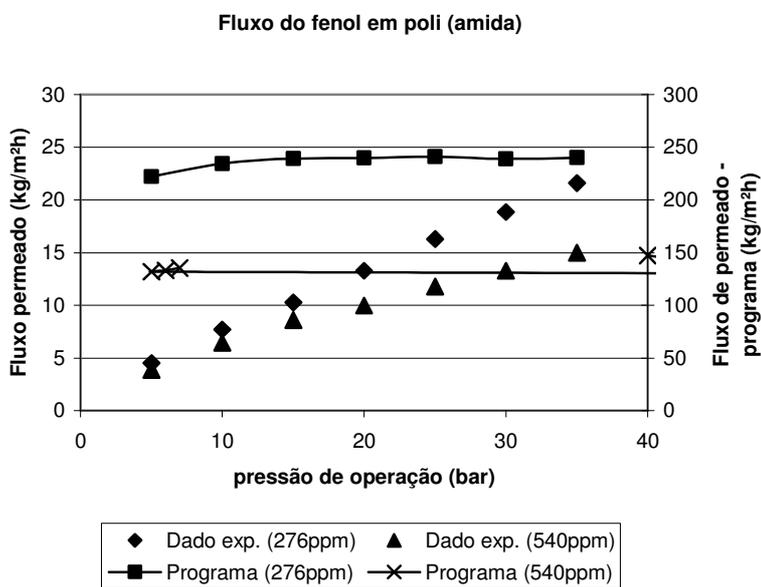


Figura V.7: Valores de fluxo de fenol previstos pelo programa desenvolvido. Os dados experimentais foram obtidos de MURTHY e GUPTA (1998). Os valores da concentração inicial do fenol na alimentação estão dispostos na figura.

V.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS E CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados gerados pela metodologia e os respectivos dados experimentais, obtém-se desvios relativos médios de 3% e 8% para os valores de rejeição e fluxo de permeado obtidos para o sistema etanol-água em poli (amida). Deve ser salientado que o valor do coeficiente de transferência de massa foi obtido a partir da divisão entre o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan previsto e a espessura da membrana.

No caso do sistema fenol-água em poli (amida), o desvio relativo médio encontrado para a rejeição foi 1,5 % com relação aos dados experimentais; no caso do fluxo, os valores preditos para o fluxo pelo programa foram muito superiores aos valores experimentais, da ordem de 10x. O valor negativo obtido para o parâmetro C_1 (conforme Tabela V.3) do modelo regredido aos dados experimentais contribuiu para o aumento das incertezas obtidas com relação aos dados experimentais, principalmente no caso do fluxo; este parâmetro está relacionado à difusão pela membrana e sendo negativo implica em um valor negativo para a permeabilidade da membrana, o que, neste caso, não concorda com os dados experimentais. No caso da rejeição, contudo, o valor obtido pelo programa está coerente com a ordem de grandeza dos dados experimentais.

As hipóteses adotadas para a obtenção dos parâmetros do modelo derivado da mecânica-estatística foram a linearização dos valores de $1 / R$ versus $1 / J_v$ (conforme a equação V.25) e a dependência linear do fluxo de permeado com a concentração na parede da membrana; estas hipóteses levaram às diferenças obtidas entre os valores teóricos e os valores experimentais; outra fonte de imprecisão se encontra na obtenção dos próprios dados experimentais, conforme o próprio dado experimental de rejeição à 70 bar e 20,9 kg/m³ (concentração inicial de permeado) ilustra, além da incerteza presente na medição da incerteza da membrana de osmose inversa.

Outra fonte de erro está na estimativa do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan. Conforme a metodologia de estimativa citada no Capítulo III, para se obter o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan, devem ser conhecidas as propriedades fundamentais (dados de densidade, massa molar e fórmula molecular) do polímero formador da membrana; como existem muitas variedades de poliamidas disponíveis na literatura e como não foi informado o tipo específico na fonte utilizada para a validação do modelo de predição da osmose inversa (NIEMI e PALOSAARI, 1993), estas propriedades para a membrana em estudo, foram obtidas a partir de dados gerais informados em RODGERS (1983) e FERRY (1980). Para se reduzir a influência destes erros no resultado final, é fundamental que se conheça com precisão a composição da membrana.

