

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Dario Windmöller e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 12 de março de 1991

*Fernando Galembeck*

Fernando Galembeck - Presidente da banca

UNIVERSIDADE ESTADUAL

DE CAMPINAS

PERVAPORAÇÃO PRESSURIZADA

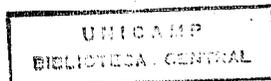
TESE DE MESTRADO

DARIO WINDMÖLLER *n*

ORIENTADOR: PROF. DOUTOR FERNANDO GALEMBECK *+*

CAMPINAS

1991



## *agradecimentos*

- ao professor Fernando pela orientação desta tese e que nunca mediu esforços para propiciar sempre as melhores condições para a realização deste trabalho;
- aos colegas de laboratório: Wilson, Emília, Edvani, Moita, Denise, Miriam, Regina, Ricardo Aurélio, Pompeu, Maria do Carmo Varela, Maria do Carmo (técnica), Eduardo, Ricardo Ferreira e André, pela amizade e pelo convívio;
- às professoras Carminha e Suzana pelas sugestões, às referências tão difíceis de se conseguir aqui (Brasil), pela amizade e pelo convívio;
- à Cidinha pela atenção, amor e carinho;
- aos amigos Luiz Carlos e Nelson Toniazzo, companheiros de república, pela amizade;
- ao professor Otavio Maldaner (Unijuí), como professor e hoje colega, que já no segundo grau (1980) influenciou decisivamente na minha opção pela química;
- à CAPES/PICD e UNIJUI pelo apoio financeiro;

## RESUMO

Esta tese relata experimentos de pervaporação pressurizada de líquidos puros e soluções, em membranas de silicona. As membranas densas de silicona foram preparadas a partir de soluções de um adesivo de silicona do tipo RTV, na forma plana. A tese descreve também um método para a preparação de um novo tipo de membranas de silicona, com estrutura assimétrica.

Os ensaios foram conduzidos em uma cela de aço contendo dois compartimentos, separados pela membrana. Durante os ensaios, o compartimento da alimentação foi pressurizado na faixa de 0,3 a 1,4 MPa sob temperaturas vizinhas do ponto normal de ebulição do líquido ensaiado, tanto superiores como inferiores.

Os fluxos de pervaporação de etanol e acetona, em temperaturas inferiores ao ponto normal de ebulição, apresentam aumentos com a pressão; aumentos da ordem de até quarenta vezes nos fluxos ocorrem ao aumentar-se a temperatura até valores acima do ponto de ebulição destes líquidos. Neste caso a pressão exerce uma pequena influência negativa sobre o fluxo.

O fluxo de pervaporação de soluções etanol-água apresenta também grande aumento a temperaturas superiores ao ponto de ebulição das soluções à pressão ambiente. Por outro lado, os fatores de separação de água-etanol não apresentam variação significativa com a temperatura.

A concentração de etanol a partir de soluções aquosas diluídas requer um número de etapas de pervaporação menor que o correspondente número de pratos teóricos de destilação.

## ABSTRACT

This thesis reports on pure liquid and solution pervaporation experiments, in which the feed is kept at 0,3 to 1,4 MPa pressure. Silicone rubber flat membranes made of RTV resin were used throughout. The preparation of a new type of silicone membranes displaying an asymmetric structure is also described.

Pervaporation experiments were performed using a steel cell made of two compartments, separated by a rigid membrane holder. Temperatures were both above and below the feed liquid boiling temperature (at room pressure).

Ethanol, acetone and aqueous ethanol pervaporation fluxes are up to 40-fold greater above than below their boiling temperatures.

At lower temperatures, pervaporation permeate flux increases with pressure, linearly. At higher temperatures, feed pressure has a small, negative effect on permeate flux.

Water-ethanol separation factors are independent of the temperature. This means, high volumetric output gains may be obtained by increasing the temperature, without loss in the quality of the permeate.

Ethanol recovery from dilute solutions requires less pervaporation steps than the corresponding number of distillation theoretical plates.

## ÍNDICE

<b>1 - INTRODUÇÃO</b>	
1.1 - Processos de separação .....	1
1.2 - Tecnologia de membranas .....	3
1.2.1 - Morfologia das membranas .....	4
1.2.2 - Processos de separação por membrana .....	9
1.3 - Pervaporação .....	15
1.3.1 - Modos de pervaporação .....	23
1.4 - Membranas para pervaporação .....	26
1.4.1 - Pervaporação de soluções etanol-água .....	29
1.4.2 - Preparação de membranas a base de PDMS .....	35
1.5 - Objetivos .....	38
<b>2 - PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS</b>	
2.1 - Materiais .....	39
2.2 - Equipamentos .....	39
2.3 - Métodos .....	40
2.4 - Membranas .....	44
2.4.1 - Preparação e morfologia .....	44
2.4.2 - Aspecto das membranas .....	57
2.5 - Permeabilidade .....	57
2.5.1 - Permeabilidade de etanol .....	57
2.5.2 - Permeabilidade de acetona .....	62
2.5.3 - Pervaporação de soluções aquosas de etanol .	64
<b>3 - DISCUSSÃO</b>	
3.1 - Preparação das membranas .....	69
3.2 - Permeabilidade das membranas .....	71
3.3 - Efeitos de temperatura e pressão .....	73
3.4 - Eficiência da pervaporação pressurizada na concentração de soluções etanol-água .....	76
<b>4 - CONCLUSÕES</b> .....	77
<b>5 - REFERÊNCIAS</b> .....	78

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Quando misturamos sal e água, observamos a dissolução do sal e a formação de uma solução de composição uniforme. A tendência das substâncias de se misturarem espontaneamente é o resultado da contribuição entrópica à diminuição da energia livre de um sistema. Por outro lado, a necessidade de se ter substâncias puras exigiu o desenvolvimento de processos eficientes na separação das misturas. Podemos definir como processo de separação, aquele conjunto de operações que transformam uma mistura de substâncias em dois ou mais produtos de composições diferentes [1].

Tornar um processo de separação mais eficiente, em última análise, significa tornar um produto mais barato. Grande parte do custo de uma substância pura deve-se ao processo de purificação empregado. Aproximadamente um terço da energia consumida pelas indústrias químicas é utilizada em processos de separação [3].

Para a separação completa de uma mistura líquida em seus componentes, o trabalho mínimo de separação é dado pela equação 1 [2].

$$W_{\min,T} = -RT \sum_j x_j \ln(\gamma_j x_j) \quad (1)$$

na qual:

$x_j$  = fração molar do componente  $j$  na mistura

$\gamma_j$  = coeficiente de atividade do componente  $j$

Das técnicas utilizadas na indústria, a destilação é a mais empregada. É o método preferido para soluções com concentração entre 10 e 90% do componente a ser extraído [3]. A destilação apresenta algumas vantagens se comparada com outros processos de

separação: as fases são fluidas com grandes diferenças relativas de densidade, o que permite a separação gravitacional das fases; a baixa viscosidade das fases líquido-vapor permite alta difusividade e um transporte eficiente de massa. Há casos em que a utilização de outros processos torna-se vantajosa. Ai incluem-se as misturas de baixa volatilidade; a separação de impurezas de um líquido mais volátil; a extração de um componente orgânico de baixa volatilidade da água; as substâncias sensíveis ao calor e o caso das misturas azeotrópicas.

A utilização de membranas na separação de misturas teve um grande avanço na década de sessenta, com o desenvolvimento de membranas com estrutura assimétrica. Estas membranas apresentam permeabilidade superior às membranas até então utilizadas, e com o mesmo grau de eficiência na separação. Com estas características os processos de separação por membranas tornaram-se economicamente competitivos. Em 1980, produzia-se 1,5 bilhões de litros de água potável por dia em plantas de dessalinização de água do mar por osmose reversa, no mundo. A destilação da água do mar requer 214 kJ por litro de água, enquanto que por osmose reversa precisamos somente de 94 kJ/l [5].

#### Produção de etanol

Etanol pode ser produzido através de duas rotas: a via sintética e a fermentação de açúcares. A rota sintética mais utilizada é a hidratação do etileno. Cereais e cana-de-açúcar são as matérias primas mais utilizadas para a produção de etanol via fermentação. Em 1977 a produção mundial de etanol era de 3 bilhões de litros/ano, dos quais 1,6 bilhões por via sintética [10]. Com o advento do programa Proálcool no Brasil, aumentou-se significativamente a produção de etanol através de fermentados. Em 1989 produziu-se só no Brasil 13,3 bilhões de litros a partir da cana-de-açúcar [6]. Se comparada com a via sintética, a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar só se torna energeticamente favorável devido à utilização do bagaço como combustível, no processo de destilação [4].

A utilização de outros processos, consorciados com a destilação, indicam uma saída promissora para a redução dos custos de produção do etanol [7]. Atualmente já existe em operação comercial uma usina (GFT) em Bétheniville - França a qual utiliza, desde 1987, um processo de separação por membrana, denominado pervaporação. Nesta planta concentra-se etanol de 88 para 99,5% em peso. Sua produção diária é de 150.000 litros [8]. A utilização da pervaporação na extração de álcool de fermentados, como primeira etapa de purificação, tem sido o objeto de atenção de vários pesquisadores [7, 9]. Não existe até o momento, aplicação comercial de processos de membrana na recuperação do etanol de "vinhos" ou fermentados. O desenvolvimento de novas membranas de maior permeabilidade e poder de separação poderá tornar estes processos economicamente viáveis.

## 1.2 - TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

Membrana é uma barreira fina que permite o transporte seletivo de massa [11]. Uma membrana pode ser preparada a partir de materiais inorgânicos ou orgânicos, sintéticos ou biológicos. A membrana celular é o melhor exemplo de uma barreira semipermeável altamente versátil. Esta eficiência é o resultado do processo de evolução dos seres vivos. O desenvolvimento das membranas sintéticas está intimamente ligado aos recentes avanços na ciência de polímeros.

O primeiro registro de um estudo da permeabilidade de uma membrana é o do francês abade Nollet, em 1748 [12]. Ele observou que, ao submergir em água uma bexiga animal contendo vinho, ocorria um inchamento da bexiga e algumas vezes o seu rompimento. Em 1855, Fick publicou a primeira descrição do fenômeno de difusão através de membranas. No mesmo período, Fick criou a primeira membrana semipermeável artificial. A membrana era

preparada a partir de uma solução de nitrato de celulose em álcool e éter. Thomas Graham realizou as primeiras medidas de diálise através de membranas em 1854 observou também as diferentes permeabilidades da borracha natural para diferentes gases [12, 14]. Neste mesmo período, foi estudado o fenômeno osmótico por Traube, Pfeffer e van't Hoff. Em 1920 Manegold, Michaelis e McBain observaram o fenômeno da osmose reversa em membranas de celofane e nitrato de celulose. Utilizando soluções de sais e não-eletrólitos, observaram que ao aplicar pressão sobre a solução de alimentação reverteriam o fluxo osmótico natural, ou seja, o fluxo de material se dava da solução mais concentrada para a mais diluída.

#### 1.2.1 - MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS [13, 15]

O modo de permeação de uma membrana depende da sua morfologia. Classificamos as membranas, estruturalmente, como densas, porosas, assimétricas ou compósitas.

##### Membranas densas

Estas membranas são filmes densos e caracterizam-se por não apresentar poros de dimensões microscópicas, o volume não ocupado é simplesmente o volume livre entre os segmentos das cadeias macromoleculares. Em um polímero amorfo acima de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), os movimentos das cadeias são similares ao movimento térmico das moléculas em um líquido. Desta forma, o transporte de material nestas membranas se dá através do mecanismo de solução-difusão. Ao se difundir, a molécula terá uma interação com o polímero, que pode ser forte ou fraca, dependendo da natureza química do permeante e do polímero. Na maioria destas membranas, esta interação é determinante da velocidade do transporte de massa. A presença de solvente, vapores ou gases plastificam o polímero, ou seja, permite um aumento da mobilidade

das cadeias e, como consequência, há um aumento do coeficiente de difusão.

A temperatura tem um grande efeito no movimento das cadeias poliméricas. Parâmetros de transporte variam segundo relações de Arrhenius. Ao reduzirmos a temperatura, uma parte do volume do polímero pode cristalizar. Regiões cristalinas caracterizam-se por um empacotamento mais denso e ordenado das cadeias; através destas regiões virtualmente não ocorre transporte de material. Quando um polímero cristaliza, permanece ainda uma fase amorfa ocupando aproximadamente a metade do volume total. O arranjo morfológico das fases cristalinas e amorfas, exerce função importante no transporte de massa em membranas poliméricas.

#### Preparação de membranas densas

Membranas poliméricas densas podem ser preparadas estendendo-se uma solução, por extrusão de filmes ou polimerização sobre uma superfície. Para preparar uma membrana a partir de uma solução, dissolve-se inicialmente o polímero em um solvente. Espalha-se um filme desta solução sobre uma superfície lisa, deixando-se em repouso até a completa evaporação do solvente. Em alguns casos, o tipo de solvente e o controle das condições de evaporação afetam significativamente as propriedades da membrana, especialmente quando os polímeros são cristalinos. Na técnica de extrusão, os polímeros são fundidos em uma extrusora e soprados. Muitos polímeros utilizados na produção de membranas não podem ser extrudados, pois sofrem degradação química. Membranas densas também podem ser obtidas através da polimerização de um monômero espalhado sobre uma superfície ou de oligômeros, na presença de um agente reticulador.

Devido à baixa permeabilidade dos filmes densos, eles não se tornam atraentes para aplicação em larga escala como membranas. A rigor eles são mais utilizados para embalagens. Pelas técnicas descritas poderíamos formar filmes muito finos, da ordem de 0,005 - 5  $\mu\text{m}$ , mas sua resistência mecânica seria muito baixa, o que inviabiliza sua produção.

### Membranas porosas

Membranas que contém lacunas grandes, comparadas às dimensões moleculares, são consideradas porosas. Nestas membranas os poros são interconectados, formam uma espécie de canais que interligam as duas superfícies do filme. O transporte de massa se dá através dos poros em consequência de uma diferença de pressão, concentração ou potencial elétrico. A estrutura dos poros determina a permeabilidade e a seletividade se dá basicamente pela forma relativa e tamanho das moléculas do soluto ou partículas, comparados com os poros da membrana.

### Preparação de membranas porosas

Membranas poliméricas com estrutura porosa, podem ser preparadas a partir do estiramento a quente e frio de filmes densos parcialmente cristalizados de polietileno ou politetrafluoretileno (Teflon). O estiramento provoca pequenas fraturas no filme que conferem ao material poros com dimensões uniformes na faixa de 1 - 20  $\mu\text{m}$ . Filmes densos de policarbonato submetidos a um bombardeio de fragmentos radioativos, seguido por um tratamento químico, apresentam poros cilíndricos dispostos paralelamente com diâmetro bastante uniforme. Estas membranas são comercializadas pela Nuclepore. Outra forma muito utilizada para a produção de membranas porosas, é promover a separação de fase durante a formação da membrana. A separação de fase pode ser obtida pela adição de um não-solvente ou pela mudança de temperatura. A forma mais utilizada é a adição de um não solvente. Prepara-se inicialmente uma solução de um polímero com um solvente, espalha-se a seguir um filme desta solução sobre uma superfície numa atmosfera rica com o vapor do não solvente. A interdifusão lenta do não-solvente, provoca a separação das fases. Uma fase é rica em polímero e a outra em solvente e não solvente; ao ser extraída, esta fase dará origem aos poros [16].

A estrutura de poros em uma membrana somente tem significado estatístico. Para se caracterizar estas membranas podemos utilizar, por exemplo, a microscopia eletrônica e a permeação hidráulica.

### Membranas assimétricas

A seletividade de permeação das membranas densas torna possível processos de separação como a dessalinização da água ou a purificação de gases, mas a permeabilidade destas membranas, com espessura média de 100  $\mu\text{m}$ , é muito baixa. Em princípio poderíamos produzi-las muito mais finas e assim torná-las mais permeáveis, entretanto a medida que diminuimos sua espessura, diminuimos também a sua resistência mecânica. Por outro lado, membranas porosas são bastante permeáveis, mas a seletividade é muito baixa para moléculas pequenas. O desenvolvimento de membranas com uma estrutura assimétrica, por Loeb e Sourirajan [17], na qual uma camada densa muito fina está autosuportada sobre uma camada porosa mais espessa do mesmo material, resolveu este problema e permitiu a aplicação em larga escala dos processos de separação por membranas.

#### Preparação de membranas assimétricas

As primeiras tentativas de preparação de membranas com esta estrutura, utilizaram diacetato de celulose e o processo de inversão de fase. Prepara-se uma solução do polímero em acetona e formamida. Espalha-se um filme desta solução sobre uma placa de vidro, deixa-se o solvente evaporar por um breve período. A evaporação cria um gradiente de concentração no polímero, o qual é responsável pela subsequente estrutura assimétrica. Após o período de evaporação, a placa é imersa em água fria para precipitação do polímero. A água é solúvel na mistura acetona-formamida, mas não no polímero. Com a progressiva difusão da água no polímero intumescido, ocorre a nucleação da fase polimérica. Devido ao gradiente de concentração gerado durante a evaporação, ocorre a formação de poros progressivamente maiores, ao longo da membrana. Através desta técnica, pode-se produzir uma membrana com uma camada densa de 0,2  $\mu\text{m}$  autosuportada numa estrutura altamente porosa.

Podemos observar na figura 1, uma micrografia de uma membrana assimétrica de acetato de celulose. Esta membrana foi preparada em uma máquina que produz membranas planas pelo processo de

inversão de fase, desenvolvida neste laboratório. As condições de preparação, foram determinadas por Nunes [18]. Preparou-se uma solução de acetato de celulose em ácido acético e água na proporção em peso de 1,0:6,4:2,1. A solução homogênea é espalhada pela máquina sobre uma placa de vidro. Após um período de três minutos, a placa é automaticamente submersa em um banho de água à temperatura ambiente.

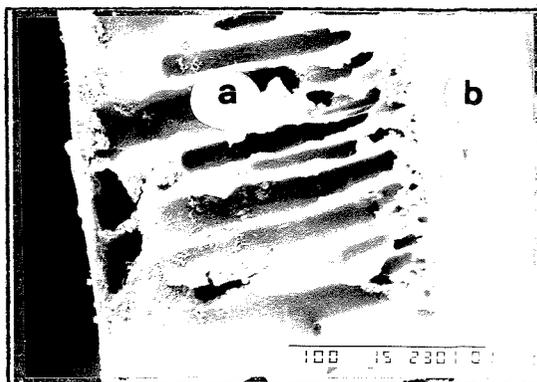


Figura 1 - Micrografia de uma membrana assimétrica de acetato de celulose obtida pelo processo de inversão de fase. a - fratura (região porosa) b - camada densa

#### Membranas compósitas

A formação de um filme polimérico homogêneo sobre um substrato microporoso dá origem a uma membrana compósita de estrutura assimétrica. Através desta técnica, pode-se produzir membranas com polímeros que não apresentam autosustentação, se estiverem na forma de filmes.

#### Preparação de membranas compósitas

O espalhamento de uma solução de um polímero, sobre um substrato poroso forma uma camada muito fina do polímero após a evaporação do solvente. A espessura desta camada pode ser controlada pela concentração do polímero na solução. Outra forma de se obter um filme fino é promover a polimerização sobre o

substrato poroso. Quando se faz polimerização interfacial resultam películas extremamente finas, que constituem as membranas de osmose reversa vendidas, por exemplo, pela Dow.

### 1.2.2 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA [15]

Não existe, a rigor, uma limitação para a utilização de membranas na separação de misturas. Os processos de separação diferenciam-se entre si pelo princípio de separação e a natureza da mistura. Podemos escolher um método de acordo com as dimensões das moléculas ou partículas a serem separadas. Uma relação deste tipo é apresentada na figura 2 [11].

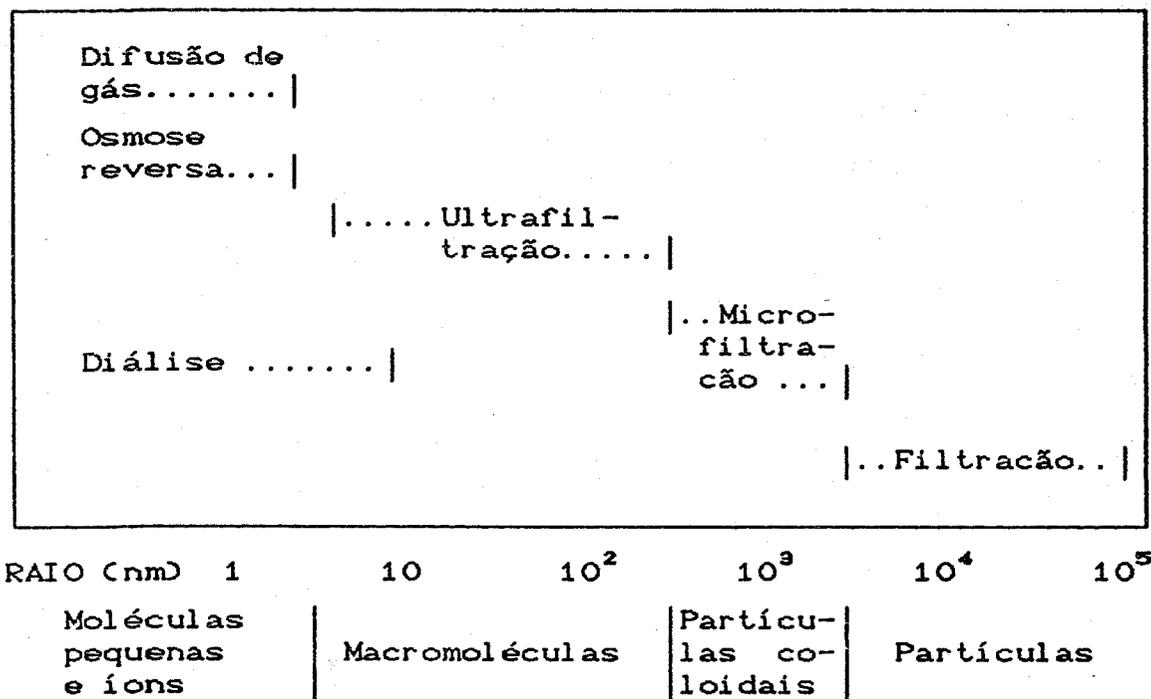


Figura 2 - Processos clássicos de separação por membrana correlacionados com o tamanho das espécies separadas

### Processos em que se utiliza pressão como força motriz

Microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa são basicamente processos idênticos, diferindo entre si somente no tamanho das partículas a serem separadas, na membrana utilizada e na pressão de trabalho. Nos três processos, remove-se componentes de uma mistura através de uma membrana semipermeável. Sob a ação de um gradiente de pressão hidrostática, o solvente e algumas espécies permeiam a membrana, enquanto que outras são retidas em menor ou maior extensão. O termo microfiltração é usado quando partículas com tamanho entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$  são separadas de um solvente e de outras moléculas de baixo peso molecular. O mecanismo de separação é baseado em um peneiramento das partículas, separadas exclusivamente de acordo com suas dimensões. Utiliza-se membranas microporosas com diâmetro de poros na faixa de 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ . A pressão hidrostática utilizada está na faixa de 0,01 a 0,2 MPa. Denominamos ultrafiltração o processo no qual os componentes a serem separados são moléculas ou pequenas partículas, menores que 0,3  $\mu\text{m}$ . Em ultrafiltração, na qual a pressão osmótica da solução de alimentação é pequena, utiliza-se pressões na faixa de 0,1 a 0,5 MPa.

Quando as moléculas a serem separadas forem muito pequenas, por exemplo, aquelas com peso molecular menor que 3000, a pressão osmótica torna-se significativa, não podendo ser desconsiderada. Nestes casos a pressão aplicada sobre a solução de alimentação, deve vencer a pressão osmótica para que o fluxo se dê da solução mais concentrada para a mais diluída. Nestes casos denominamos o processo de osmose reversa. Opera-se com pressões da ordem de 2 a 10 MPa. As membranas usadas em ultrafiltração e osmose reversa tem estrutura assimétrica.

A barreira seletiva nas membranas de ultrafiltração depende da existência de poros bem definidos; a natureza química da membrana polimérica tem somente um pequeno efeito sobre as características de separação da membrana. Em osmose reversa, os componentes são transportados pelo mecanismo de solução-difusão através da camada polimérica. Neste caso a natureza química do polímero tem uma importância primordial sobre a permeabilidade.

## Fundamentos da ultrafiltração e microfiltração

O mecanismo de transporte do solvente através da membrana microporosa é governado pelo fluxo viscoso. Na maioria dos casos, partículas e macromoléculas retidas pela membrana tendem a precipitar e formar uma camada de gel sobre a superfície da membrana. Em ultrafiltração com o uso de membranas assimétricas, as partículas precipitadas podem ser removidas através de um fluxo convectivo paralelo à membrana.

A microfiltração é utilizada na remoção de impurezas, tais como: partículas, vírus e bactérias, de uma solução contendo um solvente e microsolutos que permeiam livremente a membrana. Algumas aplicações de ultrafiltração, incluem a concentração do soro gerado na produção de queijo; a concentração e purificação de enzimas e proteínas. Com a grande variedade de membranas atualmente disponíveis, muitos dos problemas de separação envolvendo macromoléculas ou material particulado podem ser tecnicamente resolvido com o uso de ultrafiltração e microfiltração.

## Fundamentos da osmose reversa

O fenômeno osmótico ocorre quando duas soluções de diferentes concentrações são separadas por uma membrana permeável ao solvente, mas impermeável ao soluto. A transferência de solvente se processa a partir da solução mais diluída para a mais concentrada. A pressão osmótica é gerada pela presença de um soluto numa solução, que causa uma redução no potencial químico do solvente. A equação 2 é uma expressão para esta relação, que foi estabelecida por van't Hoff e é aplicável a soluções diluídas.

$$\Pi = (RTC) / M \quad (2)$$

na qual:

C = concentração do soluto

M = Massa molar do soluto

Para uma mistura NaCl-água, cada aumento unitário da concentração porcentual (em massa) do sal, aumenta a pressão osmótica em cerca de 0,7 MPa. Já no caso de uma solução 10% em massa de uma macromolécula, com peso molecular de 10.000, a pressão osmótica será de apenas 0,07 MPa.

O processo em que mais se utiliza a osmose reversa é o da dessalinização da água do mar. Aplicando-se uma pressão sobre a solução de alimentação, obtém-se um fluxo de água contrário ao fluxo osmótico natural. A utilização da osmose reversa apresenta limitações no caso de soluções em que a pressão osmótica é muito grande. Na maioria dos casos, as membranas não suportam pressões superiores a 10 MPa e o processo torna-se técnica e economicamente inviável.

#### Processos nos quais a força motriz é a diferença de concentração

Na maioria dos processos de transporte passivo através de membranas, que ocorrem em condições isotérmicas e isobáricas, os gradientes de concentração representam a única força motriz para o transporte de massa através da membrana.

Na primeira aplicação de membranas sintéticas, gradientes de concentração foram utilizados para a separação das espécies químicas. Este processo, denominado diálise, apresenta ainda hoje grande relevância técnica e econômica. É utilizada em laboratórios bioquímicos e principalmente em como rim artificial, na forma de hemodiálise.

#### Fundamentos da diálise

Diálise envolve o transporte seletivo de solutos através de uma membrana como resultado de uma diferença na concentração entre as fases líquidas; a diferença de pressão entre as duas fases é usualmente pequena. A separação é o resultado do transporte mais rápido de alguns solutos em relação a outros devido a diferenças nas permeabilidades relativas destas espécies através da membrana.

## Fundamentos da separação de gás

A diferença de permeabilidade de diferentes gases em polímeros serve como base para a separação dos componentes de uma mistura gasosa. A permeação de uma membrana polimérica por um gás envolve três etapas: a dissolução do gás na interface da membrana, a difusão do gás através da membrana e a dessorção do gás na interface oposta. Neste processo utilizam-se membranas densas.

A separação de gases por membranas apresenta grande vantagem sobre a tecnologia de separação por processos criogênicos, devido ao baixo consumo energético.

A recuperação de hidrogênio na produção de amônia, é um dos exemplos da aplicação da separação de gases através de membranas. Em Louisiana existe uma instalação deste tipo, cuja capacidade de produção diária é de 600 toneladas de amônia [13].

### Destilação em membranas [19,20]

O processo de destilação em membranas apresenta algumas diferenças básicas com os processos clássicos. Por este motivo será abordado separadamente.

A destilação em membranas consiste na evaporação de um líquido de uma interface líquido-vapor, formado através de uma membrana porosa. A membrana não pode ser molhável pela mistura líquida. Ao entrar em contato com os poros desta membrana, o líquido sofre depressão capilar. Existe uma pressão mínima a ser aplicada sobre a solução para permitir a ascensão do líquido nos poros capilares da membrana. Esta pressão é função da tensão superficial do líquido e do ângulo de contato do líquido com a matriz da membrana. Neste processo, a pressão aplicada é sempre inferior a esta pressão mínima. A membrana não contribui para a seletividade, ela age somente como um mero suporte físico da interface líquido-vapor. A seletividade do método é a mesma observada em destilação convencional.

O método apresenta como vantagens a possibilidade de se operar a temperaturas mais baixas que os processos térmicos convencionais e por não ser limitado pela pressão osmótica das

soluções.

Soluções diluídas de etanol-água, foram concentradas com o uso da destilação por membranas por Gostoldi [19], que utilizou membranas de politetrafluoretileno com tamanho nominal de poros igual a  $0,2 \mu\text{m}$  e com uma espessura de  $60 \mu\text{m}$ .

Experimentos com destilação em membranas, podem ser conduzidos de duas maneiras. No modo "contato direto", as duas fases são líquidas e ficam em contato com a membrana. A fase gasosa fica ocluída nos poros da membrana e, a força motriz para o transporte de massa de uma fase para outra, é a diferença de temperatura entre as fases. Outra possibilidade é manter a fase líquida diretamente em contato com a membrana e a fase vapor, na outra face da membrana, mantida sob baixa pressão. Neste caso a remoção do vapor pode se dar aplicando-se vácuo ou por uma corrente de gás inerte na fase vapor.

### 1.3 - PERVAPORAÇÃO

O fenômeno da pervaporação foi mencionado por Kober [21] em 1917, que o observou durante experimentos de diálise. Ele observou que ao deixar um saco de diálise contendo uma solução, fechado, ocorria a evaporação do solvente através da membrana.

A composição do vapor em equilíbrio termodinâmico com uma fase líquida é que vai determinar qual o grau de separação que pode ser obtido por evaporação ou destilação. Muitas vezes a separação é inadequada ou, no caso de misturas azeotrópicas, não existe. Fazendo-se uso da seletividade de transporte de massa em polímeros, podemos evaporar parcialmente misturas líquidas através de uma membrana. Neste processo, denominado pervaporação, combinamos a evaporação de componentes voláteis da mistura e sua difusão através da membrana; o grau de separação é determinado cineticamente pelas permeabilidades relativas das espécies.

Em pervaporação temos a possibilidade de separar um componente minoritário de uma mistura pela escolha adequada da membrana, mesmo que este seja o componente menos volátil. Esta versatilidade é possível, pois a permeabilidade de espécies através de uma membrana densa depende das interações entre permeante e polímero. Por exemplo, no caso de água em solventes orgânicos, utilizamos uma membrana seletiva à água e o produto principal será o retido. Por outro lado, quando o componente minoritário é um produto relevante, o processo deve ser conduzido no sentido de permitir sua coleta. Inclue-se neste caso o etanol presente em fermentados como o "vinho" da cana-de-açúcar. Pervaporação tem também aplicação na separação de misturas azeotrópicas, de misturas de líquidos com pontos de ebulição próximos [23] e na extração de etanol de bebidas, para obtê-las com baixo teor alcoólico. Este procedimento mantém o aroma, o gosto e a aparência do produto. Kita e colaboradores [26], utilizaram a pervaporação em membranas assimétricas de polieteramida para remover água produzida em reações de esterificação de ácidos carboxílicos. Além de reduzir pela metade

o tempo de reação o rendimento aumentou de 70 para 95%.

A força motriz do transporte de massa é o gradiente de potencial químico de cada um dos diferentes componentes através da membrana. Estes gradientes de potencial podem ser obtidos por diferenças entre as pressões de vapor dos diferentes componentes nas duas fases separadas pela membrana. Esta diminuição pode ser obtida por uma diferença na temperatura; pode também ser obtida aplicando-se vácuo no compartimento do permeado, ou passando uma corrente de gás inerte ou pressurizando-se a alimentação [24, 42, 43].

O mecanismo de transporte de massa e a descrição matemática da pervaporação, são abordados na literatura por diversos autores [24-41]. O transporte de um componente  $i$  de uma mistura líquida através de uma membrana densa para uma outra fase líquida ou gasosa, segue o modelo da solução-difusão. Através deste modelo o transporte de um componente  $i$  se dá em três etapas consecutivas: Sorção pela membrana polimérica a partir da solução de alimentação; difusão através da membrana de acordo com o seu gradiente de potencial químico e a desorção na face da membrana orientada para o permeado.

A descrição matemática para o transporte de massa em uma membrana densa, pode ser representado por uma relação fenomenológica apresentada na equação 3.

$$J_i = -L_i \text{ grad } \mu_i^m \quad (3)$$

na qual:

$J_i$  = fluxo do componente  $i$

$L_i$  = coeficiente fenomenológico

$\text{grad } \mu_i^m$  = gradiente de potencial químico de  $i$   
através da membrana

Podemos representar o gradiente de potencial químico de uma espécie como um gradiente de concentração, equação 4.

$$J_i = -D_i \frac{(C_i^1 - C_i^2)}{l} \quad (4)$$

na qual:

$J_i$  = fluxo do componente  $i$

$D_i$  = coeficiente de difusão do componente  $i$

$l$  = espessura da membrana

$C_i^1$  = concentração de  $i$  na interface da membrana com a solução de alimentação

$C_i^2$  = concentração de  $i$  na interface da membrana com o permeado

Para vapores com pequena atividade e gases, para os quais existe uma relação linear entre a concentração e a pressão, a solubilidade pode ser descrita a partir da lei de Henry, equação 5.

$$C_i = S_i \cdot p_i \quad (5)$$

na qual:

$C_i$  = concentração de equilíbrio de  $i$  na membrana

$S_i$  = coeficiente de solubilidade de  $i$

$p_i$  = pressão de vapor de  $i$  em contato com a membrana

Substituindo a equação 4 em 5, obtemos a equação 6.

$$J_i = D_i \cdot S_i \frac{(p_i^1 - p_i^2)}{l} \quad (6)$$

na qual:

$J_i$  = fluxo do componente  $i$

$D_i$  = coeficiente de difusão do componente  $i$

$S_i$  = coeficiente de solubilidade do componente  $i$

$l$  = espessura da membrana

$p_i^1$  = pressão de vapor de  $i$  na solução de  
alimentação

$p_i^2$  = pressão de vapor de  $i$  no efluente

Uma outra descrição do transporte de massa de um componente  $i$  através de membranas densas, pode ser dado pela permeabilidade, equação 7.

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (7)$$

na qual:

$P$  = permeabilidade do componente  $i$

$D$  = coeficiente de difusão do componente  $i$

$S$  = coeficiente de solubilidade do componente  $i$

A solubilidade na membrana depende do volume livre e das interações específicas entre a membrana e o permeante. Interações favoráveis causam o intumescimento da membrana, com isto ocorre um aumento no volume livre e na mobilidade dos segmentos poliméricos. Podemos relacionar a concentração de permeante com o seu coeficiente de difusão no polímero pela equação 8.

$$D_i = D_{o,i} \exp ( k \cdot C_i ) \quad (8)$$

na qual:

$D_i$  = coeficiente de difusão do componente  $i$

$D_{o,i}$  = coeficiente de difusão no limite de concentração zero do componente  $i$

$k$  = constante que depende da interação membrana-permeante

Inúmeras têm sido as tentativas de se predizer a permeabilidade e o fator de separação das membranas em experimentos de pervaporação. A maior dificuldade destes modelos está na determinação dos coeficientes de difusão e de solubilidade. Efeitos de acoplamento que ocorrem nas interações entre as moléculas permeantes e delas com a membrana, associados às alterações sofridas pela membrana na presença de um líquido, exigem destes modelos a identificação de várias relações difíceis de serem determinadas.

Huang e Fels desenvolveram um modelo a partir da teoria do volume livre aplicada à difusão, de Fujita; mais recentemente ampliaram este modelo utilizando a termodinâmica de Flory-Huggins [20]. Este modelo descreve o transporte de massa através de membranas densas em pervaporação, considerando o mecanismo da solução-difusão. Através deste modelo podemos calcular os parâmetros de interação binários e os coeficientes de difusão. O sistema n-hexano/benzeno/membranas de polietileno, foi utilizado para verificar o modelo. As razões entre as permeabilidades previstas pelo modelo e aquelas medidas a diferentes temperaturas e composições estão na faixa de 0,8 a 2,0.

Mulder e Smolders [27], propuseram um modelo de solução-difusão modificado que combina tanto parâmetros termodinâmicos quanto cinéticos no processo de pervaporação. As equações obtidas para o fluxo e os parâmetros de interação binários, se aproximam muito dos obtidos com o modelo de Huang e Fels.

Changluo e colaboradores [40], também desenvolveram um

modelo, introduzindo os efeitos de acoplamento na equação de fluxo, considerando a dependência dos coeficientes de difusão com a concentração e a atividade, prevista pela teoria de Flory-Huggins.

#### Efeitos da temperatura [31, 44, 45]

Um polímero amorfo acima de sua  $T_g$ , apresenta um contínuo movimento das cadeias, análogo ao movimento de moléculas no estado líquido. A intensidade destes movimentos aumenta com a temperatura e por consequência há um aumento no volume livre. A permeação nestes polímeros se dá através do volume livre, de acordo com o modelo da solução-difusão. Com um aumento no volume livre, ocorre também um aumento na permeabilidade. Esta relação pode ser expressa por uma equação de Arrhenius (9).

$$P = P_0 \exp \left( - E_p / RT \right) \quad (9)$$

na qual:

$P$  = permeabilidade

$P_0$  = permeabilidade quando  $E_p \ll RT$

$E_p$  = energia de ativação da permeação

Através da equação 9, podemos determinar a energia de ativação pela medida da permeabilidade a diferentes temperaturas. Normalmente, a energia de ativação mantém-se constante com a variação da temperatura em intervalos pequenos. Variações abruptas são observadas quando o polímero sofre transformações térmicas, tais como fusão ou transição vítrea [88].

Podemos expressar a energia de ativação como sendo o resultado de duas contribuições (10).

$$E_p = E_d + E_s \quad (10)$$

na qual:

$E_p$  = energia de ativação de permeação

$E_d$  = energia de ativação de difusão

$E_s$  = energia de ativação de dissolução  $\approx \Delta H_s$

( $\Delta H_s$  = entalpia de dissolução)

O efeito da temperatura na solubilidade é menos pronunciado que na difusão. O parâmetro de interação de Flory  $\chi$  é inversamente proporcional a temperatura, ou seja, em muitos casos um aumento na temperatura pode reduzir a solubilidade. Como a difusão está diretamente relacionada com a existência de volume livre, ela sempre aumentará com o aumento na temperatura.

#### Seletividade

A seletividade no transporte de massa por uma membrana para dois componentes  $i$  e  $j$ , é definida pela razão de suas permeabilidades (11).

$$SF_{ij} = P_i / P_j \quad (11)$$

na qual:

$SF_{ij}$  = fator de separação

$P_i$  = permeabilidade do componente  $i$

$P_j$  = permeabilidade do componente  $j$

A seletividade é um parâmetro útil para caracterizar as membranas e comparar processos de separação. Uma forma mais usual de se representar a seletividade, expressa pela letra  $\alpha$ , é apresentada na equação 12.

$$\alpha_{ij} = (y_i / y_j) / (x_i / x_j) \quad (12)$$

na qual:

$\alpha_{ij}$  = fator de separação

i = componente mais permeável

j = componente menos permeável

x = concentração na solução de alimentação

y = concentração no efluente ou permeato

### 1.3.1 - MODOS DE PERVAPORAÇÃO

#### Pervaporação convencional

Ensaio de pervaporação são conduzidos em uma cela com dois compartimentos separados por uma membrana. Existem diferentes modos de se operar o sistema. Classificamos com pervaporação convencional quando: i) mantemos a solução de alimentação à pressão atmosférica e ii) a remoção dos vapores no outro compartimento se dá com o uso de vácuo ou pelo arraste com um gás inerte. Estas duas situações estão ilustradas nas figuras 3 e 4.

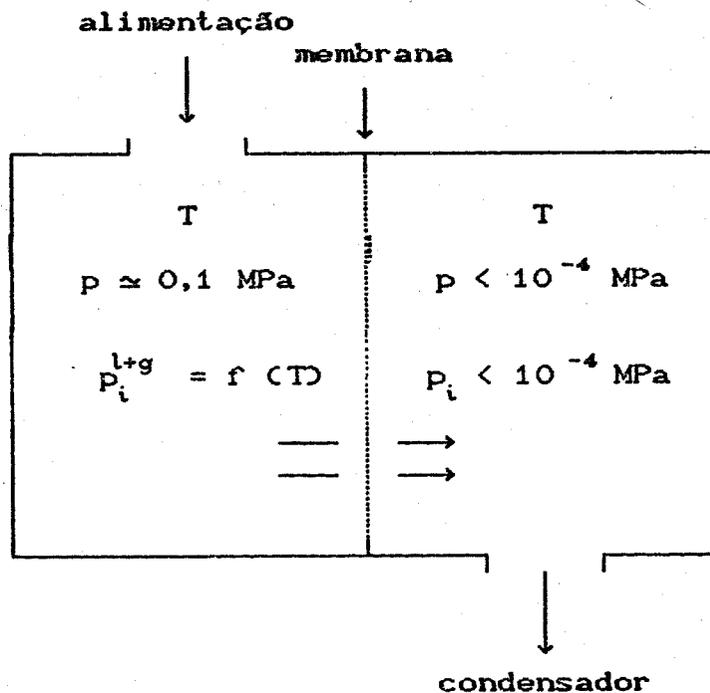


Figura 3 - Cela de pervaporação operada com o uso de vácuo.

T = temperatura; p = pressão atmosférica;  $p_i^{l+g}$  = pressão de vapor do componente i

Quando utilizamos vácuo, a pressão parcial do componente i na fase vapor é  $< 10^{-4}$  MPa, inferior à sua pressão de vapor. A

diferença entre as pressões de vapor é o que vai fornecer a força motriz do processo de permeação. Dos trabalhos encontrados na literatura, a quase totalidade utiliza o arraste do vapor por vácuo.

A utilização de arraste através de um gás inerte, tem sido pouco citada na literatura. O princípio deste modo de operação está ilustrado na figura 4.

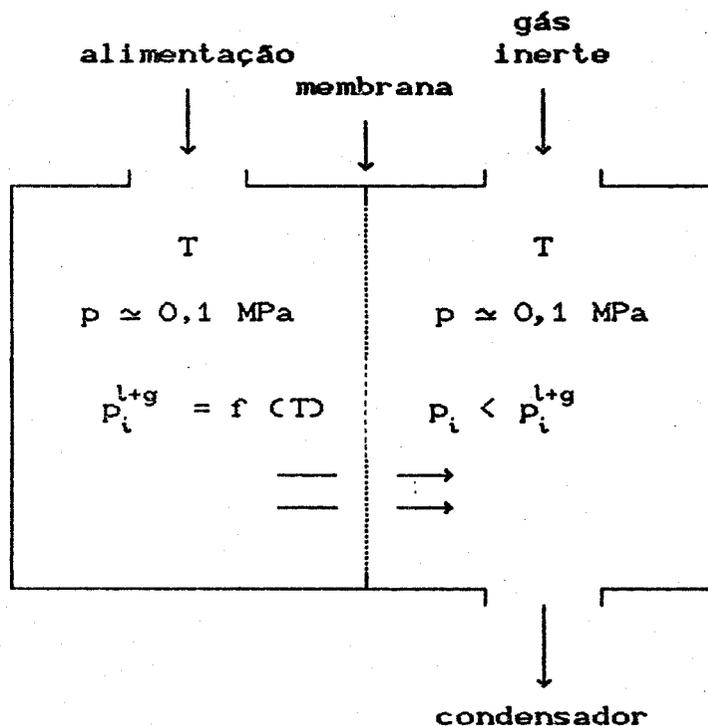


Figura 4 - Cella de pervaporação operada com o uso de uma corrente de gás inerte. T = temperatura; p = pressão atmosférica;  $p_i^{l+g}$  = pressão de vapor do componente i;  $p_i$  = pressão parcial do componente i

O gás inerte remove os vapores do componente i na fase vapor, permitindo que sua pressão parcial sempre seja menor que sua pressão de vapor de equilíbrio, sob pressão atmosférica e a uma dada temperatura T.