O uso de dados experimentais de rejeição e fluxo de permeado representa uma limitação da metodologia desenvolvida. Embora a estimativa do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan e, por conseguinte, do coeficiente de transferência de massa, seja praticamente independente de dados experimentais de osmose inversa, a obtenção dos quatro parâmetros do modelo da mecânica-estatística exige o pré-conhecimento de dados experimentais de osmose inversa para o sistema que se deseja simular. Com os parâmetros obtidos, pode-se simular condições de processo bem distintas daquela usada para a geração dos dados experimentais, o que, por si só, representa um ganho importante para o conhecimento do processo de osmose inversa.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

VI.1 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, todos os objetivos propostos no início do trabalho foram realizados.

Neste trabalho de tese, foi realizada uma revisão de literatura enfocando as principais metodologias adotadas para a predição das variáveis de processo da pervaporação, sem o uso de quaisquer dados experimentais de pervaporação. Basicamente, a metodologia desenvolvida possui três partes: (1) a predição das composições de equilíbrio de sorção através do uso de modelo UNIQUAC ou metodologia UNIFAC (para a geração dos parâmetros de UNIQUAC); (2) a predição do coeficiente de difusão dos solventes na membrana polimérica. Neste caso, foram adotados o modelo do volume livre e a abordagem de Maxwell-Stefan (também baseada no conceito do volume livre) e (3) cálculo das variáveis de processo da pervaporação a partir dos resultados obtidos nas etapas anteriores.

Na etapa de predição das composições de sorção, foram empregados o modelo UNIQUAC e a metodologia UNIFAC para a descrição do equilíbrio termodinâmico nas fronteiras do sistema membrana – alimentação e membrana – permeado. Ambos foram aplicados a sistemas ideais e sistemas fortemente não-ideais.

O modelo UNIQUAC representou bem os sistemas estudados, tanto qualitativamente quanto quantitativamente. Como já se conhece desde o desenvolvimento do modelo UNIQUAC, em sistemas ideais, a performance do modelo é superior à obtida em sistemas fortemente não-ideais, mas, mesmo sob o ponto de vista quantitativo, os

resultados para os dois tipos de sistemas foram satisfatórios; outro fato é a maior complexidade da modelagem, devido à participação de um componente com tamanho bem superior (no caso o polímero da membrana) aos demais (componentes do sistema); este fato, somado à polaridade de alguns polímeros, dificulta a representatividade. Uma possibilidade de melhoria para o modelo UNIQUAC se encontra no uso de parâmetros de interação melhores ajustados aos dados experimentais, principalmente no caso de sistemas não-ideais.

A aplicação da metodologia UNIFAC para solventes orgânicos originou resultados satisfatórios, principalmente sob o ponto de vista qualitativo; contudo, no caso da água, a metodologia UNIFAC não originou resultados satisfatórios, mesmo se aplicando as recentes melhorias citadas na literatura (uso da metodologia UNIFAC – vdW – FV desenvolvida por KANNAN *et al.*, 2005). Neste caso, como sugestão para o aperfeiçoamento da metodologia UNIFAC, tem-se a necessidade do desenvolvimento de um banco maior de dados experimentais de modo que novos parâmetros de contribuição de grupos (mais relacionados às fórmulas estruturais dos polímeros) fossem desenvolvidos. Uma fonte de imprecisão nesta metodologia também se encontra na falta do conhecimento exato da estrutura do polímero usado. Os polímeros comerciais com maior capacidade de separação de compostos orgânicos são, na verdade, uma mistura de dois ou mais polímeros (como o polímero PEBA e o polímero PDMS, este último usado com zeólita, conforme KUJAWSKI *et al.*, 2004) de proporção desconhecida, o que dificulta sobremaneira o conhecimento da fórmula estrutural do monômero representativo deste polímero. Esta imprecisão acaba se transferindo para a qualidade dos resultados gerados por UNIFAC.

Na etapa da predição do coeficiente de difusão dos solventes na membrana polimérica, foi empregada a teoria do volume livre como a base da metodologia preditiva; nesta etapa, toda a predição do coeficiente de difusão necessitou apenas de propriedades físicas dos componentes puros, independentemente de quaisquer dados de difusão. Na primeira parte desta predição, a teoria do volume livre foi empregada para o cálculo do coeficiente de difusão dos solventes na membrana polimérica segundo VRENTAS e DUDA (1977); os resultados obtidos foram satisfatórios em termos quantitativos e bons em termos

qualitativos, refletindo corretamente o comportamento da variação desta grandeza com a fração mássica do componente sorvido na membrana (principalmente no tocante à existência de um máximo no coeficiente de difusão), conforme a literatura comenta; foi realizada uma análise de sensibilidade dos parâmetros necessários ao cálculo do coeficiente de difusão e foi verificado que os parâmetros $K_{22} - T_{g2}$, \widehat{V}_2 e ε são os que mais afetam este cálculo (os dois primeiros são parâmetros inerentes à estrutura do polímero e o último é um parâmetro relacionado à mobilidade na fronteira polímero – solvente). Na segunda parte da predição, foi implementada a predição do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan conforme a abordagem desenvolvida por WESSELINGH e BOLLEN (1997); os resultados não foram satisfatórios, sendo que a explicação deste fato está na própria limitação da teoria para o uso preferencial com espécies químicas de tamanhos próximos e, como as diferenças entre os tamanhos dos solventes e do polímero são grandes, tem-se uma premissa da teoria não cumprida integralmente.

A predição das variáveis de processo da pervaporação foi feita com base no modelo da solução-difusão, não levando em conta o acoplamento de fluxos. Portanto, foi considerado que o atrito entre os componentes dentro da membrana é muito menor que o atrito entre os componentes e a membrana. Foram considerados dois sistemas: benzeno – ciclohexano em poli (uretano) (ideal) e metanol – água em poli (vinil álcool) (não ideal). O estudo da pervaporação do sistema água-fenol foi feito através do software PERVAP. Foram estudadas as influências da pressão do permeado e composição da alimentação sobre a capacidade de separação da membrana, medida em termos dos fluxos dos componentes da alimentação no permeado, seletividade e composição do permeado. Os resultados concordaram bem sob o ponto de vista qualitativo para os dois componentes com os dados experimentais disponíveis, sendo que a membrana apresentou melhor performance na separação para concentrações de fenol na alimentação inferiores a 0,2 % molar. Através da simulação, foi constatado que, quanto maior a pressão do permeado, menor é a seletividade conseguida para a separação, fato este relacionado à menor força motriz decorrente deste aumento da pressão.

Na parte final do trabalho de tese foi implementada uma metodologia para a predição da rejeição e fluxo do permeado em processos de osmose inversa, com base no modelo mecânica-estatística. A partir dos valores do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan previstos no Capítulo III, foi estimado o coeficiente de transferência de massa na membrana de osmose inversa. Este coeficiente, juntamente com os parâmetros do modelo (obtidos por regressão não-linear dos dados experimentais de rejeição x fluxo de permeado), foi utilizado para a predição das variáveis de processo (rejeição e fluxo do permeado). Os resultados obtidos concordaram bem com os dados experimentais e podem ser empregados para o conhecimento do processo em condições diferentes daquelas empregadas para o ajuste dos respectivos parâmetros.

VI.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

- aperfeiçoamento dos parâmetros de contribuição de grupos de UNIFAC, por meio da definição de novos grupos relacionados às estruturas dos polímeros comerciais. Neste caso, é imprescindível a realização de ensaios experimentais que originem os dados de equilíbrio que, uma vez ajustados, gerem os parâmetros de contribuição de grupos ou diretamente os parâmetros de interação de UNIQUAC. Desta forma, tem-se uma maior capacidade preditiva dos perfis de sorção de componentes orgânicos em novos polímeros, principalmente;
- aumento da capacidade preditiva do modelo do volume livre para o coeficiente de difusão a partir da obtenção de parâmetros do modelo com maior precisão. Neste caso, recomenda-se a geração de dados experimentais envolvendo o sistema de interesse ou a obtenção destes dados da literatura, caso disponível; pela comparação entre os

resultados teóricos e estes dados experimentais, pode-se ajustar melhor cada parâmetro de modo que o resultado final (o coeficiente de difusão) seja melhor predito;