### Pervaporação pressurizada

A pressurização da solução de alimentação, em ensaios de pervaporação, foi originalmente proposta por este laboratório e a sua avaliação é um dos objetivos desta tese [46]. O esquema de operação está ilustrado na figura 5.

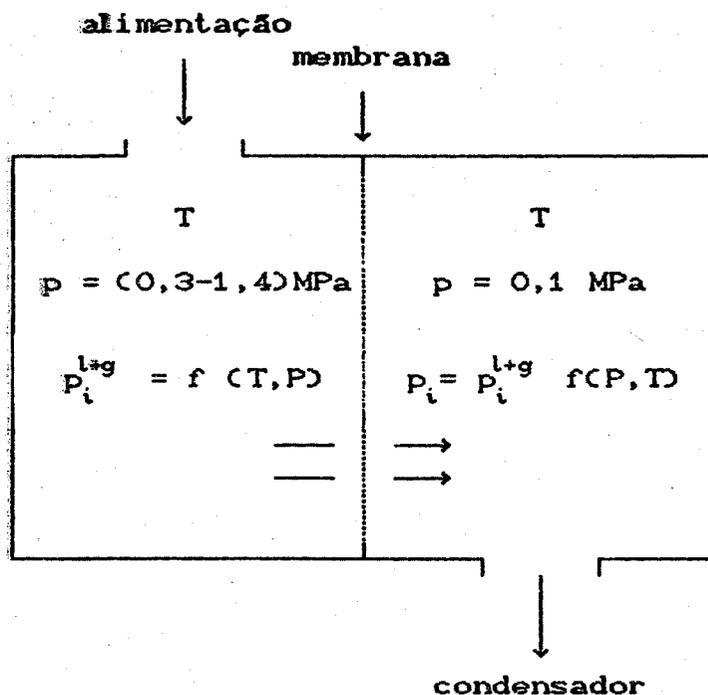


Figura 5 - Cella de pervaporação operada com a alimentação pressurizada. T = temperatura; p = pressão;  $p_i^{l+g}$  = pressão de vapor do componente i;  $p_i$  = pressão parcial do componente i

O que diferencia este sistema dos convencionais, é que neste caso a solução de alimentação é pressurizada e o compartimento do permeado é mantido sob pressão atmosférica.

A força motriz para o transporte de massa através da membrana, é dado pela diferença na pressão parcial de vapor do componente i nos dois compartimentos. Esta diferença é apresentada na equação 13 [42, 43].

$$p = p^* \exp ( V_m \cdot \Delta P / RT ) \quad (13)$$

na qual:

$p$  = pressão de vapor do líquido pressurizado

$p^*$  = pressão de vapor do líquido sob  $T$  e  $p$  ( pressão atmosférica )

$V_m$  = volume molar do líquido

$\Delta P$  = (pressão sobre líquido) - (pressão atmosférica)

#### 1.4 - MEMBRANAS PARA PERVAPORAÇÃO [9, 24, 39, 47, 86]

Na escolha de um polímero para produzir uma membrana, devemos satisfazer a seguinte condição: ele deve ser altamente permeável aos componentes que desejamos separar e muito pouco permeável àqueles que desejamos reter. De acordo com a equação 7, observamos que a permeabilidade é o resultado do produto dos coeficientes de difusão e solubilidade. Deste modo, para uma espécie apresentar alta permeabilidade, ela deverá ter um coeficiente de difusão e solubilidade elevados. Moléculas pequenas, como hidrogênio, oxigênio ou nitrogênio, apresentam altos coeficientes de difusão, mas baixos coeficientes de solubilidade na maioria dos polímeros. O dióxido de carbono e solventes orgânicos, por exemplo, apresentam um comportamento oposto.

A solubilidade é determinada primariamente pela natureza química do polímero e do permeante, e a difusividade é determinada pela estrutura física do polímero e pelo tamanho da molécula permeante. Normalmente, a solubilidade aumenta com o peso molecular da molécula permeante, enquanto que o coeficiente de difusão decresce com o tamanho e peso molecular do permeante.

Em polímeros elastoméricos, a solubilidade é o fator

limitante da permeabilidade, enquanto que a difusividade das moléculas é o que limita a permeabilidade dos polímeros semicristalinos. Isto significa que a permeabilidade aumenta com o peso molecular em membranas produzidas a partir de polímeros elastoméricos e diminui para polímeros semicristalinos.

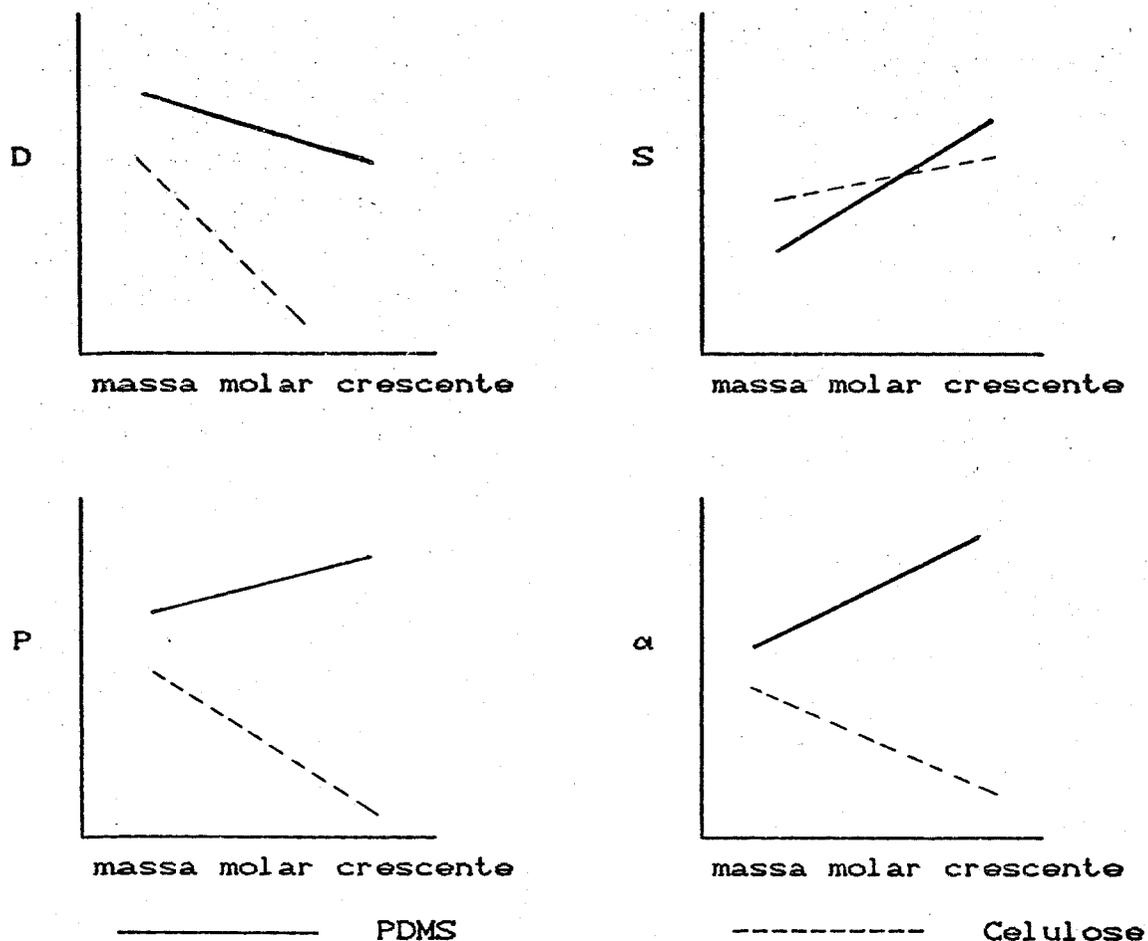


Figura 6 - Coeficientes de difusão e solubilidade, permeabilidade e seletividade de uma série homóloga de álcoois em membranas de polidimetilsiloxano (elastômero) e de celulose (semicristalino) em função da massa molar das moléculas permeantes. D = difusão; S = solubilidade; P = permeabilidade e  $\alpha$  = seletividade.

Um exemplo que nos auxilia a compreensão destes parâmetros foi dada por Strathmann [24, 39] no estudo da permeabilidade, difusão e solubilidade de uma série homóloga de álcoois com uma membrana elastomérica de polidimetilsiloxano e outra semicristalina, de celulose. Observou-se que ocorre um aumento na permeabilidade com o aumento no peso molecular, no polidimetilsiloxano e um decréscimo, na celulose. Este comportamento pode ser observado na figura 6.

Para removermos solventes orgânicos do ar ou da água, optamos por um polímero elastomérico; na remoção de água de solventes orgânicos, utilizamos um polímero semicristalino.

A cristalinidade dos polímeros está associada a sua natureza química e à temperatura. Polímeros mais lineares e com pequenas ramificações tendem a cristalizar com mais facilidade. Mesmo nestes casos, permanece amorfo cerca de 50% do volume. Acima da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , as regiões amorfas apresentam grande mobilidade, facilitando o transporte de massa. Procura-se sempre utilizar polímeros que a temperatura ambiente estejam acima de suas  $T_g$ s; a temperaturas inferiores a  $T_g$  virtualmente não ocorre transporte de massa.

Reunir todas propriedades desejáveis em uma membrana, nem sempre é tarefa fácil. As técnicas de preparação não são aplicáveis para todos polímeros, a matriz da membrana não pode ser dissolvida pelo permeante e em alguns casos, quando a  $T_g$  é muito alta, sua aplicação é inviabilizada. Podemos, por outro lado, modular as propriedades de uma membrana, reunindo as propriedades de dois ou mais polímeros diferentes, formando blendas, copolímeros ou enxertia. A permeabilidade pode também ser modificada pelo grau de reticulação do polímero e pela presença de aditivos sólidos.

### 1.4.1 - PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES ETANOL-ÁGUA

Dos trabalhos publicados sobre pervaporação, o sistema mais estudado é o das soluções etanólicas. O interesse maior é o das soluções nas quais o etanol encontra-se em concentrações inferiores a 10% e superiores a 90%. No primeiro caso, incluem-se os fermentados, cuja concentração do etanol está em torno de 8% e no segundo caso, o azeótropo com 95,6% de etanol. Para concentrar etanol de fermentados, utiliza-se membranas elastoméricas seletivas ao etanol. No azeótropo, a remoção da água por membranas semicristalinas é preferida.

#### Pervaporação de soluções diluídas de etanol em água

A performance das membranas utilizadas na concentração de etanol a partir de soluções aquosas, é apresentado na tabela I.

TABELA I - Eficiência das membranas seletivas ao etanol em soluções etanol-água

Polí- mero	Comp. Etanol (% m)	Espes. ( $\mu\text{m}$ )	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fluxo [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ]	$\alpha_{\text{etanol/}}/$ água	Referên- cias
PDMS	5	500	25	0,001	9	[28]
PDMS	7	-	37	-	8,4	[36]
PDMS	10	550	30	0,008	7,2	[72]
PDMS	10	500	25	0,011	8,9	[48]
PDMS	10	300	25	0,01	7,9	[9]
PDMS	4,2	180	25	0,028	10,5	[9]
PDMS	5	120	30	0,05	11	[57]
PDMS	5	100	22,5	0,024	7,6	[9]
PDMS	8	100	30	0,025	10,8	[56]
PDMS	5	30	30	0,163	4,5	[9]

continua

Continuação da tabela I

PDMS	4,5	50	50	0,480	5,1	[60]
PDMS	1	-	30	1	5,0	[49]
PDMS	5	30	30	0,163	4,5	[9]
PDMS	5	25	20	0,077	9	[76]
PDMS	5	25	90	1,906	9	[76]
PDMS	100	25	30	1,115	-	[76]
PDMS + SiO <sub>2</sub>	10	140	25	0,027	9,3	[48]
PDMS / PVDF	5	40	20	0,028	7	[28]
PDMS / PEs	0,1	100	25	0,027	7,0	[54]
PDMS / PE	10	2	30	0,4	6,0	[29]
HMDSO / PP	4	1	25	0,29	5,2	[55]
HMDSO / PC	4	0,034	25	0,46	4,5	[58]
PDMS-co- PSf	10	87	25	0,027	6,2	[48]
PDMS-co-Psf-co- PHS	10	72	25	0,058	7,7	[48]
PPP-g- PDMS	7,3	30-200	30	0,005	22,5	[59]
PVDMS	7	100	37	0,007	5,6	[36]
PTMSP	10	30-56	30	0,3	11,2	[9]
PVDF	7	100	37	0,243	3,4	[36]
FT 30	4,5	-	43	5,5	2,8	[51]
RC100	2,8	-	43	5,4	3,3	[51]
PEI/PSf	19,2	-	43	1,5	1,4	[9]
PEBA	9,4	46	50	0,22	3,0	[60]

O polímero mais utilizado, nestes experimentos, é o polidimetilsiloxano que aparece em treze trabalhos, conforme pode ser observado na tabela II.

TABELA II - Polímeros formadores das membranas seletivas ao etanol utilizadas em pervaporação

Polímero formador		Referências
PDMS	Polidimetilsiloxano	[9, 28, 36, 48, 49, 54, 55, 56, 57, 58, 60, 72, 76]
PDMS / PVF	Compósita de polidimetilsiloxano sobre poli(fluoreto de vinila) poroso	[28]
PVDMS	Polivinildimetilsiloxano	[36]
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)	[36]
HMDSO / PP	Polimerização por plasma de hexametildisiloxano sobre polipropileno poroso	[55]
HMDSO / PC	Polimerização por plasma de hexametildisiloxano sobre policarbonato poroso	[58]
PDMS / PEs	Compósita de polidimetilsiloxano sobre poliéster	[29, 54]
PDMS + 30% Sílica	Polidimetilsiloxano com carga	[48]
PDMS - PSf	Copolímero bloco de polidimetilsiloxano e polisulfona	[48]
PDMS - PSf - PHS	Copolímero bloco de polidimetilsiloxano, polisulfona e poli(4-hidroxiestireno)	[48]
FT30	Membrana comercial - Compósito aromático	[51]
RC100	Membrana comercial - Polieterureia compósita	[51]
PTMSP	Politrimetilsililpropeno	[9]
PEI / PSf	Compósita de polietilenoimina sobre polisulfona	[9]
PEBA	Copolímero de poliéter e poliamida	[60]

continua

TABELA II - Polímeros formadores das membranas seletivas ao etanol utilizadas em pervaporação (continuação)

Polímero formador		Referências
PPP-g- PDMS	Poli(1-fenil-1-propino) enxertado com polidimetilsiloxano	[59]
HFE-AA / PSf	Polimerização por plasma de hexafluoretano e alilamina sobre polisulfona porosa	[53]
PtBMA Es	Poli(terc-butil metacrilato-co-estireno)	[52]

Pervaporação de soluções com composição próxima ao azeótropo

As eficiências das membranas utilizadas em pervaporação, para a remoção seletiva de água, estão apresentadas na tabela III.

TABELA III - Eficiência das membranas seletivas à água em soluções água-etanol

Polí- mero	Comp. Água (% m)	Espes. ( $\mu$ m)	Temp. ( $^{\circ}$ C)	Fluxo [kg/(m <sup>2</sup> .h)]	$\alpha$ água/ etanol	Referên- cias
DT05	5	100	20	0,6	3,6	[19]
PSf2J	5	150	20	0,04	8	[19]
PSf2 / DACRON	5	160	20	0,038	6,5	[19]
PVF-g- VIMA	20	70	70	2,9	4	[62]
FEP-g- VAC	20	35	70	1,6	4	[62] continua

TABELA III - Eficiência das membranas seletivas à água em soluções água-etanol (continuação)

Polí- mero	Comp. Água (% m)	Espes. ( $\mu\text{m}$ )	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fluxo [ $\text{kg}/\text{cm}^2.\text{h}$ ]	$\alpha$ água/ etanol	Referên- cias
PAN-g- AAC	20	34	70	1,6	9	[62]
PVF-g- AAC/ $\text{K}^+$	20	80	70	2,0	250	[62]
CA	45	-	80	1,9	8,5	[52]
PFTE-g- VP	4,4	-	25	2,2	2,9	[52]
Quito- sana	4,4	-	40	6,5	17	[56]
PHM-co- PTFE	50	30-40	75	0,25	1740	[58]
AAM-AANa / PP	65,4	-	40	3,39	19,7	[60]

Diversos polímeros têm sido utilizados na produção destas membranas. O uso de blendas, de copolímeros, de polímeros enxertados e polimerizados por plasma tem permitido a modulação das propriedades das membranas. Os nomes dos polímeros listados na tabela III encontram-se na tabela IV.

Tabela IV - Polímeros formadores das membranas seletivas à água utilizadas em pervaporação

Polímero formador		Referências
DTOS	Blenda: acetato de celulose + triacetato de celulose	[28]
PSf2J	Polisulfona	[28,40]
PSf2J / Dacron	Compósita de polisulfona sobre Dacron	[28]
CTA	Triacetato de celulose	[40]
PVAc / PSf	Compósita de poli(acetato de vinila) sobre polisulfona	[40]
PSf / CA	Compósita de polisulfona sobre acetato de celulose	[40]
PVF-g-VIMA	Poli(fluoreto de vinila) enxertado com n-vinilmetilacetamida	[74]
FEP-g-VAC	Poli(hexafluoropropeno-co-tetrafluoretano) enxertado com vinil acetato	[74]
PAN-g-AAC	Poliacrilonitrila enxertado com ácido acrílico	[74]
PVF-g-AAC/K	Poli(fluoreto de vinila) enxertado com ácido acrílico em KCl	[74]
CA	Acetato de celulose	[27,632]
HEMA-AA/MAA/PP	Polimerização por plasma de 2-hidroxietil metacrilato + ácido acrílico, ou metacrílico, sobre polipropileno poroso	[61]
PTFE-g-Estireno	Politetrafluoretileno enxertado com estireno	[50]
PTFE-g-VP	Politetrafluoretileno enxertado com n-vinilpirrolidona	[63]
PAA / Nylon 6	Blenda reticulada de ácido poliacrílico + nylon 6	[65]

continua

Tabela IV - Polímeros formadores das membranas seletivas à água utilizadas em pervaporação (continuação)

Polímero formador		Referências
PVA / PC	Compósita de poli(álcool vinílico) fotoreticulado sobre policarbonato poroso	[66]
Quitosana		[67]
PHM	Polihidroximetileno	[69]
PHM- PTFE	Copolímero: Poli(hidroximetileno-co-tetrafluoretileno)	[69]
PVC + NaA	Poli(cloreto de vinila) carregado com um zeólito NaA	[70]
AAM-AANA / PP	Polimerização por plasma de acrilamida + ácido acrílico sobre polipropileno poroso	[71]
PSt	Poliestireno	[68]
Celofane		[62]

#### 1.4.2 - PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS À BASE DE POLIDIMETILSILOXANO

Nesta secção estão descritas as técnicas e materiais utilizados na preparação de membranas à base de polidimetilsiloxano, encontradas na literatura.

##### Membranas densas

A técnica de espalhamento de soluções com solventes voláteis é empregada para preparar membranas com esta estrutura. Hoover [35] utilizou cola de silicona RTV e cola de fluorsilicone 730 RTV da Dow Corning para preparar membranas a partir de soluções;

usou também tubos de sílica Silastic produzidos pela Dow Corning. Bengtson [60] preparou soluções de prepolímeros Silgard 182 e 184 da Dow Corning; os filmes eram formados sobre Teflon. Nakao [57] utilizou membranas de 120  $\mu\text{m}$  produzidas pela Fuji Systems Corporation. Ishihara [56], utilizou soluções de oligômero de polidimetilsiloxano com um agente reticulador à base de grupos acetoxissilil, as soluções foram espalhadas sobre Teflon. Okamoto [48] preparou soluções de um oligômero de sílica com grupos vinílicos e 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi) hexano como agente reticulador.

A incorporação de aditivos sólidos em PDMS é reportada no trabalho de Okamoto [48]; as soluções são preparadas com a resina KE-42S-RTV da Shin-etsu, sílica comercial e tolueno.

Copolímeros de PDMS-polisulfona-poli(4-hidroxiestireno) são utilizados no trabalho de Okamoto [48], soluções do copolímero em benzeno são espalhadas sobre uma superfície de mercúrio. Nagase [59] utilizou soluções do copolímeros de poli(1-fenil-1-propino)-PDMS em tolueno para formar filmes sobre Teflon.

#### Membranas compósitas

Fibras ocas compósitas com PDMS, são utilizadas no trabalho de Gudernatsch [49]; os autores não descrevem a origem ou preparação das fibras.

Membranas de PDMS com espessura inferior a 100  $\mu\text{m}$ , apresentam resistência mecânica muito baixa. Formar filmes sobre substratos porosos tem sido a maneira utilizada para contornar estes problemas. Blume [29] obtem filmes de PDMS da ordem de 2  $\mu\text{m}$  suportados sobre filmes de poliéster. Eustache [54], utiliza uma membrana comercial de PDMS sobre poliéster fabricada pela Rhône-Poulenc. Okamoto [48] espalha sobre água, soluções de PDMS-PS-PHS em benzeno; o filme formado é removido por um substrato poroso (policarbonato ou polipropileno).

A técnica de formar filmes muito finos polimerizados por plasma, é utilizada por Kashiwagi [55] e Inagaki [58]. Utilizando uma câmara com radio frequência, o monômero é injetado

por arraste de argônio. Os monômeros utilizados foram o hexametildisiloxano, tetrametoxisilano, tetrametildisiloxano e outros. O plasma provoca a quebra das ligações, que ao se recombinarem formam um polímero.

#### Membranas porosas

Estruturas porosas em membranas de silicona foram obtidas por Duc [75]. Prepara-se uma solução da resina Silastic-445 da Dow Corning com um catalizador e um solvente; a esta solução adiciona-se um aditivo (não revelado) que originará os poros após a vulcanização da resina.

Nesta tese é apresentado um método para produzir membranas porosas a partir do adesivo de silicona Silastic RTV 732 da Dow Corning.

#### Membranas assimétricas

A técnica de obtenção de membranas assimétricas, através do processo de inversão de fase, é amplamente utilizada quando se trata de polímeros não-reticulados. Este processo não permite a obtenção de membranas assimétricas com elastômeros.

Como é desejável obter membranas assimétricas de elastômeros, o estabelecimento de uma metodologia para esta finalidade tornou-se um dos objetivos desta tese.

## 1.5 - OBJETIVO

Os objetivos desta tese são os seguintes:

i) a determinação de fluxos e fatores de separação em pervaporação pressurizada;

ii) a avaliação da pervaporação pressurizada face à pervaporação convencional;

iii) a obtenção de membranas de PDMS, assimétricas;

iv) a avaliação destas membranas em pervaporação pressurizada.

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

### 2.1 - MATERIAIS

-Polidimetilsiloxano (PDMS), obtido a partir do adesivo de silicona RTV 732, Dow Corning, com as seguintes características [78]:

Dureza, ASTM D 676	25 Shore A
Resistência a tração, ASTM D 421	275 Psi
Alongamento, ASTM D 412	450 %
Condutividade térmica	$4,5 \times 10^{-4}$ cal/cm. °C.s

-Tolueno p.a., Merck;

-Etanol absoluto p.a., Merck;

-Glicerina p.a., Grupo Química;

-Acetona p.a., Central de purificação de solventes e reagentes do Instituto de Química da Unicamp;

-Manta de espuma de polietileno de 1 e 2 mm de espessura;

-Manta de borracha estireno-butadieno, especificação SB 3156, com espessura de 1 mm, ORION;

### 2.2. EQUIPAMENTOS

-Cela de pervaporação construída em aço carbono com revestimento anti-ferrugem, fabricada pela metalúrgica Staubli de Diadema - SP;

-Regulador de pressão de 0 a 15 kgf/cm<sup>2</sup>, White Martins;

-Termômetro digital com resolução de  $\pm 0,1$  °C, modelo TD820s com termopar de imersão CrAl, Engro;

-Termômetro digital com resolução de  $\pm 1$  °C, modelo 2100 com termopar de imersão CrAl, Engro;

-Bomba peristáltica, modelo A-114-4, Blue White;

-Densímetro para líquidos modelo DMA 602, cela de medida DMA 60, Anton Paar;

-Microscópio eletrônico de varredura, modelo T-300, JEOL;

-Balança semianalítica, modelo AM 5500, resolução  $\pm 0,01$  g, Marte;

-Cinta de aquecimento com potência de 200 watts, Fisatom;

## 2.3 - MÉTODOS

### Ensaio de pervaporação

#### Descrição do sistema.

Utiliza-se uma cela de aço-carbono com revestimento anti-ferrugem, conforme está ilustrado na figura 7. Ela mede 12 x 18 cm e tem as seguintes partes: duas tampas, dois compartimentos, sendo um do permeado e outro de alimentação, cada um com um volume interno de 80 cm<sup>3</sup>. A membrana é estendida sobre uma folha de papel filtro qualitativo e este é montado sobre uma chapa de alumínio perfurada. A área da membrana não intumescida que fica em contato com a solução é de  $8,1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ . O conjunto é fixado entre os compartimentos do permeado e da alimentação. Utiliza-se guarnições de espuma de polietileno ou borracha nas tampas e sobre a membrana. As quatro partes são mantidas unidas por parafusos.

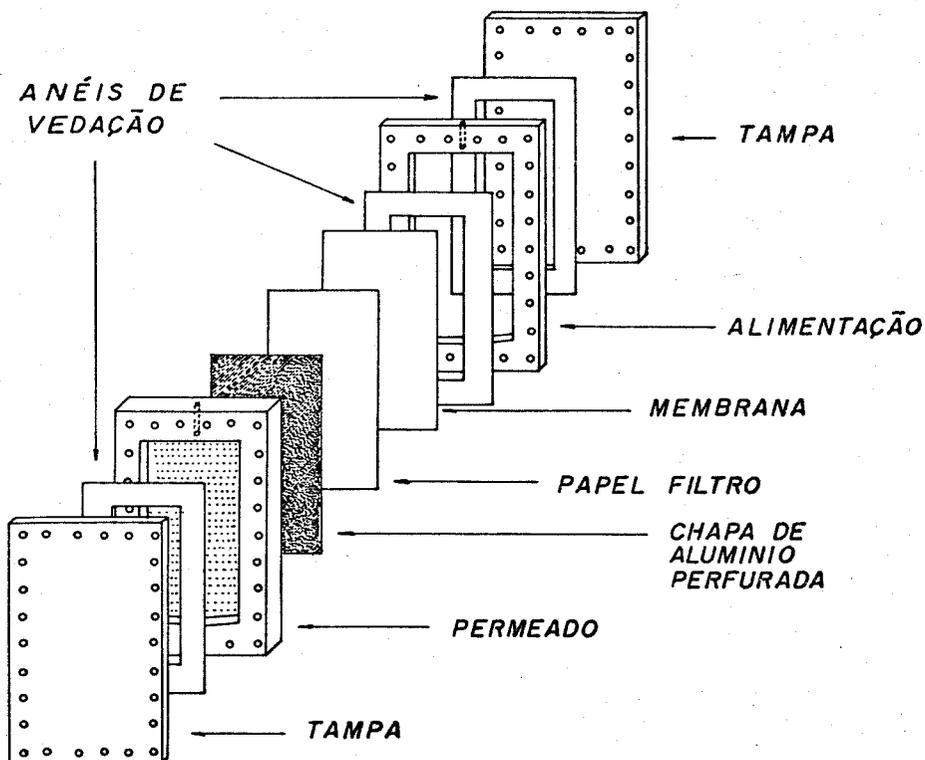


Figura 7 - Cela de pervaporação

Após a montagem, fixa-se externamente à cela (e) duas chapas de alumínio, conforme está ilustrado na figura 8 (d). As chapas servem para auxiliar a condução de calor da cinta de aquecimento para a cela. Coloca-se o conjunto (d,e) sobre uma mesa construída em metal, apoiada em um bloco de vermiculita, como isolamento (g). Enrola-se uma cinta de aquecimento (f) sobre a cela e cobre-se tudo com um envoltório de espuma de poliuretano (m). Introduz-se pela entrada superior do compartimento do permeado a ponta do termopar (a) ligado ao termômetro com escala decimal (h). A ponta do termopar fica em contato com a parede interna da cela. Coloca-se o outro termopar (b) externamente para monitorar a temperatura externa da cela. Conecta-se o conjunto ao sistema de alimentação (c) pela entrada superior da cela.

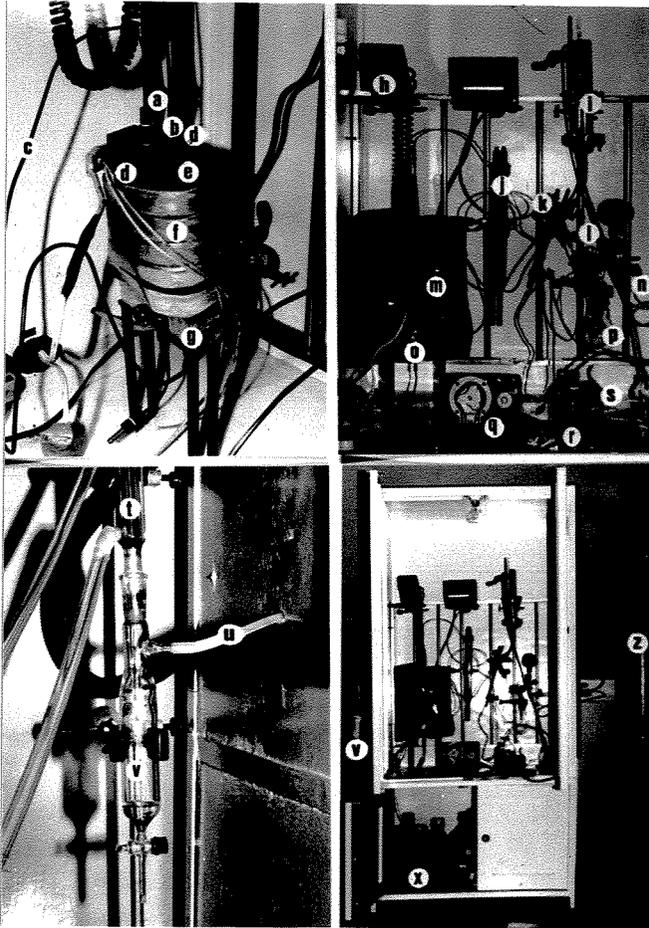
#### Procedimento de operação.

Carrega-se o sistema com o líquido à temperatura ambiente (r) pela torneira o, utilizando-se uma bomba peristáltica (q). As torneiras o, k e n ficam abertas enquanto a torneira l fica fechada. Quando a cela (e) e o reservatório (i) estiverem cheios, o excesso de líquido vaza pela torneira n, neste momento ; fecham-se as torneiras o e n. Aplica-se a pressão utilizando-se um cilindro de nitrogênio comercial (z). Ajusta-se a tensão no Varivolt (x), para obter a temperatura desejada na cela. Liga-se o sistema de termostatização da caixa, que se constitui no seguinte conjunto: um termômetro controlador (j), uma lâmpada para aquecimento (p) e um relé (s). A temperatura da caixa é ajustada para 30 °C. O controle da temperatura torna-se necessário devido às variações que ocorrem na temperatura ambiente durante o dia. Com este controle minimizam-se as variações da temperatura da cela durante os ensaios. A temperatura da cela estabiliza cerca de cinco horas após o ajuste da tensão no Varivolt (x).

O permeado flui pela saída inferior da cela, a qual é conectada por um tubo de polietileno (w) a um sistema de coleta. O coletor é constituído por um frasco com uma entrada lateral (v), que tem em sua base uma torneira de vidro esmerilhado e um condensador (t) localizado na parte superior.

Figura 8 - Sistema utilizado para conduzir os ensaios de pervaporação

- a - termopar introduzido no interior da cela
- b - termopar introduzido externamente à cela
- c - tubo de alimentação da cela
- d - placas de alumínio
- e - cela
- f - cinta de aquecimento
- g - suporte da cela
- h - termômetro com escala decimal
- i - reservatório do líquido de alimentação
- j - termômetro controlador
- k - torneira
- l - torneira
- m - espuma de poliuretano
- n - torneira
- o - torneira
- p - lâmpada
- q - bomba peristáltica
- r - líquido de alimentação
- s - relé
- t - condensador
- u - tubo de polietileno
- v - reservatório do coletor
- x - Varivolt
- z - cilindro de nitrogênio



A recarga do sistema durante os ensaios é feita pela torneira l. Com este procedimento, evita-se uma variação da temperatura no interior da cela. Inicialmente, fecham-se a torneira k, a válvula de saída do cilindro de nitrogênio (z) e abre-se a torneira n. Neste momento conecta-se a bomba na entrada lateral (l), recarregando-se até esgotar o líquido pela torneira n. Fecha-se as torneiras l e n, aplica-se novamente a pressão e abre-se a torneira k.

A cada intervalo de trinta minutos, são medidas a temperatura interna, a pressão e a massa do permeado; após três medidas, ajusta-se uma nova pressão. Para os ensaios nos quais a permeabilidade é muito baixa, aumenta-se o intervalo de tempo entre as medidas.

Adiciona-se azul de metileno às soluções de alimentação da cela (r) para identificar a ocorrência de vazamentos no sistema. A ausência deste corante no efluente (v), indica que não está ocorrendo vazamento. Este corante não permeia membranas densas de PDMS.

#### Preparação de amostras para microscopia eletrônica de varredura

As amostras que contém resíduos de solventes não voláteis são agitadas em etanol e submetidas ao vácuo num dessecador. Para o exame da secção transversal ao plano das membranas, as membranas são intumescidas com etanol, resfriadas em nitrogênio líquido e fraturadas por flexão. PDMS é um elastômero à temperatura ambiente e tem uma Tg de  $-127^{\circ}\text{C}$  [31] e Tm =  $-45^{\circ}\text{C}$  [77]. Para evitar a mobilidade das cadeias durante a flexão, o que pode distorcer a microestrutura interna, a fratura é feita numa temperatura muito abaixo de sua Tg.

O microscópio gera um feixe de elétrons através de um filamento de tungstênio submetido a alta tensão (5-30 kV). Este feixe incide diretamente sobre a amostra, a qual deve dissipá-lo para evitar a radiação, o que dificulta a observação [79]. Polímeros são, na grande maioria, maus condutores de eletricidade; para permitir sua observação devemos prover uma

camada condutora para dissipar os elétrons.

As amostras são fixadas com fita adesiva condutora sobre porta-amostra de latão. Sua superfície é metalizada através da evaporação de uma fina camada de ouro. Utiliza-se um evaporador que contém uma câmara de alto vácuo ( $<10^{-6}$  MPa), onde um fio de ouro é aquecido sobre um filamento de tungstênio. O ouro evapora em estado monoatômico e condensa formando um filme fino sobre a superfície da amostra [80]. A espessura do filme pode ser variada. Neste trabalho foram usados filmes com espessura de cerca de 10 nm.

O microscópio registra automaticamente uma legenda na micrografia: o primeiro número, da esquerda para a direita, indica o tamanho da barra em  $\mu\text{m}$ , o segundo, a tensão elétrica de trabalho em kV. Os demais dígitos identificam a foto.

## 2.4 - MEMBRANAS

### 2.4.1 - PREPARAÇÃO E MORFOLOGIA

#### Membranas densas de PDMS

##### Preparação

As membranas densas foram preparadas a partir de soluções da resina RTV (vulcanizável à temperatura ambiente) em um solvente volátil. O espalhamento de filmes destas soluções originam filmes densos após a evaporação do solvente. A resina utilizada foi o adesivo de silicona 732 RTV fabricado pela Dow Corning, na qual ocorre a reticulação da resina paralelamente à evaporação do solvente.

Dissolve-se o adesivo de silicona em tolueno, numa proporção em massa de 1,0:1,4. Após homogeneizar a solução através de agitação mecânica seguida de centrifugação, espalha-se a mesma sobre uma superfície plana não aderente. Esta superfície pode ser uma placa de vidro recoberta com um filme de PVC, polietileno ou

Teflon, ou ainda uma placa de polipropileno, por exemplo.

Este procedimento é ilustrado na figura 9. Derrama-se a solução, preparada num frasco de polietileno (a), sobre uma placa de vidro recoberta com um filme de PVC (b). Utiliza-se um fio de níquel-cromo (c) de 0,4 mm como limitador de espessura. Puxa-se o filme com auxílio de um bastão de vidro (d) sobre a placa. Após um período de vinte e quatro horas, retira-se o filme formado, guardando-o entre duas folhas de papel.

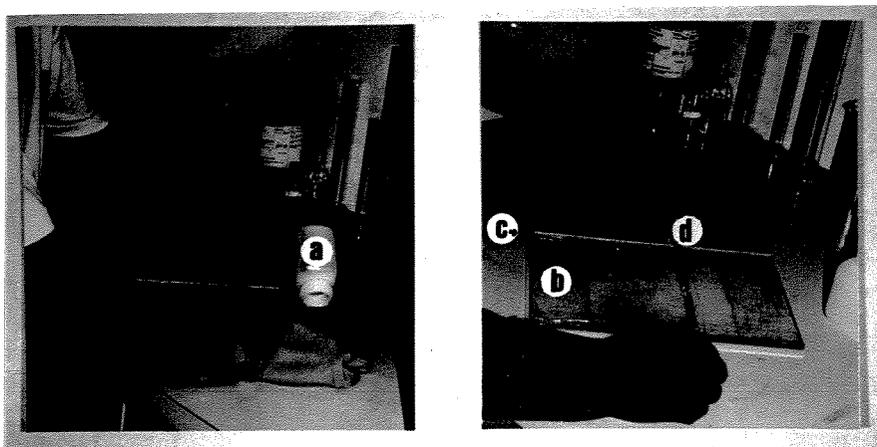


Figura 9 - Procedimento para a preparação das membranas. a- solução; b- placa de vidro recoberta com PVC; c- limitador de espessura; d- bastão de vidro

A espessura final da membrana depende da concentração do polímero na solução e da espessura do limitador. Sob as condições de preparação descritas, obtem-se filmes com espessura aproximada de 100  $\mu\text{m}$ .

Usando-se este método, porém diminuindo-se a espessura do limitador e diluindo-se mais a solução, pode-se obter membranas muito finas, com espessura de alguns micrometros. Entretanto, o manuseio destes filmes é difícil, eles se dobram facilmente e aderem entre si.

Prepararam-se vários lotes de membranas densas, seguindo-se

sempre o mesmo procedimento de preparação. Para se obter membranas mais espessas, aumentou-se a espessura do limitador para 1 e 2 mm. No primeiro caso obteve-se membranas com uma espessura média de 218  $\mu\text{m}$  e no segundo, 543  $\mu\text{m}$ .

### Morfologia

Micrografias de membranas densas são mostradas na figura 10. Pode-se observar uma superfície obtida por fratura (a) e uma das faces do filme (b). Podemos observar em alguns casos a presença de rachaduras na secção de fratura, entretanto não se tem evidência visual de rachaduras na superfície.

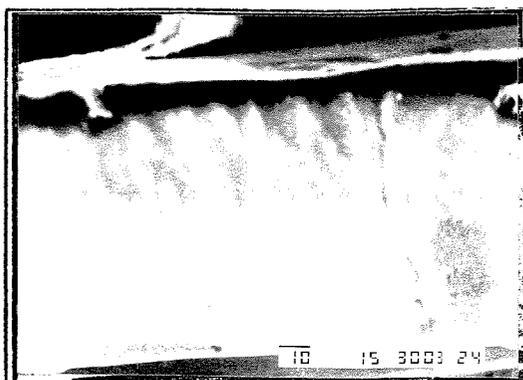
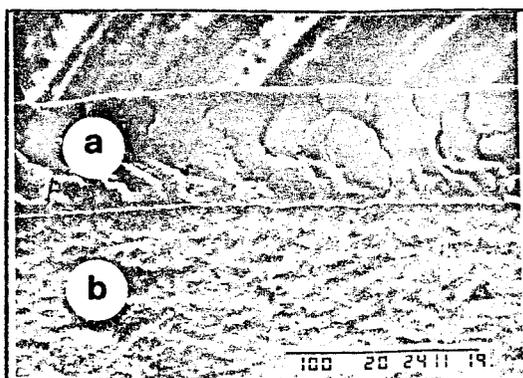
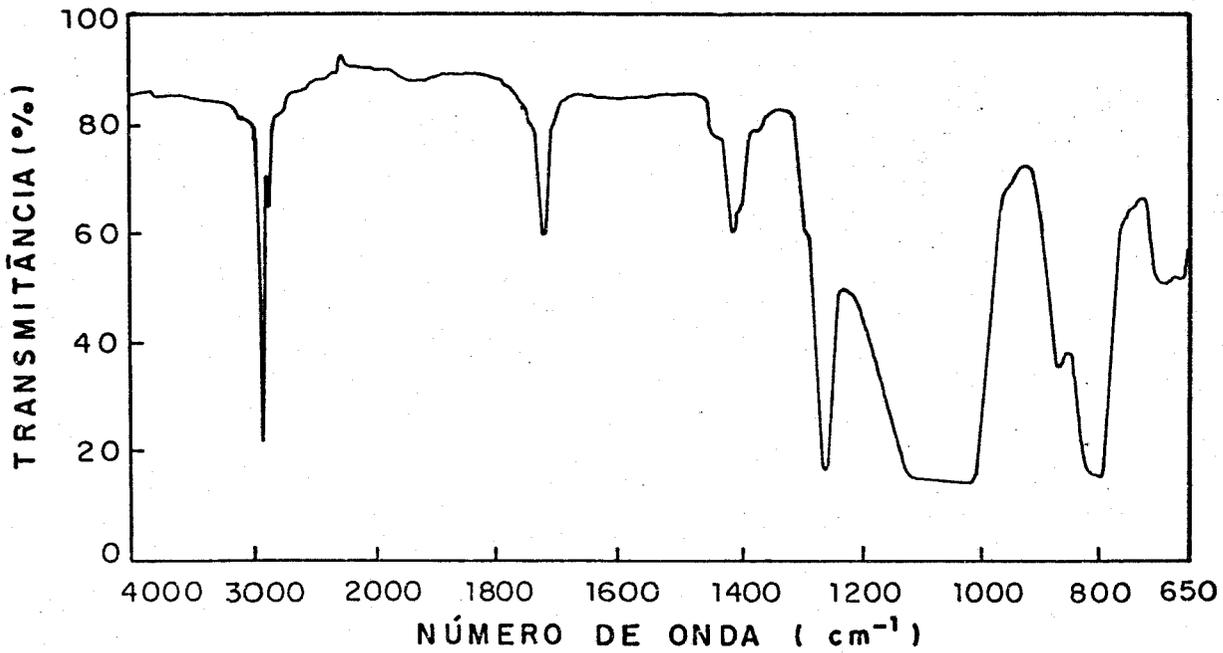


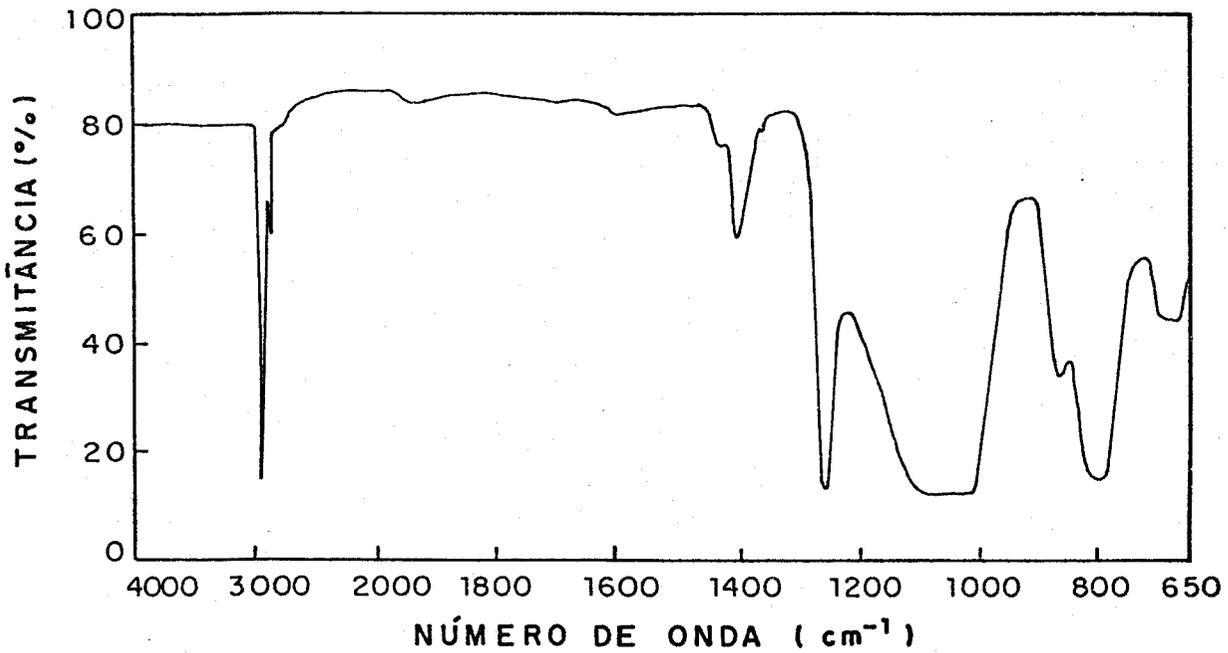
Figura 10 - Micrografias de membranas densas de PDMS;  
a - secção de fratura; b - superfície

### Análise química do PDMS por infravermelho

Com o objetivo de caracterizar quimicamente o adesivo de silicone RTV 732, obteve-se espectros na região do infravermelho



Adesivo na forma gel, antes da reticulação



Adesivo após a reticulação, elastômero

Figura 11 - Espectros de infravermelho do adesivo de silicona 732 RTV da Dow Corning

antes e após a sua reticulação. A resina é formada por um oligômero de PDMS acetilado na forma de gel. Apresenta uma banda em  $1725\text{ cm}^{-1}$ , atribuído à carbonila, conforme se pode observar na figura 11. Esta banda não aparece no espectro do filme reticulado.