- aumento da base de dados de parâmetros de volume livre dos polímeros visando os polímeros de maior performance de separação, a partir de ensaios experimentais de viscosidade destes polímeros versus temperatura. Deve ser salientado que a base de dados de volume livre de polímeros disponível na literatura data de 15 anos atrás, aproximadamente, quando a maioria dos polímeros atualmente empregados com sucesso na separação e minimização de poluentes não eram conhecidos;
- extensão da metodologia de predição do processo de pervaporação para casos multicomponentes, com acoplamento de fluxos. Neste caso, o grande desafio é obter uma metodologia preditiva que independa de dados experimentais de pervaporação e que gere os coeficientes de difusão que levem em conta o acoplamento de fluxos;
- desenvolvimento de metodologia de predição do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan multicomponente, de modo que se estude a magnitude da influência dos outros componentes que estão passando pela membrana sobre o coeficiente de difusão de um componente em particular.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS D.S., PRAUSNITZ, J.M., “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible mixtures”, *Am. Inst. Chem. J.*, v.21, p.116-128, 1975;

AGRAWAL, J.P., SOURIRAJAN, S., “Reverse Osmosis”, *Ind. Eng. Chem.*, v.61, p.62-89, 1969;

ALVAREZ, V., ALVAREZ, F. A. R., ALVAREZ, R., “Permeate flux prediction in apple juice concentration by reverse osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v.127, p.25-34, 1997;

ALVAREZ, M. E. T., “*Modelagem e simulação do processo de pervaporação na separação de misturas azeotrópicas*”, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Tese (Doutorado);

BERET, S., PRAUSNITZ, J. M., *AIChE Journal*, v.21, p.1123, 1975;

BINNING, R. C., JAMES, F. E., “Permeation. A new commercial separation tool”, *Pet. Eng.*, v.30, 1958;

BINNING, R.C., LEE, R.J., JENNINGS J.F. AND MARTIN E.C., “Separation of liquid mixtures by permeation”, *Ind. Eng. Chem.*, v.53, p.45, 1961;

BINNING, R. C., JENNINGS, J. F., MARTIN, E. C., “Removal of water from organic chemicals”, U.S. Patent 3.035.060, 1962;

BITTER, J. G. A., *Transport mechanisms in membrane separation process*. Plenum press. NY., 1991;

BONDI, A., *Physical properties of molecular crystal, liquids and glasses*. Wiley Ed., New York, 1968;

BRISTOW, G. M., WATSON, W. F., “Cohesive energy densities of polymers: Part 1 – Cohesive energy densities of rubbers by swelling measurements”, *Trans. Faraday Soc.*, v.54, p. 1731-1741, 1958;

BRUN, J. P., LARCHET, C., MELET, R., BULVESTRE, G., “Modelling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling. Non-reacting membranes”, *J. Membrane Science*, v.23, p.257, 1985;

BRUSSET, H., GAYNES, J., *Comp. Rend.*, v.236, p.1563, 1953 ;

CASTRO, E. F., GONZO, E. E., GOTTIFREDI, J. C., “The analysis of sorption data of organic vapors in polymeric membranes through novel theories”, *Journal of Membrane Science*, v.113, p.57-64, 1996;

CHAI, X. G., CHEN, P.L. Y., MI, Y., “Pilot scale membrane separation of electroplating waste water by reverse osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v.123, p.235-242, 1997;

CHUYI, Z., JIDING, L., WANG, D., TIANQUAN, C., CHANGWEI, Z., CUIXIAN, C., “Infinite dilute activity and diffusion coefficients in polymers by inverse gas chromatography”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.51, p.93-98, 2006;

COHEN. M. H.. TURNBULL. D., “Molecular transport in liquids and glasses”, *J. Chem. Phys.* v.31, p.1164-1169, 1959;