Ao compararmos o espectro do filme reticulado com a literatura [81], constatamos que se trata de PDMS, figura 12.

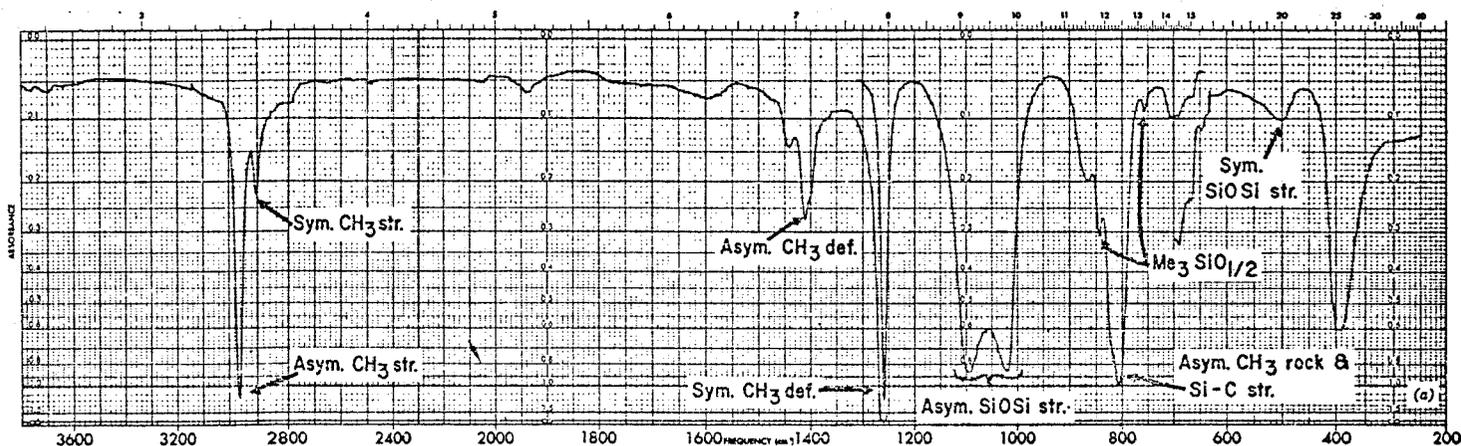
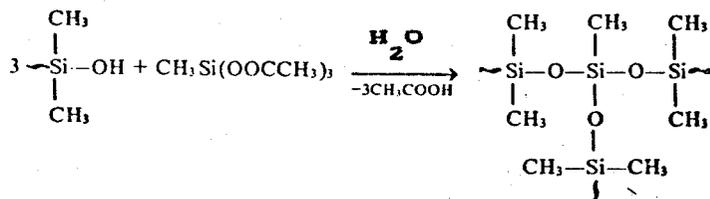


Figura 12 - Espectro de infravermelho de Polidimetilsiloxano

A reação de reticulação inicia quando a resina fica em contato com a umidade do ar. Triacetoximetilsilano reage com água, formando uma espécie reativa, o trihidroximetilsilano. Este intermediário reage com o oligômero, através da condensação com grupos silanóis terminais [45, 77]. A reação global está representada abaixo:



## Membranas esponjosas de PDMS

### **Preparação**

Membranas obtidas a partir de soluções do polímero em solvente apresentam uma estrutura densa, simétrica. A adição de um terceiro componente, um não solvente do polímero reticulado, provoca alterações morfológicas no filme de PDMS formado. Ocorre o surgimento de poros, que conferem ao material uma estrutura esponjosa.

O procedimento de preparação de membranas esponjosas de PDMS é o seguinte: prepara-se uma solução ternária de glicerina, adesivo de silicona RTV e tolueno na proporção de 1,0:1,9:4,1 em um frasco de polietileno. Espalha-se esta solução, conforme ilustra a figura 9, sobre uma placa de vidro recoberta com um filme de PVC plastificado (b). Utiliza-se um limitador de espessura de 0,4 mm (c) e puxa-se o filme sobre a placa com auxílio de um bastão de vidro (d). Após um período de vinte e quatro horas, o filme formado é retirado e lavado, sob agitação mecânica, em etanol.

### **Morfologia**

Micrografias das duas faces e da secção de fratura de uma destas membranas estão na figura 13. Pode-se perceber que as duas faces não apresentam a mesma estrutura, a micrografia 13a é da face que fica em contato com o filme de PVC. Examinando-se a micrografia 13c, percebe-se que os poros não são somente superficiais, estando distribuídos por toda a espessura da membrana.

Para identificar a existência de poros passantes entre uma face e outra, colocou-se a membrana na interface líquido-vapor de uma solução de azul de metileno em etanol. Pressurizando-se a fase líquida, observou-se jatos de solução através da membrana, o que demonstra que os poros são passantes. Esta característica impossibilita o uso destas membranas em pervaporação.

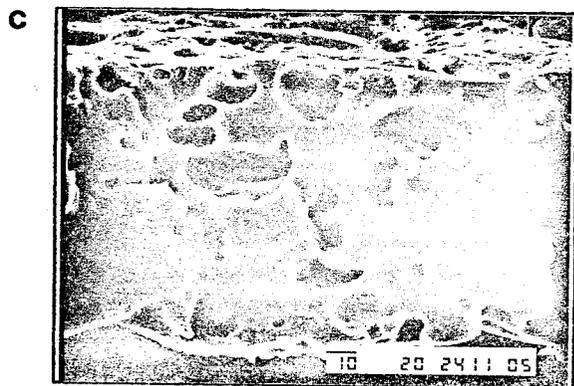
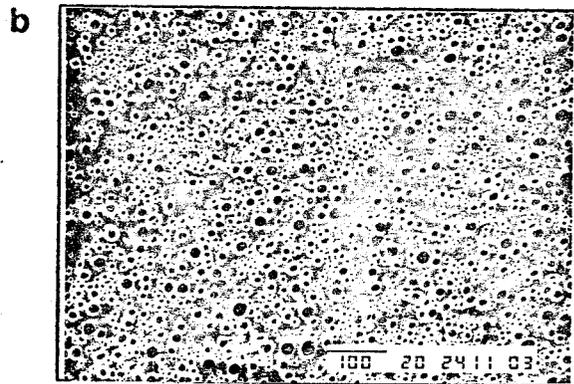
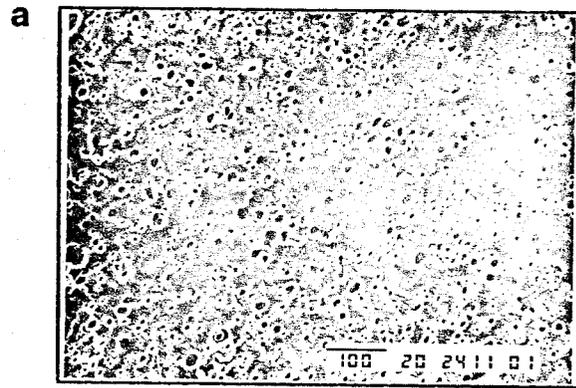


Figura 13 - Micrografias da membrana esponjosa de PDMS.

a - superfície formada sobre a placa; b - superfície formada em contato com o ar; c - secção de fratura.

## Membranas assimétricas de PDMS

### Princípio do método

Soluções do adesivo de silicona em solvente, ao serem espalhadas originam filmes densos após a reticulação e evaporação do solvente. O espalhamento de uma solução ternária, adesivo de silicona/solvente/não solvente sobre um filme denso, pré-formado, origina um filme com duas camadas, uma densa e outra porosa. A espessura de cada camada é controlada com o uso de limitadores de espessura.

A seguir, serão descritas algumas preparações de membranas assimétricas e os respectivos resultados.

### Preparação 1

Preparam-se duas soluções com o adesivo de silicona RTV. Uma binária, do adesivo em tolueno na proporção de 1,0:1,6 em massa e a segunda, uma solução ternária de glicerina, adesivo de silicona e tolueno na proporção de 1,0:1,4:2,1, em massa. Seguindo-se o mesmo procedimento ilustrado na figura 9, espalha-se um filme da solução binária sobre uma placa de vidro recoberta com PVC, utilizando-se uma fita adesiva de 0,16 mm como limitador de espessura. Em seguida, com o uso de um fio de níquel-cromo, aumenta-se a espessura do limitador para 0,4 mm. Observa-se um intervalo de um minuto e espalha-se a solução ternária sobre o primeiro filme. Após um período de vinte e quatro horas, retira-se o filme da placa e extrai-se a glicerina com etanol, mantendo o sistema sob agitação mecânica.

### Morfologia

Através desta técnica, obteve-se uma membrana com estrutura assimétrica, ou seja, observa-se uma mudança estrutural ao longo da secção de fratura. Na figura 14, pode-se observar esta estrutura.

Realizaram-se outras preparações de membranas assimétricas utilizando a mesma técnica, porém variando-se algumas condições. Estas preparações estão descritas a seguir.

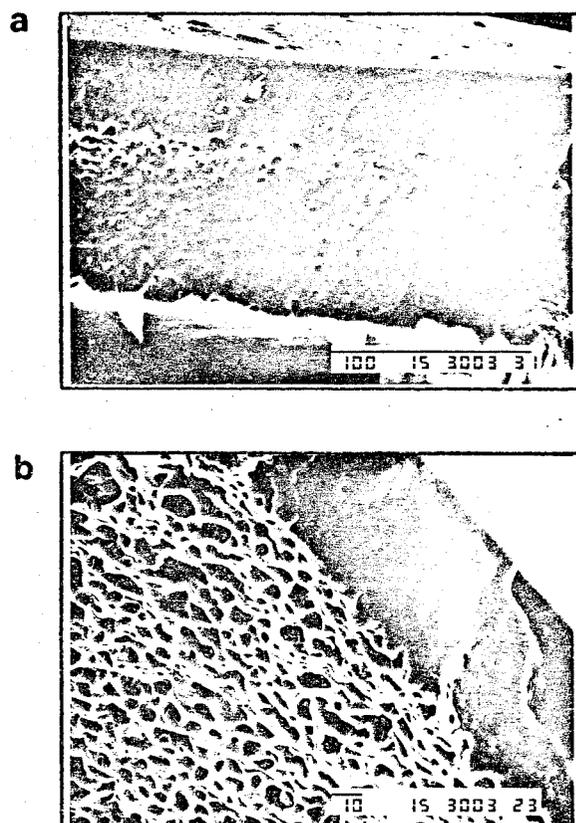


Figura 14 - Micrografia de uma membrana assimétrica de PDMS.  
a - secção de fratura; b - fratura e face porosa.

## Preparação 2

Foram utilizadas as seguintes soluções:

i) solução sílica/tolueno = 1,0:2,4

ii) solução glicerina/sílica/tolueno = 1,0:0,9:1,6

Espalha-se o primeiro filme, de solução binária, com um limitador de 0,05 mm; observa-se um intervalo de sete minutos; espalha-se o segundo filme com a solução ternária, usando um limitador de 0,4 mm.

A estrutura desta membrana pode ser observada na figura 15. A micrografia *a* é da secção de fratura, observa-se uma região densa e outra porosa. As micrografias *b* e *c* são, respectivamente, das superfícies porosa e densa. Nesta preparação, o uso de um limitador de menor espessura do que na primeira preparação ocasionou a redução da espessura da camada densa.

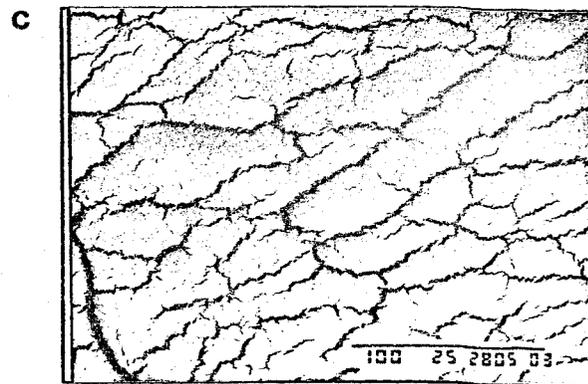
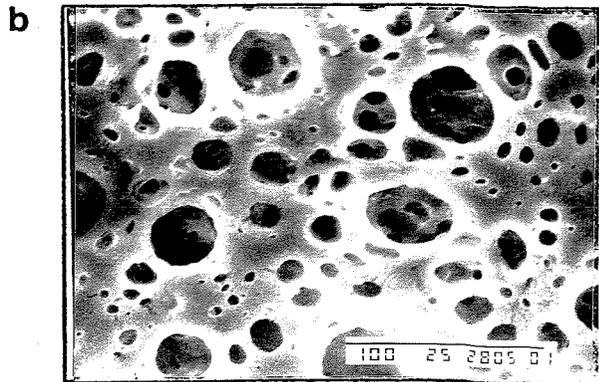
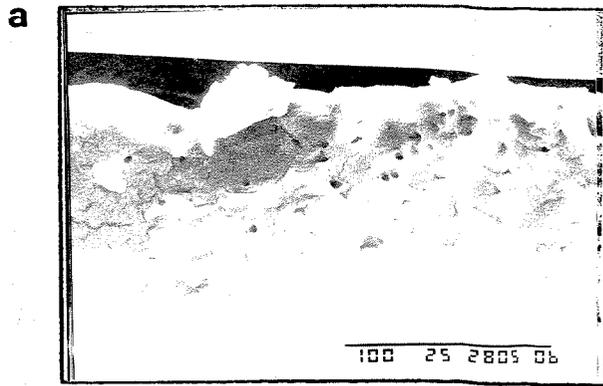


Figura 15 - Membrana assimétrica de PDMS - preparação 2  
a- secção de fratura; b- superfície porosa;  
c- superfície densa

### Preparação 3

Soluções utilizadas:

i) solução sílica/tolueno = 1,0:1,5

ii) solução glicerina/silicona/tolueno = 1,0:1,7:2,4

Espalha-se o primeiro filme (solução binária), com um

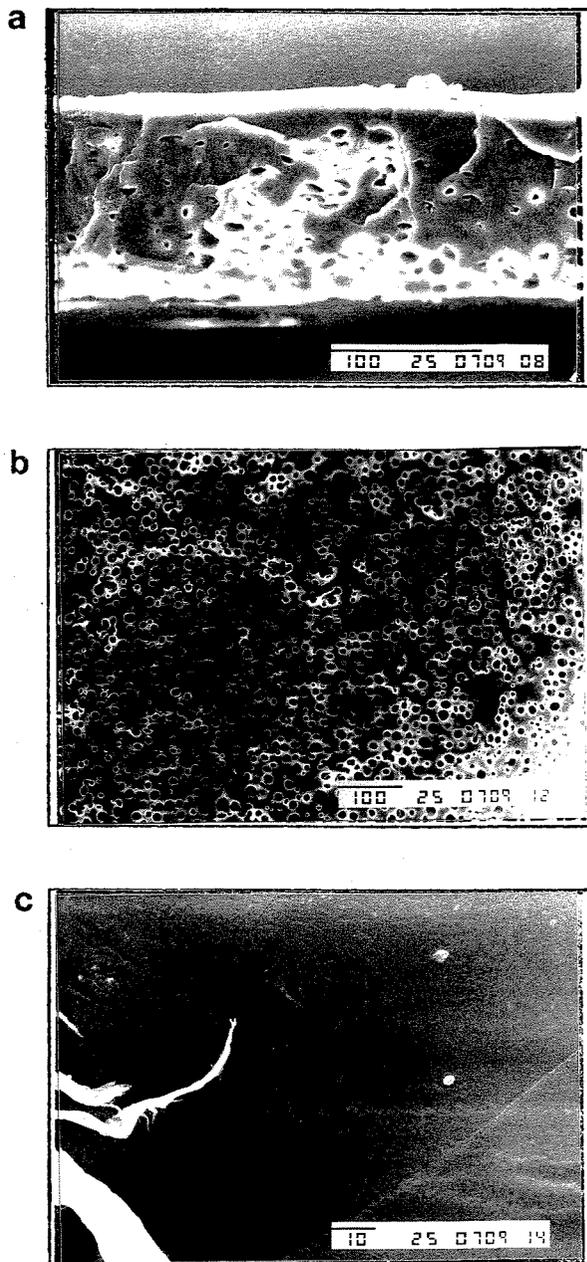


Figura 16 - Membrana assimétrica de PDMS - preparação 3.

a - fratura; b - superfície porosa; c - superfície densa

limitador de 0,05 mm; observa-se um intervalo de quatro minutos; o limitador é substituído por um de 0,4 mm e espalha-se o segundo filme com a solução ternária.

Micrografias desta preparação, são apresentadas na figura 16. Observa-se, neste caso a ausência de rachaduras na face densa (micrografia b).

#### Preparação 4

Soluções utilizadas:

i) solução sílica/tolueno = 1,0:2,2

ii) solução glicerina/sílica/tolueno = 1,0:1,9:4,1

Espalha-se o primeiro filme (solução binária) com um limitador de 0,05 mm; observa-se um intervalo de três minutos; o limitador é substituído por um de 0,4 mm, espalha-se o segundo filme com a solução ternária.

Novamente, observa-se rachaduras na superfície densa, (micrografia c da figura 17). A solução ternária usada nesta preparação foi a mesma que a utilizada na preparação da membrana esponjosa de PDMS, figura 13. Podemos perceber a semelhança entre as estruturas da micrografia b da figura 13 e da micrografia b da figura 17.

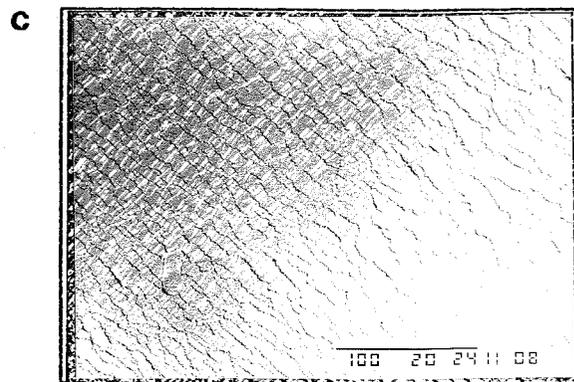
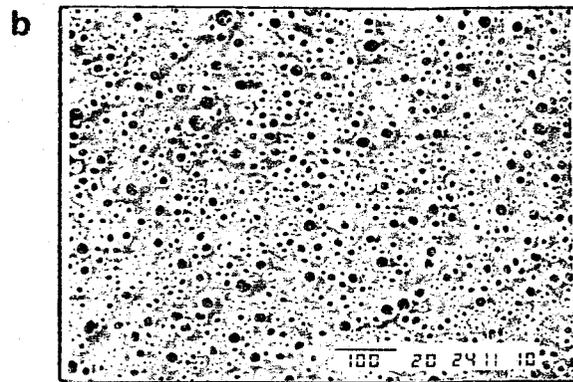
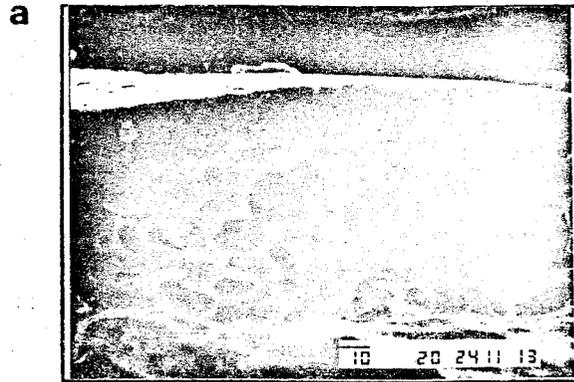


Figura 17 - Membrana assimétrica de PDMS - preparação 4  
a- secção de fratura                      b- superfície porosa  
c- superfície densa

## 2.4.2 - ASPECTO DAS MEMBRANAS

Membranas densas de PDMS, com espessura de 100  $\mu\text{m}$  ou menos, são transparentes e autoadesivas. Uma vez unidas podem se romper ao tentar-se a separação. À medida que aumenta a espessura, tornam-se gradativamente mais opacas e de fácil manuseio.

Membranas esponjosas são opacas (devido à presença dos poros) e são pouco autoadesivas. Uma membrana esponjosa pode ser amassada e mesmo assim retoma facilmente a forma inicial.

Membranas assimétricas são também opacas. Sua face densa pode ser facilmente identificada devido ao brilho; a face porosa apresenta uma superfície fosca, sem brilho.