CUNHA, V. S., PAREDES, M. L. L., BORGES, C. P., HABERT, A. C., NÓBREGA, R., “Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling”, *Journal of Membrane Science*, v.206, p. 277-290, 2002;

CUSSLER,EL., *Diffusion, mass transfer in fluids systems*. 2nd ed. Oxford, Cambridge University Press, 1997;

DJEBBAR, M.K., NGUYEN, Q. T., CLÉMENT, R., GERMAIN, Y., “Pervaporation of aqueous ester solutions through hydrofobic poly(ether-block-amide) copolymer membranes”, *Journal of Membrane Science*, v.146, 125-133, 1998;

DOONG S. J., HO W. S., MASTONDREA R. P., “Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane”, *J. Membrane Science*, v.107, p.129, 1995;

DUDA. J. L.. NI. Y. C.. VRENTAS. J. S., “Diffusion of ethylbenzene in molten polystyrene”, *J. Appl. Poly. Sci.*, v.22, p.689, 1978;

ELBRO, H. S., FREDESLUND, AA, RASMUSSEN, P. A., “A new simple equation for prediction of solvent activities in polymer solutions”, *Macromolecules*, v. 23, p.4707, 1990;

ENNEKING, L., HEINTZ, A., LICHTENTHALER, R.N., “Sorption equilibria of the ternary mixture benzene / cyclohexene / cyclohexane in polyurethane and PEBA membrane polymers”, *Journal of Membrane Science*, v.115, p.161-170, 1996;

FALCONER, J. L., MIAO, Y., NOBLE, R. D., KRISHNA, R., “Modeling transient permeation of polar organic mixtures through a MFI zeolite membrane using Maxwell-Stefan equations”, *Journal of Membrane Science*, v.293, p.167-173, 2007;

FALDI, A., TIRREL, M., LODGE, T. P., *von Meerwall Ed. Macromolecules*, v.27, p.4184, 1994;

FENG X., HUANG, Y. M., “Liquid Separation by membrane pervaporation: a review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.1048-1066, 1997;

FERRY. J. D., *Dependence of viscoelastic behavior on temperature and pressure. Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd ed., Ed. Wiley, New York, p. 264-320, 1980;

FLORY, P. J., *Discuss. Faraday Soc.*, v.49, p.7, 1970;

FUJITA. H.. Diffusion in polymer-diluent systems, *Fortschr. Hoch polym. Forsch.*, v.3, p.1-47. 1961.

FRIEDL, A., QURESHI, N., MADDOX, I. S., “Continuous acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation using immobilized cells of clostridium-acetobutylicum in a packed-red reactor and integration with product removal by pervaporation”, *Biotechnol. Bioeng.*, v.38, p.518, 1991;

FRITZ, L., HOFMANN, D., “Molecular dynamic simulations of transport of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxanes membranes”, *Polymer*, v.38, p. 1035-1045, 1997;

GONZALEZ B. G., URIBE I. O., “Mathematical modeling of the pervaporative separation of methanol-methylterbutyl ether mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.40, p.1720-1731, 2001;

GREENLAW F. W., SHELDEN R. A., “Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. II. Two component peremant”, *J. Membrane Science*, v.2, p.333, 1977;

GROOT, W. J., DEN REYER, M. C. H., DELA FAILLE, T. B., VAN DER LANS, R. G. J. M., LUYBEN, K. C. A. M., “Integration of pervaporation and continuous butanol fermentation with immobilized cells. 2. Mathematical modeling and simulations”, *Chem. Eng. J.*, v.46, B11, 1991;

HARTUNG, M., RAUCH, J., KOHLER, W., “Thermal diffusion of dilute polymer solutions: the role of solvent viscosity”, *Journal of Chemical Physics*, v. 125(1), p. 214904-1-5, 2006;

HAWARD. R.N., “Occupied volume of liquids and polymers”, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, v. C4, p.191-242. 1970;

HEINTZ, A., STEPHAN, W., “A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model”, *Journal of Membrane Science*, v.89, p. 143-151, 1994a;

HEINTZ, A., STEPHAN, W., “A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part II. Concentration polarization, coupled diffusion and the influence of the porous support layer”, *Journal of Membrane Science*, v.89, p.153-169, 1994b;

HONG, S., “Prediction of polymer/solvent diffusion behavior using free-volume theory”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, p. 2536-2544, 1995;

HONG, S., “Predictive methods to estimate solvent free-volume parameters and diffusion coefficients in polymer/solvent systems”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.501-505, 1997;

HONGLING, L., BAQUO, W., “Prediction of diffusion coefficient in polymer-solvent systems”, *Journal of Chemical and Industry Engineering (China)*, v.57, p.6-12, 2006;

HONGLING, L., BAQUO, W., JICHU, Y., “Diffusion coefficient model for polymer-solvent systems based on Simha-Soncinski equation-of-state”, *Journal of Chemical and Industry Engineering (China)*, v.58, p.10-14, 2007;

HUANG, R., Y., M., *Pervaporation Membrana Separation Process*. Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., 1991;

HUANG, R. Y. M., FENG, X., “Liquid separation by membrane pervaporation: a review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p. 1048-1066, 1997;

HUANG, R.Y.M., SHAO, P., “Polymeric membrane pervaporation - review”, *Journal of Membrane Science*, v.287, p.162-179, 2007;

KOBUCHI, S., ARAI, Y., “Prediction of mutual diffusion coefficients for acrylic polymer+organic solvent systems using free volume theory”, *Progress in Polymer Science*, v.27, p.811 – 814, 2002;

JONQUIERES A., CLEMENT R., ROIZARD D., LOCHON P., “Pervaporative transport modelling in a ternary system: ethyltertiarybutyl ether/poliurethaneimide”, *J. Membrane Science*, v.109, p.65, 1996;

JU. S.T.. DUDA. J. L.. VRENTAS. J.S., “Influence of temperature on the diffusion of solvents in polymers above the glass transition temperature”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v.20, p. 330-335. 1981;

KANNAN, D. C., DUDA, J. L., DANNER, R. P., “A free-volume term based on the van der Waals partition function for the UNIFAC model”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 228-229, p. 321-328, 2005;

KARLSSON H. O. E., TRAGARDH G., “Pervaporation of dilute organic-water mixtures. A literature review on modelling studies and application to aroma compound recovery”, *J. Membrane Science*, v.76, p.121, 1993;

KATAOKA T., TSURU T., NAKAO S., KIMURA S., “Permeation equations developed for prediction of membrane performance in pervaporation, vapor permeation and reverse osmosis based on the solution-diffusion model”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.24, p.326-333, 1991;

KATCHALSKY, A., CURRAN, P.F., “Nonequilibrium thermodynamics in biophysics”, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1965;

KONTOGEORGIS, G. M., FREDENSLUND, I. G., TASSIOS, D. P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p. 362-372, 1993;

KRISHNA R., WESSENLIGH J. A., “The Maxwell-Stephan approach to mass transfer”, *Chem. Eng. Sci.*, v.52, p.861, 1997;

KUJAWSKI, W., WARSZAWSKI, A., RATAJCZAK, W., POREBSKI, T., CAPALA, W., OSTROWSKA, I., “Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater”, *Separation and Purification Technology*, v.40, p. 123-132, 2004;

LAMER, T., ROHART, M. S., VOILLEY, A., BAUSSART H., “Influence of sorption and diffusion of aroma compounds in silicone rubber on their extraction by pervaporation”, *J. Membrane Science*, v.90, p.251, 1994;

LANDRY, M., GU, Q. J., YU, H., *Macromolecules*, v.21, p.1159, 1989;

LEE, E. K., KALVANI, E. J., “Process of treating alcohol beverage by vapor-arbitrated pervaporation”, U.S. patent 5.013.447, 1991;

LIU, Q., GAO, H., “Prediction of mutual-diffusion coefficients in polymer solutions using a simple activity model”, *Journal of Membrane Science*, v.214, p.131-142, 2003;

LODGE, T. P., LEE, J. A., FRICK, T. S., *Journal Polym Sci: Polym Phys Ed.*, v.28, p.2607, 1990;