## 2.5 - PERMEABILIDADE

Investigou-se a permeabilidade das membranas de PDMS utilizando-se o sistema de pervaporação ilustrado na figura 8. Para a otimização das condições de operação, realizaram-se ensaios com líquidos puros, sujeitos a diferentes temperaturas e pressões no compartimento de alimentação.

### 2.5.1 - PERMEABILIDADE DE ETANOL

Os ensaios com etanol foram realizados a temperaturas no intervalo entre 50 e 100  $^{\circ}\text{C}$ . Carrega-se o sistema de pervaporação, ilustrado na figura 8, com uma solução de azul de metileno em etanol à temperatura ambiente. Pressuriza-se a alimentação com uma pressão de 2,5  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  ( $1 \text{ kgf}/\text{cm}^2 = 0,098 \text{ MPa}$ ) e aplica-se tensão elétrica à cinta de aquecimento. Inicia-se as medidas após a estabilização da temperatura. Toma-se leituras de fluxo do líquido em função do tempo, aplicando-se pressões no intervalo entre 2,5 e 12,5  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  ao compartimento de alimentação.

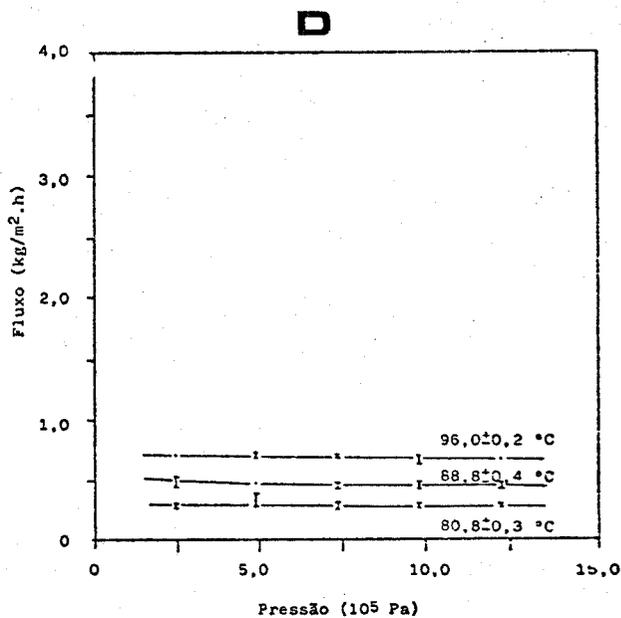
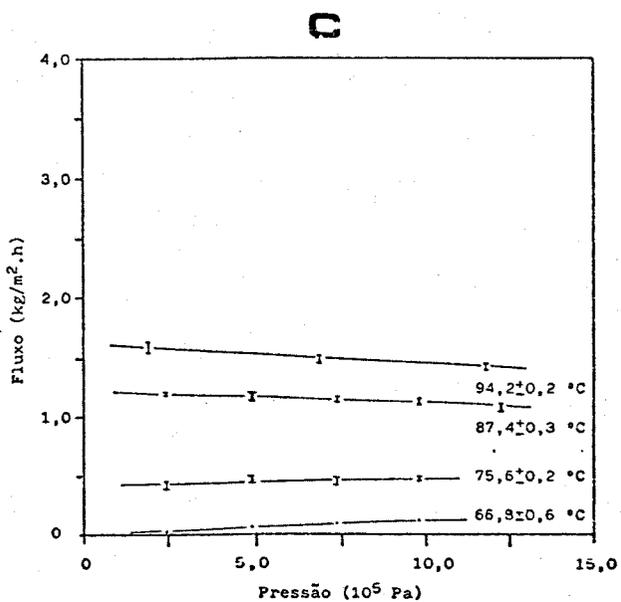
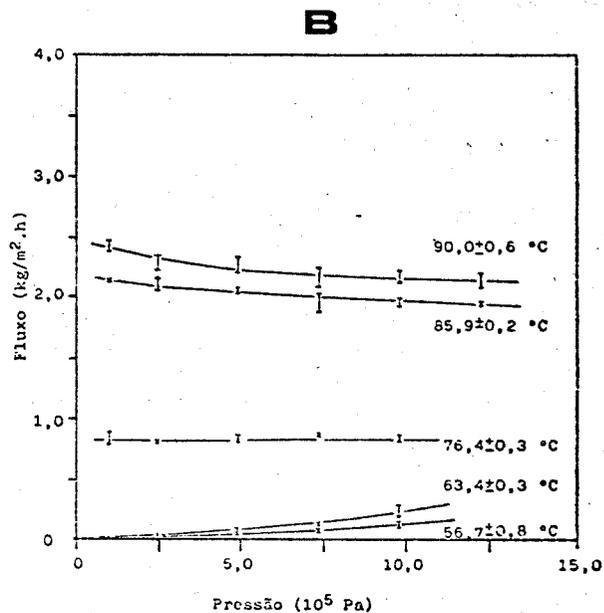
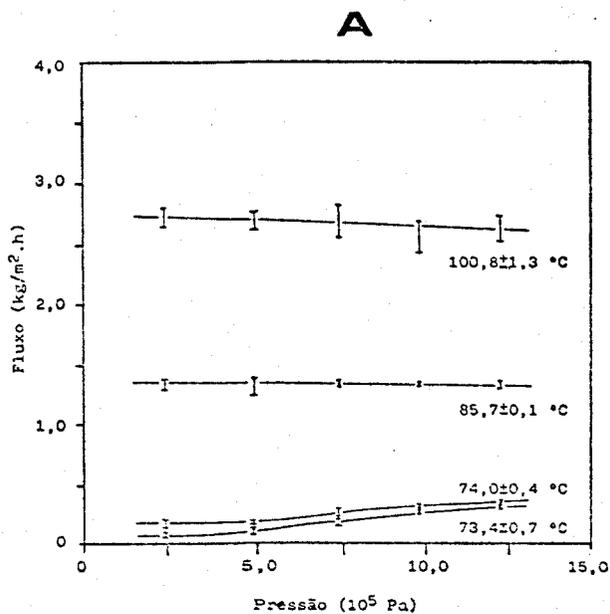


Figura 18 - Permeação de etanol em membranas densas de PDMS com diferentes espessuras.

A = 104  $\mu\text{m}$ ; B = 101  $\mu\text{m}$ ; C = 218  $\mu\text{m}$ ; D = 543  $\mu\text{m}$ .

Mediu-se a permeabilidade de etanol em várias membranas densas de diferentes espessuras, e em membranas assimétricas. Na figura 18, apresenta-se as curvas obtidas para as membranas densas. Cada gráfico corresponde a membranas preparadas em diferentes lotes.

As membranas assimétricas preparadas segundo os roteiros de preparação 2 e 3 foram também ensaiadas com etanol sob as mesmas condições em que foram ensaiadas as membranas densas. Na montagem orientou-se a face porosa da membrana para a solução. As isotermas de permeabilidade estão apresentadas na figura 19.

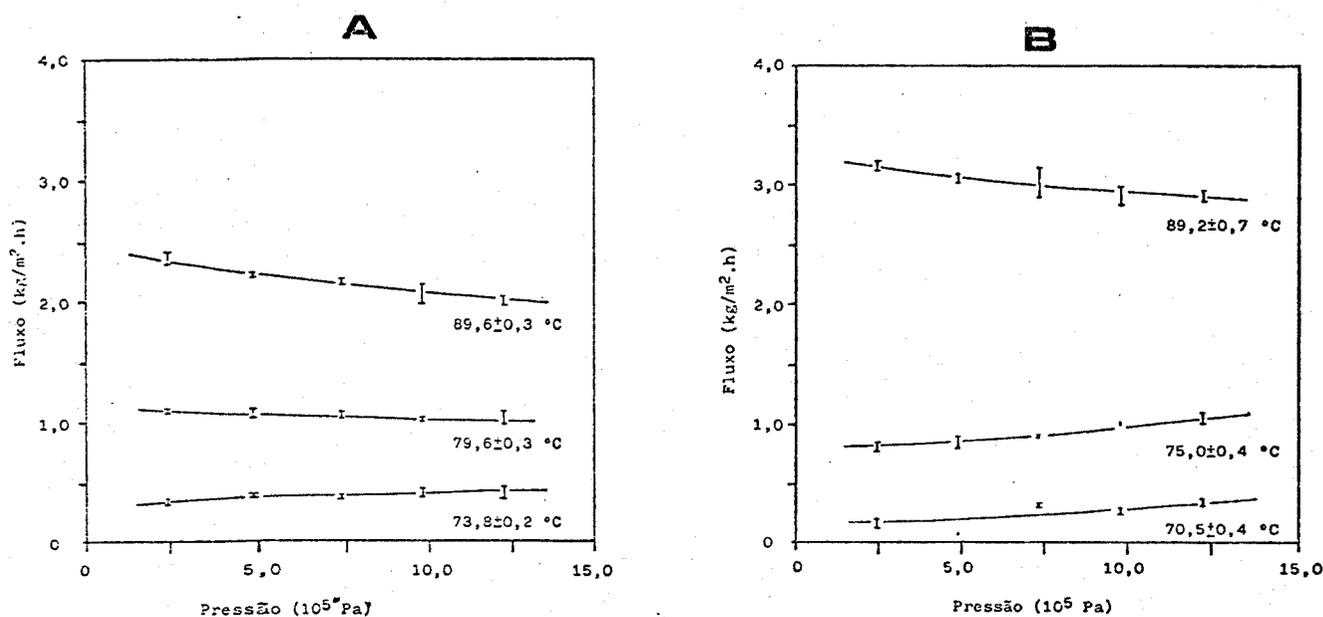


Figura 19 - Permeação de etanol em membranas assimétricas de PDMS . A = membrana preparada segundo procedimento 3; B = membrana obtida pela preparação 2.

#### Efeito da temperatura sobre a permeabilidade [31]

Podemos redesenhar os gráficos apresentados nas figuras 18 e 19, na forma de curva de Arrhenius. Processos de permeação em membranas densas, normalmente seguem uma equação do tipo Arrhenius (14).

$$\ln P = \ln P_0 - (E_p/RT) \quad (14)$$

na qual:

P = permeabilidade

P<sub>0</sub> = permeabilidade quando E<sub>p</sub> << RT

E<sub>p</sub> = energia de ativação da permeação

Construindo gráficos do logaritmo natural da permeabilidade em função do inverso da temperatura absoluta, podemos ter informações sobre a energia de ativação do processo de permeação. As isóbaras de permeabilidade estão apresentadas nas figuras 20 e 21.

Estes gráficos mostram que na região próxima à temperatura normal de ebulição do etanol (76,7 °C ou  $2,86 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 714 mmHg, pressão atmosférica no local dos experimentos [82]), há uma variação acentuada na energia de ativação. A temperaturas superiores e inferiores ao ponto de ebulição, a energia de ativação apresenta mesma ordem de grandeza, mas é acentuadamente maior na região do ponto de ebulição.

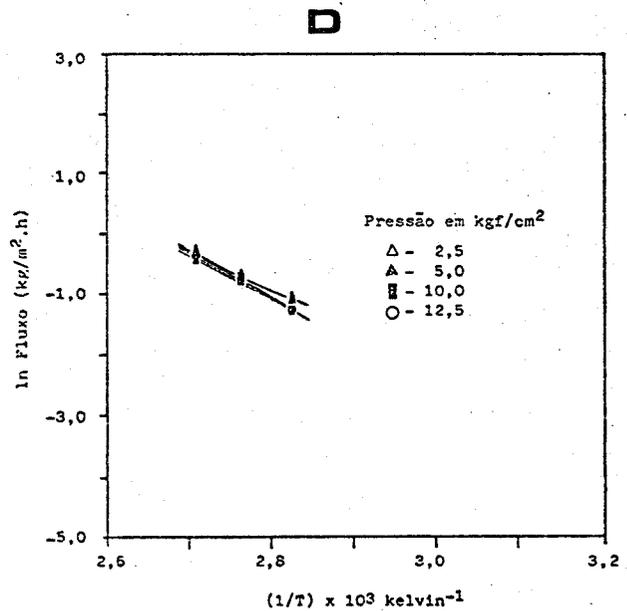
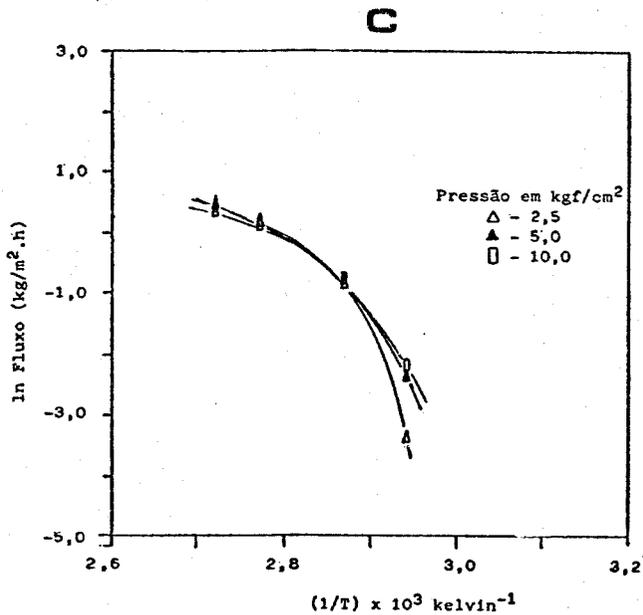
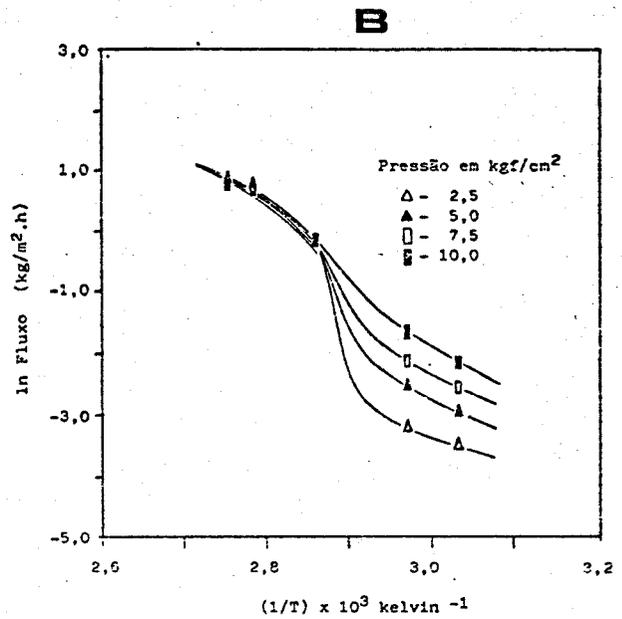
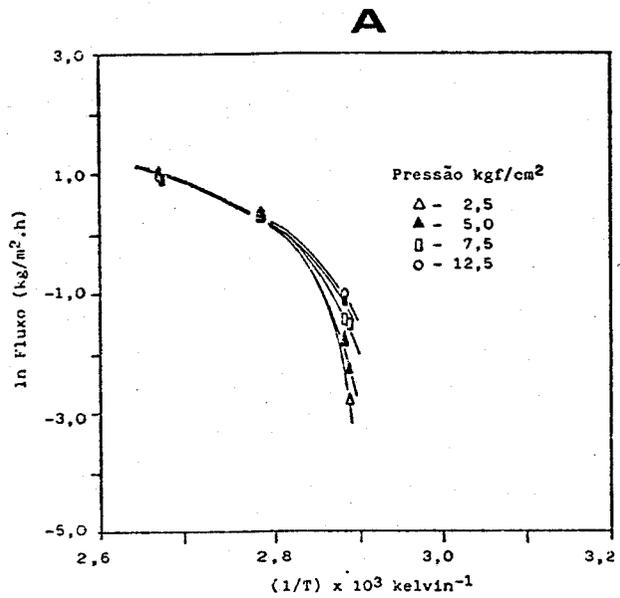


Figura 20 - Permeação de etanol em membranas densas de PDMS com diferentes espessuras.

A = 104 μm; B = 101 μm; C = 218 μm; D = 543 μm.

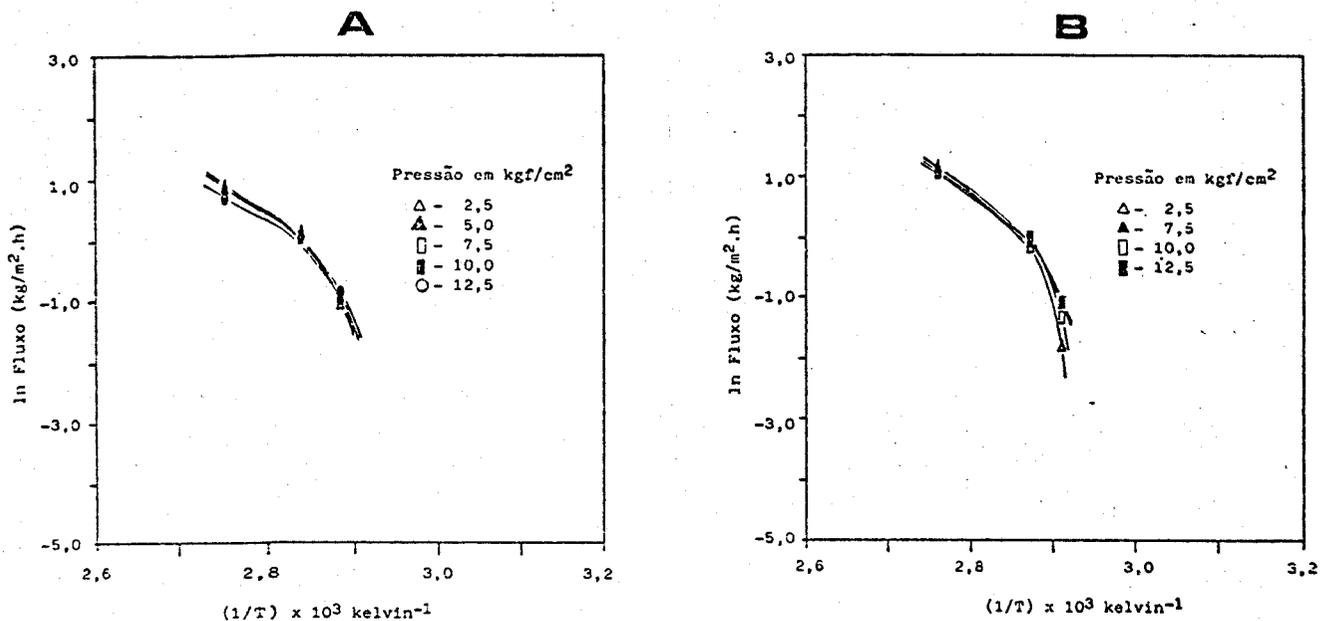


Figura 21 - Permeação de etanol em membranas assimétricas de PDMS . A = membrana preparada segundo procedimento 3; B = membrana obtida pela preparação 2.

### 2.5.2 - PERMEABILIDADE DE ACETONA

No estudo da permeabilidade de etanol, constatou-se a ocorrência de aumentos significativos na permeabilidade quando a temperatura excede a temperatura de ebulição do líquido à pressão ambiente. Ensaio com outros líquidos podem nos dar informações a respeito dos fatores associados a natureza do permeante que determinam estes aumentos. PDMS é um polímero que apresenta boa resistência térmica e não sofre nenhuma transição térmica nesta faixa de temperatura [83]. Portanto, não podemos associar estes aumentos a transições térmicas do polímero.

As membranas de PDMS foram também ensaiadas com acetona, um líquido mais volátil e mais solúvel em PDMS que o etanol. Operou-se o sistema de pervaporação na faixa de 30 a 90 °C, com o objetivo de se abranger as regiões de temperatura acima e abaixo do ponto de ebulição da acetona (54,3 °C a 714 mmHg [82]). Carregou-se a cela com soluções de azul de metileno em acetona à temperatura ambiente. Ao se completar a operação de carregamento

do sistema, pressurizou-se a alimentação e aplicou-se aquecimento. Ao estabilizar a temperatura, mediu-se o fluxo de acetona a diferentes pressões.

A permeabilidade da acetona em membranas densas e assimétricas de PDMS, pode ser analisada nas figuras 22 e 23.

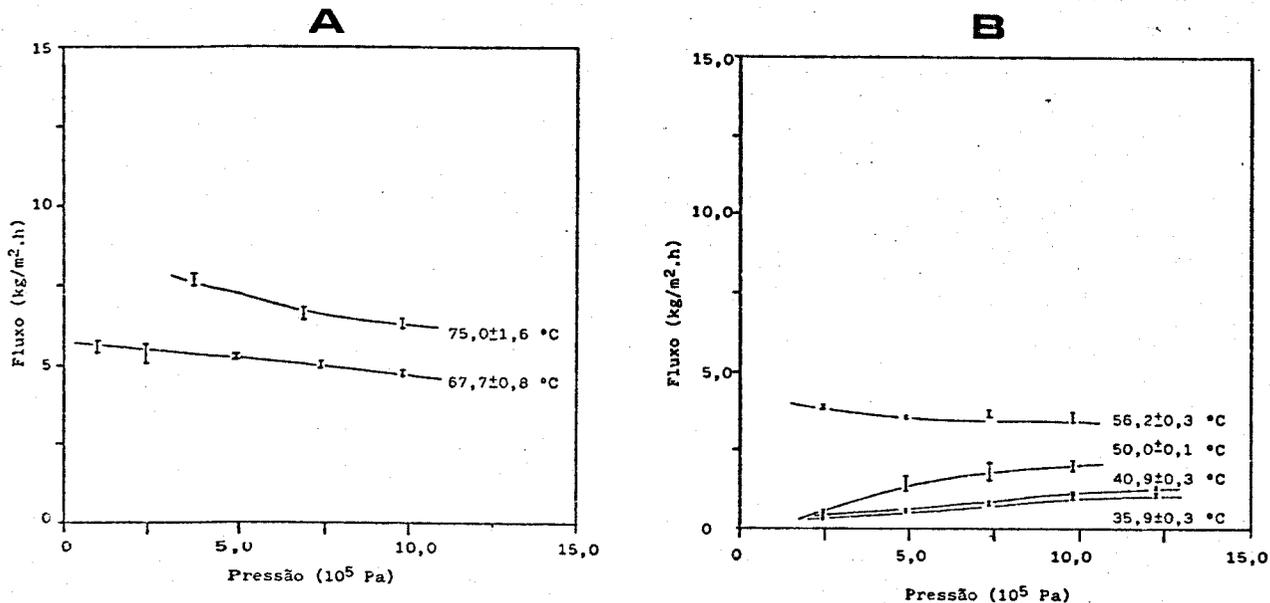


Figura 22 - Permeação de acetona em membranas densas de PDMS. A = espessura média de 101 μm; B = espessura de 86 μm

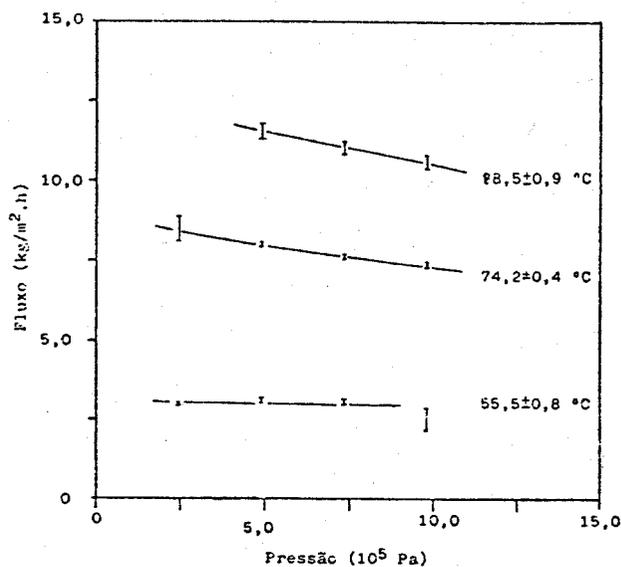


Figura 23 - Permeação de acetona em uma membrana assimétrica de PDMS obtida pela preparação 2.