LV, H., WANG, B., “Prediction of solvent diffusion coefficient in amorphous polymers based on an equation-of-state”, *Journal of Polymer Science: Part B (Polymer Physics)*, v.44, p.1000-1009, 2006;

MASARO, L., ZHU, X. X., “Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids”, *Prog. Polym. Sci.*, v.24, p. 731-775, 1999;

MEULEMAN E. E. B., BOSCH B., MULDER M. H. V., STRATHMANN H., “Modelling of liquid-liquid separation by pervaporation: toluene from water”, *AIChE J.*, v.45, p.2153, 1999;

MURTHY, Z.V.P., GUPTA, S.K., “Thin film composite polyamide membrane parameters estimation for phenol-water system by reverse osmosis”, *Separation Science and Technology*, v.33, p.2541-2557, 1998;

MULDER, M., *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Acad. Pub., 2a ed., 1996;

NAGY, E., “Binary, coupled mass transfer with variable diffusivity through cylindrical dense membrane”, *Journal of Membrane Science*, v.274, p.159-168, 2006;

NIEMI, H., PALOSSARI, S., “Calculation of permeate flux and rejection in simulation of ultrafiltration and reverse osmosis processes”, *Journal of Membrane Science*, v.84, p. 123-137, 1993;

NOBLE, R.D., STERN, S.A., *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*. Elsevier Science, p.169-171, 1995;

OISHI T., PRAUSNITZ, J. M., “Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v.17, p.333-339, 1978;

PAPPA, G. D., VOUTSAS, E. C., TASSIOS, D. P., “Prediction of activity coefficients in polymer and copolymer solutions using simple activity coefficient models”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.38, p. 4975-4984, 1999;

PAUL, D.R., “Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v.241, p. 371-386, 2004;

PEPPAS N. A., MEADOWS A. L., “Macromolecular structure and solute diffusion in membranes. An overview of recent theories”, *J. Membrane Science*, v.16, p.361, 1983;

PEREIRA, C. C., RIBEIRO, A .C., NOBREGA, R., BORGES, C. P., “Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices”, *Journal of Membrane Science*, v.274, p. 1-23, 2006;

PERRY, R.H., GREEN, D.W., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 7th edition, 1997;

PETIT, J. M., Mémoire de M. Sc., Université de Montreal, 1995;

PICKUP, S., BLUM, F. D., *Macromolecules*, v.22, p.3961, 1989;

RAUTENBACH R., ALBRECHT R., “The separation potential of pervaporation. Part 1. Discussion of transport equations and comparison with reverse osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v.25, p.1-23, 1985;

REID. R. C., PRAUSNITZ. J. M., POLING. B. E., *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill International Editions. fourth edition, 1988;

RODGERS, P. A., “Pressure-volume-temperature relationship for polymeric liquids: a review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.48, p. 1061-1080, 1993;

STERN, S. A., SAMPAT, S. R., KULKARNI, S. S., *Journal of Polymer Science: Polym Phys Ed*, v.24, p.2149, 1986;

SAURE, R., SCHLÜNDER, E. U., “Sorption isotherms for methanol, benzene and ethanol on poly(vinil acetate)”, *Chemical Engineering and Processing*, v.34, p.305-316, 1995;

SCHAEBEL, W., SCHARFER, P., KIND, M., MAMLIGA, I., “Sorption and diffusion measurements in ternary polymer-solvent-solvent systems by means of a magnetic suspension balance-Experimental methods and correlations with a modified Flory-

Huggins and free-volume theory”, *Chemical Engineering Science*, v.62, p.2254-2266, 2007;

SCHAETZEL P., VAUCLAIR C., NGUYEN Q. T., BOUZERAR R., “A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model”, *J. Membrane Science*, v.244, p.117-127, 2004;

SCHAETZEL, P., VAUCLAIR, C., LUO, G., NGUYEN, Q. T., “The solution-diffusion model. Order of magnitude calculation of coupling between the fluxes in pervaporation”, *Journal of Membrane Science*, v.191, p.103-108, 2001;

SFERRAZZA R. A., ESCOBOSA R., GOODING C. H., “Estimation of parameters in a sorption-diffusion model of pervaporation”, *J. Memb. Science*, v.35, p.125, 1988;

SINHA, B., GHOSH, U.K., PRADHAN, N.C., ADHIKARI, B., “Separation of phenol from aqueous solution by membrane pervaporation using modified polyurethaneurea membranes”, *J. Appl. Polym. Sci. (USA)*, v.101, p.1857-1865, 2006;

ST-PIERRE, J., “Simple mathematical model for water diffusion in Nafion membranes”, *Journal of the Electrochemical Society*, v.154, p. B88-95, 2007;

SUN. K. W., *Diffusion of toluene in molten polystyrene*. MS Thesis. The Pennsylvania State Univ.. 1974;

TANIMURA S., NAKAO S., KIMURA S., “Ethanol-selective membrane for reverse osmosis of ethanol-water mixture”, *AIChE J.*, v.36, p.1118, 1990;

THOMSON, G. H., BROBST, K. R., HANKINSON, R. W., *AIChE J.*, v.28, p.671, 1982;

VAN KREVELEN. D. W.. *Rheological properties of polymer solutions. In Properties of polymers.* 2nd edition. Elsevier. Amsterdam, p. 371-393, 1976;

VRANA, D.L., MEAGHER, M. M., HUTKINSAND, R. W., DUFFIELD, B., “Pervaporation of model acetone-butanol-ethanol fermentation product solution using polytetrafluorethylene membranes”, *Sep. Sci. Technology*, v.28, p.2167, 1993;

VRENTAS, J.S., DUDA. J. L., “Diffusion in polymer-solvent systems – I. Re-examination of the free-volume theory”, *J. Polym. Sci.. Part B: Polym. Phys.*, v.15, p. 403-416, 1977a;

VRENTAS, J.S., DUDA. J. L., “Diffusion in polymer-solvent systems – II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration and molecular weight”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, v.15, p. 417-439, 1977b;

VRENTAS, J.S., VRENTAS, C. M., *Macromolecules*, v. 27, p.5570, 1994;

WANG, B., LV, H., YANG, J., “Estimation of solvent diffusion coefficient in amorphous polymers using the Sanchez-Lacombe equation-of-state”, *Chemical Engineering Science*, v.62, p.775-782, 2007;

WESSELINGH. J.A.. BOLLEN. A.M.. “Multicomponent diffusivities from the free volume theory”, *Trans IChemE. 75. part. A*, p. 590-602, 1997;

WIBAWA, G., TAKISHIMA, S., SATO, Y., MASUOKA, H., “Revision of UNIFAC group interaction parameters of group contribution models to improve prediction results of vapor-liquid equilibria for solvent-polymer systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v.202, p.367-383, 2002;

WIJMANN J. G., BAKER R. W., “The solution-diffusion model: a review”, *J. Membrane Science*, v.107, 1, 1995;

WILLIAMS. M. L.. LANDEL. R. F.. FERRY. J. D. “The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, v.77, p. 3701-3707, 1955;

WISNUDEL, M. B., TORKELOSON, J. M., *Macromolecules*, v.29, p.6193, 1996;

YASUDA, H., LAMADE, C. E., IKENBERRY, L. D., *Die Makro Chem*, v.118:19, 1968.

ZHAO, C., ZIDING, L., ZHEN, J., CHEN. C., “Measurement of the infinite dilution diffusion coefficients of small molecule solvents in silicone rubber by inverse gas chromatography”, *European Polymer Journal*, v.42, p.615-624, 2006;

ZIELINSKI. J. M., DUDA. J. L. “Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory”, *AIChE J.*, v.38, p.405-415, 1992;

ZIELINSKI. J. M., SILLESCU, H., ROMDHANE, I. H., *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, v.34, p.121, 1996;

ZHONG, C., SATO, Y., MASUOKA, H., CHEN, X., “Improvement of predictive accuracy of the UNIFAC model for vapor-liquid equilibria of polymer solutions”, *Fluid Phase Equilibria*, v.123, p.97, 1996.