Quanto ao efeito da temperatura sobre o fluxo de acetona, podemos constatar na figura 24 que as curvas obtidas têm algumas características semelhantes às das figuras 20 e 21 do sistema etanol.

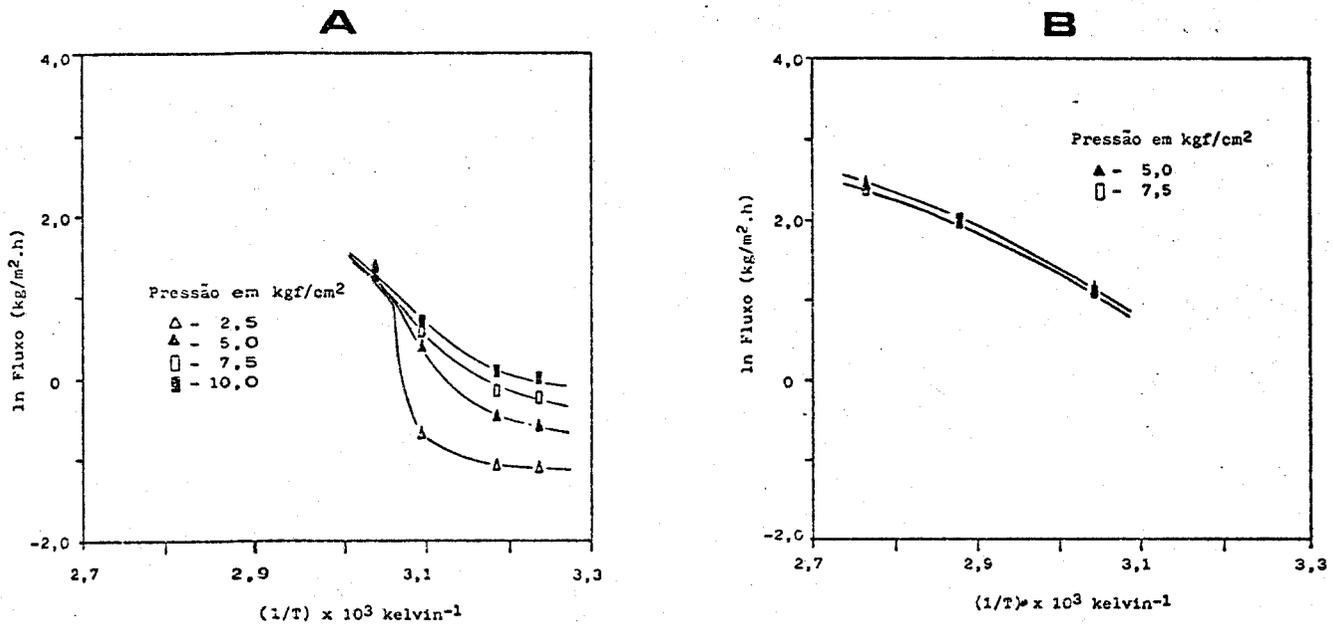


Figura 24 - Permeação de acetona em membranas de PDMS.

A = densa, com espessura média de 86  $\mu\text{m}$ ;

B = assimétrica obtida pela preparação 2.

### 2.5.3 - PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES ETANOL-ÁGUA

Para os ensaios com soluções aquosas de etanol utilizaram-se membranas densas de PDMS com espessura média de 100  $\mu\text{m}$ . Investigou-se a sistema numa faixa de temperatura entre 70 e 100  $^{\circ}\text{C}$ , optou-se por manter o sistema a uma pressão 2,5  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  (1  $\text{kgf}/\text{cm}^2 = 0,098 \text{ MPa}$ ). Os ensaios com etanol e acetona, mostraram

que não há vantagens em operar a pressões maiores. Alguns ensaios entretanto, foram conduzidos a pressões maiores.

As soluções de alimentação foram preparadas a partir de etanol p.a. e água bidestilada, a várias concentrações. As concentrações das soluções foram determinadas a partir de sua densidade a 20,0 °C. Os valores de densidade medidos, apresentam uma precisão de  $\pm 1,5 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>. Utilizou-se uma tabela [84] que relaciona a densidade da solução com sua composição em massa, em intervalos decimais; a segunda casa decimal foi obtida por interpolação.

#### Operação do sistema

Carrega-se o sistema com a solução à temperatura ambiente pelo torneira o, figura 8; aplica-se a pressão e o aquecimento, e após a estabilização da temperatura inicia-se as medidas. O volume permeado durante a estabilização é descartado. A concentração do efluente é medida a partir dos primeiros 5 ml permeados após a estabilização. A alimentação é amostrada no início, meio e fim dos ensaios, recolhe-se alíquotas de 5 ml através da torneira o; os valores apresentados são uma média destas medidas.

Os resultados destes experimentos são apresentados na tabela V. Os fatores de separação, apresentados na tabela V são calculados a partir da equação 15.

$$\alpha_{i,j} = (y_i / y_j) / (x_i / x_j) \quad (15)$$

na qual:

i = componente mais permeável

j = componente menos permeável

x = concentração na solução de alimentação (% massa)

y = concentração na solução permeada (% massa)

Tabela V - Pervaporação de soluções aquosas de etanol

Temp. °C	Pressão Alim. kgf/cm <sup>2</sup> *	Etanol % m Alim.	Etanol % m Perm.	$\alpha_{\text{etanol/}} /$ água [g/(cm <sup>2</sup> .h)]	Fluxo
77,9	2,5	42,6	73,1	3,7	78
80,8	2,5	16,6	48,8	4,7	15
82,3	2,5	22,4	65,6	6,6	101
85,2	10,0	14,6	58,8	8,3	59
86,0	2,5	35,0	72,5	4,9	451
"	"	33,8	72,6	5,2	"
"	"	31,1	72,2	5,8	"
"	"	30,6	72,5	6,0	"
86,0	12,5	13,8	56,8	8,2	75
89,5	2,5	2,9	15,9	6,3	41
90,7	2,5	2,5	21,4	10,4	58
91,1	2,5	13,3	55,2	8,0	140
91,2	2,5	18,2	58,4	6,3	379
91,5	2,5	13,0	55,3	8,3	344
91,5	2,5	3,6	26,9	9,8	121
92,3	2,5	2,1	16,4	9,0	58
95,5	10,0	7,3	40,1	8,5	201
95,6	2,5	3,0	34,7	17,3	238
96,2	2,5	3,6	30,9	11,9	251
96,3	2,5	8,0	53,8	13,4	426
96,4	2,5	8,1	50,7	11,7	367
96,6	2,5	1,2	13,2	12,6	141
96,7	2,5	7,1	52,4	14,3	386
97,0	2,5	6,6	53,2	16,1	410
97,0	2,5	10,1	56,6	11,6	486
97,1	2,5	14,6	58,4	7,9	517
97,2	2,5	12,4	59,0	10,2	527

\* 1 kgf/cm<sup>2</sup> = 0,098 MPa

Os pontos de ebulição de soluções etanol-água e a composição da fase vapor, obtidos a partir do diagrama de fases líquido-vapor a 101.325 Pa foram obtidos da literatura [85] e estão apresentados na Tabela VI.

Tabela VI - Ponto de ebulição e composição da fase vapor de soluções binárias de etanol/água

Composição de etanol (% massa)	Ponto de ebulição ( °C )	Composição da fase vapor em etanol (% massa)
0	100,00	0
2	94,62	19,0
4	91,16	29,8
6	88,82	36,6
8	87,17	41,3
10	85,96	44,6
12	85,06	47,0
18	83,35	51,8
24	82,32	54,8
30	81,55	57,3
40	80,54	61,2
50	79,74	65,2
60	79,09	69,6
70	78,59	75,1
80	78,26	81,2
90	78,15	89,9
100	78,31	100,0

## Pervaporação e destilação convencional

Pode-se a partir destes resultados, comparar a eficiência de cada etapa da pervaporação e da destilação convencional na concentração de etanol. Utilizando-se valores do diagrama de fases líquido-vapor a 101.325 Pa para o sistema etanol-água [85], grafou-se uma curva da concentração de alimentação versus a composição da fase vapor, apresentado na figura 25. Neste diagrama, utilizou-se também os dados da tabela V e grafou-se uma curva semelhante: a composição da solução de alimentação versus a composição do efluente para os resultados obtidos através de pervaporação.

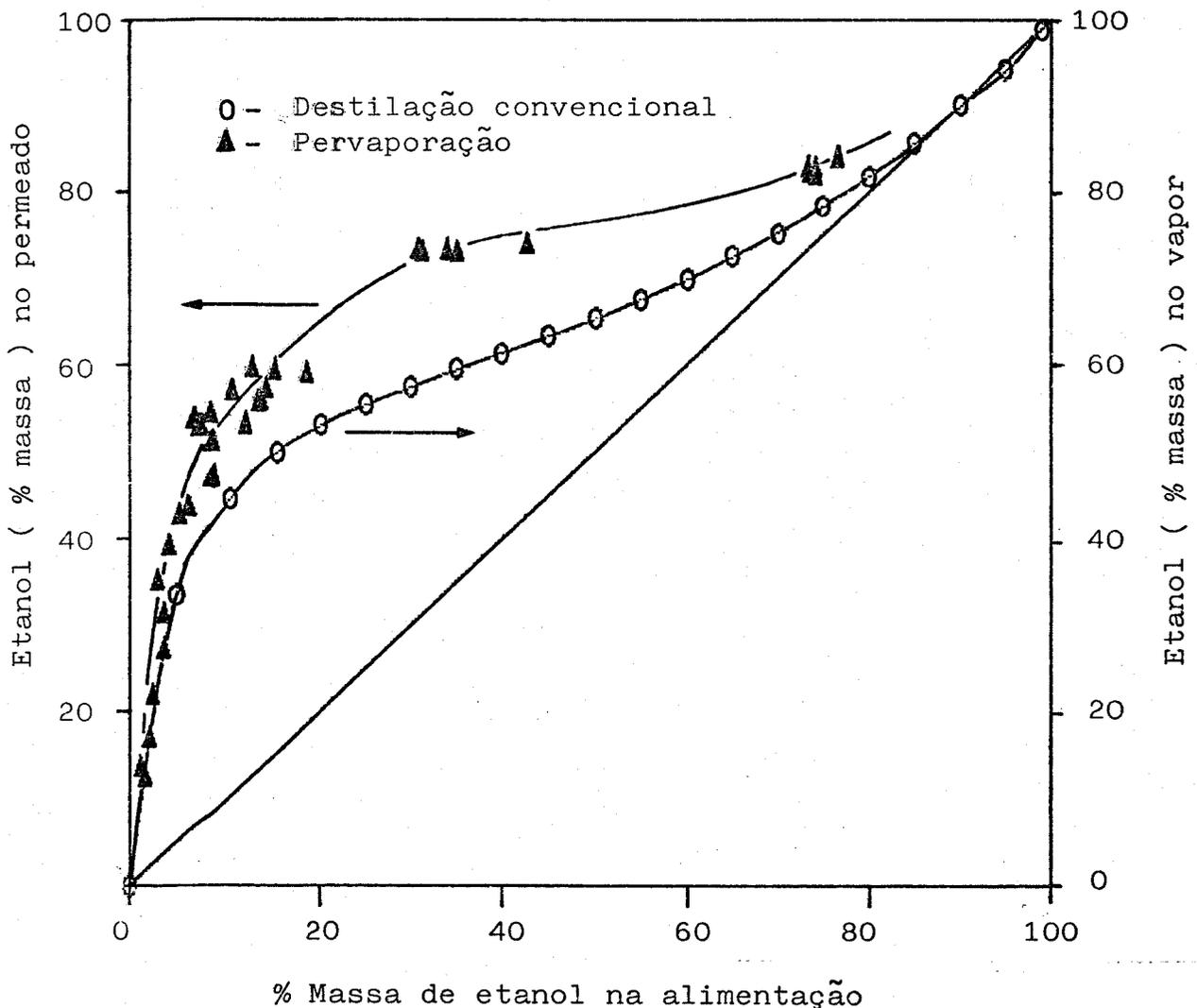


Figura 25 - Comparação entre as concentrações de permeado (em pervaporação) e de vapor (em destilação) obtidas a partir de soluções etanol-água

### 3 - DISCUSSÃO

#### 3.1 - PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

##### Formação dos poros

Soluções binárias do adesivo de silicona e tolueno formam filmes densos de PDMS, após a evaporação do solvente e reticulação da silicona. A presença do solvente, neste caso, tem somente a função de diminuir a viscosidade do gel, permitindo o espalhamento uniforme de um filme da solução. Tanto o oligômero de PDMS como a borracha reticulada são miscíveis com tolueno. Esta técnica de preparação é utilizada por diversos autores [35, 60, 56, 48].

Existem várias formas de se formar poros em matrizes poliméricas. No caso dos polímeros não reticulados, que formam soluções, a técnica de separação de fase é a mais empregada. Prepara-se soluções binárias do polímero em um solvente, espalha-se filmes destas soluções e, posteriormente, a separação de fase é provocada pela adição de um não-solvente. Polímeros utilizados nestas preparações não sofrem reação durante o processo de formação da membrana; ocorre somente sua dissolução no solvente e precipitação pelo agente coagulante.

Na formação de filmes elastoméricos a partir de soluções, ocorrem simultaneamente dois processos: a evaporação do solvente e a reticulação do polímero. Podemos induzir a formação de poros através da separação de fase da solução durante a formação do filme. Soluções ternárias do adesivo de silicona, tolueno e glicerina foram utilizadas para este propósito. Glicerina é solúvel em tolueno e no oligômero de PDMS, mas é insolúvel em PDMS reticulado. Filmes líquidos destas soluções, ao serem espalhados em ambiente úmido, separam fase progressivamente à medida que ocorre a reticulação do polímero. Formam-se duas fases, uma rica no polímero, que originará a membrana, e outra

fase rica em glicerina, que originará os poros.

A estrutura final de uma membrana porosa, obtida através desta técnica, apresenta poros com dimensões entre 1 e 25  $\mu\text{m}$ , uniformemente distribuídos. Esta estrutura está apresentada na Figura 13. Os poros estão presentes nas duas faces e na região interna da membrana. Observa-se somente uma diferença nos poros formados sobre a placa em que o filme é espalhado e os formados em contato com o ar.

O mecanismo de inversão de fase observado em soluções de polímeros não reticulados envolve parâmetros cinéticos e termodinâmicos. A descrição de Flory-Huggins para a energia livre de mistura é utilizada nos mecanismos de separação de fase propostos para estes casos [87].

A separação de fases acompanhada de reação exige a introdução de novas considerações no modelo de formação de membranas, tornando-o mais complexo. Não existe até o momento modelos adequados para prever a morfologia de filmes formados por separação de fase acompanhada de reação.

#### A estrutura assimétrica

Não há, até o momento, nenhuma descrição na literatura da preparação de membranas assimétricas com elastômeros. Filmes muito finos de elastômeros normalmente são suportados sobre um substrato poroso, formando membranas compósitas com estrutura assimétrica. O método proposto nesta tese para a produção de membranas assimétricas é bastante simples [46].

Este método consiste no espalhamento de duas soluções de diferentes concentrações, na forma de filmes superpostos. Uma solução binária, que ao reticular forma a camada densa, e uma solução ternária que forma a camada porosa.

Quando dois filmes líquidos miscíveis são superpostos, ocorre interdifusão entre as fases. A velocidade deste processo é governado por parâmetros termodinâmicos e cinéticos, dependentes da diferença de concentração, da tensão interfacial e da viscosidade das soluções. Na formação da membrana não é desejável que ocorra total interdifusão, pois isto provocaria o surgimento

de poros em toda a estrutura da membrana. A interdifusão pode ser reduzida de duas formas: i) observando-se um intervalo de tempo entre o espalhamento do primeiro e segundo filmes, permitindo que ocorra uma reticulação parcial do primeiro e tornando-o assim mais viscoso antes da formação do segundo filme; ii) preparar soluções mais viscosas, mas isto dificultaria o seu espalhamento. Por outro lado, uma pequena interdifusão é desejável, pois permite uma ligação efetiva entre as duas estruturas (porosa e densa) após a reticulação do filme.

Foram preparados quatro lotes de membranas assimétricas utilizando-se esta técnica. As condições de preparação não foram sempre as mesmas. A composição das soluções, a espessura dos limitadores e o intervalo de tempo entre o espalhamento do primeiro e segundo filmes foram variados. A espessura do primeiro limitador e a concentração da solução binária determinam a espessura do filme denso. Pelos resultados obtidos até o momento, não podemos precisar quais são as melhores composições das soluções a serem utilizadas, qual a influência do intervalo de tempo observado no espalhamento dos filmes e o efeito de outras variáveis, que não foram consideradas. O que pode ser constatado nas Figuras 14 a 17, é que em todos os casos obteve-se uma estrutura assimétrica.

### 3.2 - PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS

Os resultados da permeabilidade de etanol em membranas densas de diferentes espessuras e assimétricas, foram apresentados nas Figuras 18 e 19. Constatamos o seguinte: há uma diminuição na permeabilidade à medida que aumentamos a espessura do filme; membranas densas com espessuras muito próximas apresentam diferentes permeabilidades; membranas assimétricas de lotes diferentes não apresentam a mesma permeabilidade e, algumas

vezes, da mesma ordem de grandeza que as membranas densas. Estes resultados indicam que a estrutura das membranas obtidas em diferentes preparações não é sempre a mesma. O exame destas membranas por microscopia eletrônica de varredura, mostrou, em alguns casos, a ocorrência de rachaduras na estrutura interna (membranas densas) e na superfície de algumas membranas assimétricas. Estas estruturas podem contribuir para mudanças de permeabilidade.

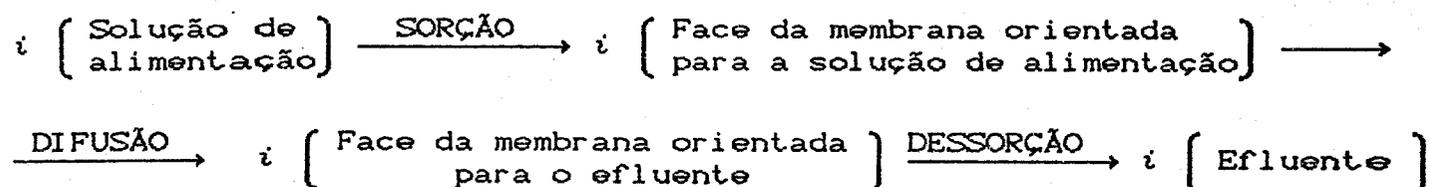
Dos dados obtidos na literatura, em que se utilizam membranas de PDMS para pervaporação, nenhum autor faz referência à reprodutibilidade das membranas e à ocorrência de defeitos que possam alterar a permeabilidade destas membranas [9, 28, 36, 48, 49, 54-58, 60, 72 e 76]. Não há relatos de exame morfológico sistemático de membranas de PDMS, na literatura.

Formar filmes com rachaduras superficiais de pequena profundidade significa aumentar a superfície de troca e deve causar um aumento na permeabilidade. Rachaduras internas que não atingem a superfície também facilitam o transporte de material através da membrana. Estas estruturas, caso não interconectem as duas superfícies, a ponto de permitir a percolação do líquido, são desejáveis nos processos em que o transporte de massa se dê pelo mecanismo de solução-difusão.

Determinar os fatores que induzem a formação destas estruturas e a otimização das condições de preparação de membranas assimétricas a partir de elastômeros são novas questões, que deverão ser investigadas em trabalhos futuros.

### 3.3 - EFEITOS DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO

Para compreendermos os efeitos da temperatura e da pressão sobre a permeabilidade das membranas, precisamos conhecer o mecanismo de permeação. O transporte de massa através de membranas densas é explicado pelo mecanismo da solução-difusão. Segundo este mecanismo quando uma espécie  $i$  (gás/vapor ou líquido) for submetida a uma diferença de potencial químico através de uma membrana densa, ela irá permear em três etapas consecutivas:



Os atuais modelos de pervaporação foram desenvolvidos para a pervaporação convencional, ou seja, a solução de alimentação é mantida à pressão atmosférica, a remoção do efluente se dá com o uso de vácuo, o grau de intumescimento da membrana é baixo e a temperatura é inferior à temperatura normal de ebulição do líquido de alimentação, estando normalmente entre 20 e 60° C. Os modelos propostos [27, 30, 40] admitem que a permeação é determinada pela solubilidade e pelo coeficiente de difusão do permeante, na membrana. Solubilidade pode ser determinada experimentalmente ou através de cálculos baseados na teoria de Flory-Huggins; coeficientes de difusão podem ser calculados usando teorias do volume livre.

As variações da permeabilidade em função da temperatura, observados experimentalmente em pervaporação convencional [76], estão de acordo com os valores previstos na equação de Arrhenius aplicada à permeabilidade (9), ou seja: num intervalo pequeno de temperatura, a energia de ativação da permeação é constante. Variações na energia de ativação com a temperatura foram observadas por Robb [88] na permeabilidade de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em

PDMS a  $-40^{\circ}\text{C}$ . Nesta temperatura ocorre uma cristalização parcial do polímero. Soluções de etanol em água na concentração de 5%, foram ensaiadas por Slater [76] em membranas de PDMS; utilizando um sistema de pervaporação convencional, ele observou que ao variar a temperatura de 20 a  $90^{\circ}\text{C}$  (temperatura de ebulição da solução), as variações na permeabilidade seguiam equações de Arrhenius.

Efeitos de pressão sobre a solução de alimentação são relatados no trabalho de Robb [88], na difusão de gases em PDMS; ao aplicar pressões de até 3,5 MPa sobre uma mistura gasosa de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ , ele não observou mudanças na permeabilidade superiores a 10%. Não há na literatura relatos sobre efeitos de pressão na alimentação em pervaporação. Em experimentos de pervaporação convencional, alguns autores variam a pressão do compartimento do efluente; Slater [76] observou que ao reduzir a pressão de  $4,0 \times 10^{-4}$  para  $1,0 \times 10^{-4}$  MPa, o fluxo de soluções etanólicas 5% em membranas de PDMS dobrava.

Quanto à permeabilidade de etanol e acetona em experimentos de pervaporação pressurizada, observamos o seguinte: o fluxo aumenta com a temperatura e as variações mais significativas são observadas em torno do ponto de ebulição do líquido; abaixo do ponto de ebulição, um aumento na pressão ocasiona um aumento do fluxo e acima do ponto de ebulição, o efeito da pressão é menos pronunciado, ocorrendo em alguns casos uma diminuição do fluxo com aumento de pressão. Estes comportamentos foram observados tanto para o etanol como para a acetona, indicando que estão associados as transições térmicas dos líquidos e não a alterações na membrana.

Nestes experimentos o transporte de massa se dá através de uma barreira densa; podemos desta forma interpretar os resultados com base no mecanismo da solução-difusão. Observando os gráficos construídos na forma de curvas de Arrhenius, Figuras 20 e 24, constatamos que o perfil das curvas acima e abaixo do ponto de ebulição estão de acordo com as previsões dos efeitos da temperatura na permeabilidade de polímeros elastoméricos. Entre estas duas faixas de temperatura deve ocorrer uma diferença na

natureza física do permeante e/ou no seu padrão de interação com a matriz do polímero, gerando os diferentes padrões de permeação que são observados.

Por exemplo, podemos admitir que haja duas formas do permeante na matriz: uma "líquida", caracterizada por um alto grau de associação entre líquido e matriz e outra "gasosa", caracterizada por um menor grau de associação. Um permeante na forma "líquida" na matriz da membrana terá uma solubilidade maior que na forma "gasosa". Por outro lado, a forma "gasosa" teria uma menor solubilidade e uma maior difusividade. O permeante seria sorvido no estado "líquido" e migraria (durante parte do processo) e seria desorvido na forma "gasosa". Infelizmente não podemos, nesse momento fazer uma associação entre os resultados experimentais dessa Tese e o estado do permeante no polímero, pois não existem valores, na literatura, da solubilidade em polímeros nas regiões próxima e acima do ponto normal de ebulição destes líquidos.

Expondo de uma maneira um pouco diferente, notamos que nos experimentos de pervaporação pressurizada ocorre uma mudança no estado físico do efluente, em função da temperatura. Neste caso, a desorção pode ser facilitada e a etapa de desorção pode representar um papel importante no mecanismo global de permeação. De fato, a desorção não tem sido considerada como uma etapa limitante da cinética de permeação, mas os resultados desta tese sugerem que esta etapa deva ser considerada mais seriamente do que tem sido. O estudo mais detalhado destes comportamentos observados serão objeto de trabalho futuro.

### 3.4 - EFICIÊNCIA DA PERVAPORAÇÃO PRESSURIZADA NA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES ETANOL-ÁGUA

A pervaporação pressurizada foi utilizada para concentrar etanol a partir de soluções aquosas. Os resultados mostram o seguinte: i) sob as mesmas condições de temperatura e pressão, o fluxo é tanto maior, quanto maior for a fração de etanol na solução; ii) os fatores de separação diminuem à medida que a concentração de etanol na solução de alimentação aumenta, independentemente da temperatura de operação; iii) o fluxo obtido acima da temperatura de ebulição da solução (à pressão ambiente) é cerca de dez vezes maior do que o fluxo abaixo dessa temperatura.

Membranas de PDMS são mais permeáveis ao etanol do que à água; isto explica que o fluxo seja maior quanto maior for a fração de etanol na mistura. O fator de separação é normalmente independente da temperatura; Slater [76] observou valores entre 9 e 10 na pervaporação de soluções etanólicas 5% (massa) em PDMS na faixa de 20 e 90 °C; Watson [33], em seu estudo sobre a pervaporação de compostos orgânicos em PDMS, também sugere que os fatores de separação são relativamente independentes da temperatura.

Os resultados mostrados na Figura 25 permitem constatar que a eficiência de uma etapa de pervaporação de etanol-água em PDMS é superior à de um prato teórico de destilação de soluções etanólicas de mesma composição.

Este trabalho indica um caminho para a superação dos limites da pervaporação e portanto para a sua viabilização econômica. Mostramos que em um sistema já bastante estudado, ou seja, o da pervaporação de etanol-água em PDMS, pode haver progressos com o uso de membranas assimétricas altamente permeáveis e o uso de temperaturas superiores ao ponto normal de ebulição das misturas líquidas.

#### 4 - CONCLUSÕES

1) A separação de etanol e água por pervaporação em PDMS, nas condições de trabalho usadas nesta tese, requer menos etapas que a separação por destilação. Por exemplo, pervaporando-se soluções etanol-água 9% (massa) em PDMS em duas etapas, obtemos etanol 77%. O mesmo grau de concentração requer quatro pratos teóricos, em destilação convencional.

2) É possível obter membranas de PDMS com estrutura assimétrica; a técnica desenvolvida permite, em princípio, obter membranas assimétricas de PDMS, de permeabilidade mais alta que as membranas densas.

3) Há um grande aumento no fluxo de permeado acima do ponto normal de ebulição das soluções de alimentação; este aumento observado não é previsto pelos atuais modelos de pervaporação.

4) Os fatores de separação obtidos acima do ponto normal de ebulição das soluções de alimentação são da mesma ordem dos obtidos em pervaporação convencional; portanto, o aumento de fluxo com a temperatura não prejudica a eficiência da separação.

5) Quanto ao efeito da pressão, ocorrem dois comportamentos: acima do ponto normal de ebulição do líquido de alimentação o efeito da pressão sobre o fluxo é pequeno, e abaixo do ponto de ebulição ocorre um aumento do fluxo com a pressão.

6) A interpretação detalhada dos resultados dessa Tese, requer a elaboração de um novo modelo para a pervaporação, apropriado para membranas intumescidas sujeitas a gradientes de pressão e temperaturas elevadas.

## 5 - REFERÊNCIAS

- [1] KING, C. J.. Separation Processes. New York, McGraw Hill, 1980.
- [2] MIX, T.. Separations, low energy, em: Encyclopedia of Chemical Technology, suplement, Eckroth, D. e Grayson, M. editores, New York, John Wiley e Sons, 1984, p. 806-810.
- [3] STEINMEYER, S.. Process energy conservation, em: Encyclopedia of Chemical Technology, suplement, Eckroth, D. e Grayson, M. editores, New York, John Wiley e Sons, 1984, p. 673-679.
- [4] SHERMANN, P. D. & KAVASMANECK, P. R.. Ethanol em: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, Eckroth, D. e Grayson, M. editores, New York, John Wiley e Sons, 1980, p. 354-363.
- [5] JOHNSON, J. S.. Reverse osmosis, em: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20, Eckroth, D. e Grayson, M. editores, New York, John Wiley e Sons, 1982, p. 243-244.
- [6] SILVA, J. F.. Custos e preços reais do álcool. Revista o Usineiro, 19(1989)56.
- [7] LEEPER, S. A.. Membrane separation in the production of alcohol feeds by fermentation, em: Membrane Separations in Biotechnology, McGregor, W. C., editor. New York, Marcel Dekker, 1986.
- [8] BRÜSCHKE, H. E. A.. Pervaporation Großanlage Bétheniville, em: Aachener Membran Kolloquium (1989), Preprints (GVC-VDI-RWTH) p. 299-308.

- [9] BÖDDEKER, K. W. & BENGTON, G.. Selective pervaporation of organics from water, em: Pervaporation Membrane Separation Processes, Cap. 12, Huang, R. Y. M., editor, Amsterdam, Elsevier, 1989.
- [10] KLASS, D. L.. Alcohol fuels, em: Encyclopedia of Chemical Technology, suplement, Eckroth, D. e Grayson, M. editores, New York, John Wiley e Sons, 1984, p. 1-41.
- [11] CABASSO, I.. Membranes, em: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 9, Kroschwitz, J. I., editor, New York, John Wiley e Sons, 1987, p. 509-579.
- [12] LONSDALE, H. K.. The growth of membrane technology. Journal of Membrane Science, 10(1982)81-181.
- [13] PAUL, D. R. & MOREL, G.. Membrane technology, em: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15, Eckroth, D. E Grayson, M. editores, New York, John Wiley e Sons, 1981, p. 92-131.
- [14] TUWINNER, S. B.. Diffusion and membrane technology. ACS - Monograph series, New York, Reinhold Publishing, 1962.
- [15] STRATHMANN, H.. Membrane separation processes. Journal of Membrane Science. 9(1981)121-189.
- [16] STRATHMANN, H. & KOCH, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. Journal of Membrane Science. 21(1977)241-255.
- [17] LOEB, S. & SOURIRAJAN, S.. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. Advances in Chemistry Series. 38:117-132, 1962.

- [18] NUNES, S. P.. Membranas assimétricas de acetato de celulose para osmossedimentação e ultrafiltração. Tese de mestrado, Unicamp, Campinas, 1983.
- [19] GOSTOLDI, C. & SARTI, G. C.. Separation of liquid mixtures by membrane distillation. *Journal of Membrane Science*. 41(1989)211-224.
- [20] SMOLDERS, K. & FRANKEN, A. C. M.. Terminology for membrane distillation. *Desalination*. 72(1989)249-262.
- [21] KOBER, P.A.. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *Journal of the American Chemical Society*. 39(1917)944-949.
- [22] NEÉL, J. & APTEL, P.. La pervaporation 1ère. parte: Principe de la technique. *Entropie*. 104(1982)15-26.
- [23] GKSS. Forschungszentrum Geesthacht GMBH. *Membrane Technology*.
- [24] STRATHMANN, H. et alii.. Gas separation and pervaporation: Membrane and module development. *Desalination*. 77(1990)259-278.
- [25] BRÜSCHKE, H. E. A. Removal of ethanol from aqueous streams by pervaporation. *Desalination*. 77(1990)323-329.
- [26] KITA, H. et alii.. Esterification of carboxylic acid with ethanol accompanied by pervaporation. *Chemistry Letters*. (1988)2025-2028.
- [27] MULDER, M. H. V. & SMOLDERS, C. A. On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. I. Calculation of concentration profiles. *Journal of Membrane Science*. 17(1984)289-307.

- [28] CHANGLUO, L. M. Z. & WEI, X.. Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation-membrane separation process. *Desalination*. 62(1987)299-313.
- [29] BLUME, I. et alii.. The separation of dissolved organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*. 49(1990)253-286.
- [30] RHIM, J. W. & HUANG, R. Y. M. On the prediction of separation factor and permeability in the separation of binary mixtures by pervaporation. *Journal of Membrane Science*. 46(1989)335-348.
- [31] YASUDA, H. & STANNETT, V.. Permeability coefficients, em: *Polymer Handbook*, seg. edição, Brandrup, J. & Immergut, E. H., editores. New York, John Wiley e Sons, 1975.
- [32] RODOVANONIC, P. et alii.. Transport of ethanol-water dimers in pervaporation through a silicone rubber membrane. *Journal of Membrane Science*. 48(1990)55-65
- [33] WATSON, J. M. & PAYNE, P. A.. A study of organic compound pervaporation through silicone rubber. *Journal of Membrane Science*. 49(1990)171-205.
- [34] MULDER, M. H. V. et alii.. Separation of isomeric xlenes by pervaporation through cellulose ester membranes. *Journal of Membrane Science*. 11(1982)349-363.
- [35] HOOVER, K. C. & HWANG, S. T.. Pervaporation by a continuous membrane column. *Journal of Membrane Science*. 10(1982)253-271.
- [36] LEE, Y. M. et alii.. Sorption, diffusion, and pervaporation of organics in polymer membranes. *Journal of Membrane Science*. 44(1989)161-181.

- [37] HUANG, R. Y. M. et alii. Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures using modified membranes. I. Blended polyacrylic acid (PAA)-Nylon 6 membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 35(1988)1191-1200.
- [38] BÖDDEKER, K. W.. Pervaporation durch Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von Flüssiggemischen. Geesthacht, GKSS, 1986.
- [39] BELL, C. M. et alii. Selection of polymers for pervaporation membranes. *Journal of Membrane Science*. 36(1988)315-329.
- [40] CHANGLUO, Z. et alii. A study on characteristics and enhancement of pervaporation-membrane separation process. *Desalination*. 71(1989)1-18.
- [41] RAUTENBACH, R. & ALBRECHT, R. The separation potential of pervaporation. Part 1. Discussion of transport equations and comparison with reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*. 25(1985)1-23.
- [42] GONÇALVES, M. C.; WINDMÖLLER, D.; ERISMANN, N. M. E GALEMBECK, F.. Pressure-driven pervaporation. *Separation Science and Technology*. 25(1990)1079-1085.
- [43] ATKINS, P. W.. *Physical Chemistry*, quarta edição. Oxford, Oxford University Press, 1990, p. 139-140.
- [44] RODRIGUES, Z. F.. *Principles of Polymer Systems*, segunda edição, New York, McGraw Hill, 1982.
- [45] ELIAS, H. G.. *Macromolecules: Structure and Properties*, segunda edição, New York, Plenum Press, 1984.

- [46] WINDMÖLLER, D. & GALEMBECK, F.. Polydimethylsiloxane membranes in water-ethanol separation: Behavior at higher temperatures. em: C-MRS, International '90. Proceedings, Junho 18-22, 1990, Beijing, China.
- [47] MICHAELS, A. S. & BIXLER, H. J.. Membrane permeation theory and practice, Vol 1, em: Progress in Separation and Purification. Perry, E. S., editor New York, Wiley, 1968, p. 143-186.43-186.
- [48] OKAMOTO, K. et alii. Pervaporation of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxane block-copolymer membranes. Polymer Journal. 19(1987)747-757.
- [49] GUDERNATSCH, W. et alii. Use of pervaporation in the continuous fermentation of acetone, butanol and ethanol. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93(1989)1032-1033.
- [50] TEALDO, G. C. et alii. Water-ethanol permeation through grafted PTFE membranes. Journal of Membrane Science. 9(1981)191-196.
- [51] SCHISSEL, P. & ORTH, R. A.. Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation through thin, composite membranes. Journal of Membrane Science. 17(1984)109-120.
- [52] YOSHIKAWA, A. M. et alii. Application and development of synthetic polymer membranes. II. Separation of aqueous ethanol solution through poly(tert-butyl methacrylate-co-styrene) membranes. Journal of Applied Polymer Science. 37(1989)299-315.
- [53] MUSUOKA, T. et alii. Ethanol-permselective membranes prepared by plasma polymerization. Preprints.

- [54] EUSTACHE, H. & HISTI, G.. Separation of aqueous organic mixtures by pervaporation and analysis by mass spectrometry or a coupled gas chromatograph-mass spectrometer. *Journal of Membrane Science*. 8(1981)105-114.
- [55] KASHIWAGI, T. et alii. Separation of ethanol from ethanol/water mixtures by plasma-polymerized membranes from silicone compounds. *Journal of Membrane Science*. 36(1988)353-362.
- [56] ISHIHARA, K. & MATSUI, K. Pervaporation of ethanol-water mixture through composite membranes composed of styrene-fluoroalkyl acrylate graft copolymers and cross-linked polydimethylsiloxane membrane. *Journal of Applied Polymer Science*. 34(1987)437-440.
- [57] NAKAO, S. I. et alii. Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*. 30(1987)273-287.
- [58] INAGAKI, N. et alii. Pervaporation of ethanol-water mixture by plasma films prepared from hexamethyldisiloxane. *Desalination*. 70(1988)465-479.
- [59] NAGASE, Y. et alii. Chemical modification of poly(substituted-acetylene). IV. Pervaporation of organic liquid/water mixture through poly(1-phenyl-1-propyne)/polydimethylsiloxane membrane. *Journal of Applied Polymer Science*. 37(1989)1259-1267.
- [60] BENGTON, G. & BÖDDEKER, K. W.. Pervaporation of low volatiles from water. *Geesthacht, GKSS*, 1988.

- [61] HIROTSU, T. & ISAYAMA, M.. Water-ethanol separation by pervaporation through plasma-graft-polymerized membranes of 2-hydroxyethyl methacrylate with acrylic acid or methacrylic acid. *Journal of Membrane Science*. 45(1989)137-154.
- [62] MIRSA, A. & KROESSER, F. W.. The effect of solutes on the pervaporation of water-methanol mixtures through cellophane. *Journal of Polymer Science*. 41(1973)145-153.
- [63] APTEL, P. et alii. Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures. *Journal of Membrane Science*. 1(1976)271-287.
- [64] NAGY, E. et alii. Pervaporation of alcohol-water mixtures on cellulose hydrate membranes. *Journal of Membrane Science*. 16(1983)79-1128.
- [65] XU, Y. F. et alii. Pervaporation separation of ethanol-water mixtures using ionically crosslinked blended poly(acrylic acid) (PAA)-Nylon 6 membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 36(1988)1121-1128.
- [66] HIROTSU, T. et alii. Water-ethanol permseparation by pervaporation through photocrosslinked poly(vinyl alcohol) composite membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 36(1988)1717-1729.
- [67] URAGAMI, T. et alii. Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes, 69. Comparison of permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by pervaporation and new evapomeation methods through chitosan membranes. *Makromol. Chem. Rapid Commun*. 9(1988)361-365.

- [68] URAGAMI, T. & MORIKAWA, T.. Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes, 70. Permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by evaporation and pervaporation through polystyrene membranes. *Makromol. Chem.* 190(1989) 399-404.
- [69] TERADA, I. Water/ethanol permeation properties through poly(hydroxymethylene) and poly(hydroxymethylene-co-fluoroolefin) membrane by pervaporation method. *Desalination.* 70(1988)455-463.
- [70] GOLDMAN, M. et alii. A zeolite/polymer membrane for separation of ethanol-water azeotrope. *Journal of Applied Polymer Science.* 37(1989)1791-1800.
- [71] HIROTSU, T. & NAKAJIMA, S.. Water-ethanol permseparation by pervaporation through the plasma graft copolymeric membranes of acrylic acid and acrylamide. *Journal of Applied Polymer Science.* 36(1988)177-189.
- [72] GONÇALVES, M. C. et alii. Pervaporation and dialysis of water-ethanol solutions using silicone rubber membranes. *Separation Science and Technology.* 18(1983)893-904.
- [73] GONÇALVES, M. C.. Pervaporação e diálise de soluções água-etanol. Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1983.
- [74] NIEMÖLLER, A. et alii. Radiation-grafted membranes for pervaporation of ethanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science.* 36(1988)385-404.
- [75] DUC, L. L. et alii. Scanning electron microscopic study of microporous rubber membranes for possible use in oxygenators. *J. Macromol. Sci.-Chem.* A14(1980)389-408.

- [76] SLATER, C. S. et alii. Pervaporation of aqueous ethanol mixtures through poly(dimethyl siloxano) membranes. *Separation Science and Technology*. 25(1990)1063-1077.
- [77] WARRICK, E. L. et alii. Silicone elastomer developments 1967-1977. *Rubber Chemistry and Technology*. 52(1979)437-525.
- [78] Dow Corning do Brasil. Informações sobre a Borracha de Silicone Silastic, 732 RTV. São Paulo.
- [79] SAWYER, L. C. & GRUBB, D. T.. *Polymer Microscopy*. London, Chapman and Hall, 1987, p. 123.
- [80] WISCHNITZER, S. *Introduction to Electron Microscopy*, terc. edição, New York, Pergamon Press, 1981, p. 274-276.
- [81] SMITH, A. L.. *Analysis of silicones*. New York, John Wiley e Sons, 1974, p. 260.
- [82] DEAN, J. A. editor. *Handbook of Chemistry*, 13<sup>a</sup> edição. McGraw Hill Book Company, 1985.
- [83] KUCERA, M. & LÁNÍKOVÁ.. Thermal stability of polydimethylsiloxane. I: Deactivation of basic active centers. *Journal of Polymer Science*. 54(1961)375-384.
- [84] BEARCE, H. W. et alii. Density of certain aqueous organic solutions, em: *International Critical Tables*. Vol III, WASHBURN, E. W. editor, New York, McGraw Hill, 1933, p. 116-118.
- [85] LARKIN, J. A. & PEMBERTON, R. C.. Thermodynamic properties of mixtures of water + ethanol between 298.15 and 383.15 K. *National Physical Laboratory Report Chem*. 43 Janeiro 1976.

- [86] KOROS, W.J. et alii. Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations. Prog. Polym. Sci. 13(1988)339-401.
- [87] GONÇALVES, M. C.. Uso de membranas poliméricas no fracionamento e concentração de proteínas e íons. Tese de doutorado, Unicamp, Campinas, 1990.
- [88] ROBB, W. L.. Thin silicone membranes - Their permeation properties and some applications. Annales New York Academy of Science. 146(1967)119-137.
- [89] MEHTA, G. D.. Comparison of membrane processes with distillation for alcohol/water separation. Journal of Membrane Science. 12(1982)1-26.
- [90] RAUTENBACH, R. & ALBRECHT, R.. The separation potential of pervaporation. Part 2: Process design and economics. Journal of Membrane Science. 25(1985)25-54.