

PERVAPORAÇÃO E DIÁLISE
DE SOLUÇÕES ÁGUA-ETANOL
MARIA DO CARMO GONÇALVES
TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO GALEMBECK

CAMPINAS

1983

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Galembeck pelas sugestões e interesse que sempre demonstrou e, principalmente, pelo incentivo e amizade;

ao Instituto de Química pela oportunidade concedida;

ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro e

a todos os amigos que pelo estímulo e colaboração auxiliaram na realização deste trabalho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Processos de Separação por Membrana	1
1.1.1. Diálise	1
1.1.2. Pervaporação	3
1.1.3. Osmose Reversa	5
1.2. Permeação de Líquidos e Vapores em Polímeros ..	6
1.2.1. Fatores que afetam a Permeação em Membranas de Solubilidade	10
1.3. Separação Água-Etanol por Membrana	12
1.4. Polímeros Formadores de Membrana, utilizados neste Trabalho	14
1.4.1. Siliconas	14
1.4.2. Celofane	16
1.5. Objetivos	17
2. EXPERIMENTAL E RESULTADOS	18
2.1. Material e Equipamento	18
2.2. Curvas de Calibração para Soluções Água-Etanol	19
2.3. Tubos de Silicona	19
2.3.1. Sorção Água-Etanol	19
2.3.2. Caracterização dos Tubos Utilizados	23
2.4. Membranas Planas de Silicona	25
2.4.1. Preparação	25
2.4.2. Caracterização	26
2.5. Diálise de Soluções Água-Etanol	26
2.5.1. Diálise em Tubos de Silicona	26
2.5.2. Membrana Plana de Silicona	32
2.6. Diálise de Soluções Água-Etanol-Sacarose	37
2.7. Pervaporação de Soluções Água-Etanol	40
2.7.1. Tubos de Silicona	40
2.7.2. Tubos de Celofane	45
2.7.3. Membrana Plana de Silicona	48

	<u>Página</u>
3. DISCUSSÃO	54
4. CONCLUSÃO	64
APÊNDICE	65
5. REFERÊNCIAS	71

RESUMO

Este trabalho descreve resultados de experimentos de diálise e pervaporação de soluções água-etanol, utilizando membranas poliméricas.

Nos experimentos de diálise foi estudada a transferência de etanol através de membrana de silicona, em função do tempo, da temperatura e da concentração da solução de alimentação. Nos experimentos de pervaporação através de membranas de silicona e celofane, a transferência de etanol foi estudada medindo-se a quantidade e composição do material pervaporado em função dessas mesmas variáveis.

Membranas de celofane comerciais apresentam fluxos entre 0,08 e 0,45 kg h⁻¹ m⁻² em pervaporação e fatores de separação entre 6,6 e 1,6, dependendo da temperatura e composição da solução de alimentação.

Membranas de silicona comerciais na forma de tubos com 0,45 mm de espessura apresentam fluxos menores que as de celofane (0,043 mm de espessura), e fatores de separação da mesma ordem.

Membranas planas obtidas de resina de silicona comercial apresentam fluxos comparáveis aos das membranas de celofane, porém fatores de separação sensivelmente maiores, sobretudo para soluções com baixa concentração de etanol.

O aumento de temperatura provoca aumento no fluxo através das membranas, mas causa uma diminuição no fator de separação das membranas planas de silicona e celofane. O aumento na concentração de etanol na solução de alimentação também causa aumento em fluxo e diminuição do fator de separação.

Os resultados experimentais são discutidos considerando-se a sorção dos líquidos pelos polímeros formadores de membrana e os efeitos desta sorção sobre suas características morfológicas e dinâmicas.

São feitas algumas considerações sobre as perspectivas do uso das membranas de silicona para a separação de misturas água-etanol.

ABSTRACT

This work describes results from dialysis and pervaporation experiments of water-ethanol solutions, using silicone and cellophane membranes.

Ethanol transfer through silicone membranes in dialysis experiments was measured as a function of time, temperature and solution concentration. The transfer of ethanol through silicone and cellophane membranes in pervaporation experiments was studied measuring the volume and composition of the pervaporated fraction as a function of the same variables as above.

Commercial cellophane membranes (visking tubing) give fluxes ranging from 0.08 to 0.15 kg h⁻¹ m⁻² in pervaporation experiments, and show separation factors of 6.6 to 1.6 depending on temperature and feed solution concentration.

Commercial silicone membranes (silicone tubing), 0.45 mm in thickness, show smaller fluxes, but separation factors in the same range as cellophane (0.043 mm in thickness).

Planar silicone rubber membranes cast from a commercial resin show fluxes similar to cellophane, but higher separation factors, specially at low ethanol concentration in the feed.

The increase in temperature causes an increase in the fluxes through the three types of membrane studied, but diminishes the separation factors of the tubular silicone membranes and the visking tubing.

The separation factors obtained and the temperature and concentration effects observed, are discussed, considering liquid sorption and its effects on the morphological and dynamic polymer characteristics.

Some points are discussed regarding the prospects for the use of silicone membranes in water-ethanol separation.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Processos de Separação por Membrana

Operações de separação, concentração e purificação das espécies químicas presentes em uma mistura são largamente utilizadas na indústria de processos químicos. Nos últimos anos, operações unitárias tais como destilação, cristalização, extração por solvente, etc. tem sido suplementadas por uma classe de processos que utilizam membranas semi-permeáveis como meios de separação. Em muitos casos, processos de separação utilizando membranas são favoravelmente comparáveis com outras técnicas de separação. Na figura 1 são apresentados os vários processos de separação por membranas e sua faixa de aplicação em termos de tamanho de partícula, juntamente com processos tradicionais de separação (1).

Em muitos casos é possível encontrar mais de um processo para resolver um dado problema. A escolha dependerá de vários fatores, tais como: natureza dos constituintes, volume de material, grau de separação requerido e, particularmente para escala industrial, o custo do processo. Atualmente, membranas são usadas em larga escala na produção de água potável a partir de água salobra, na recuperação de efluentes industriais, na concentração, purificação e fracionamento de soluções macromoleculares em indústrias de alimentos e farmacêuticas e na remoção de uréia e outras toxinas da corrente sanguínea, com o rim artificial (2-5).

1.1.1. Diálise

O processo de diálise consiste na transferência

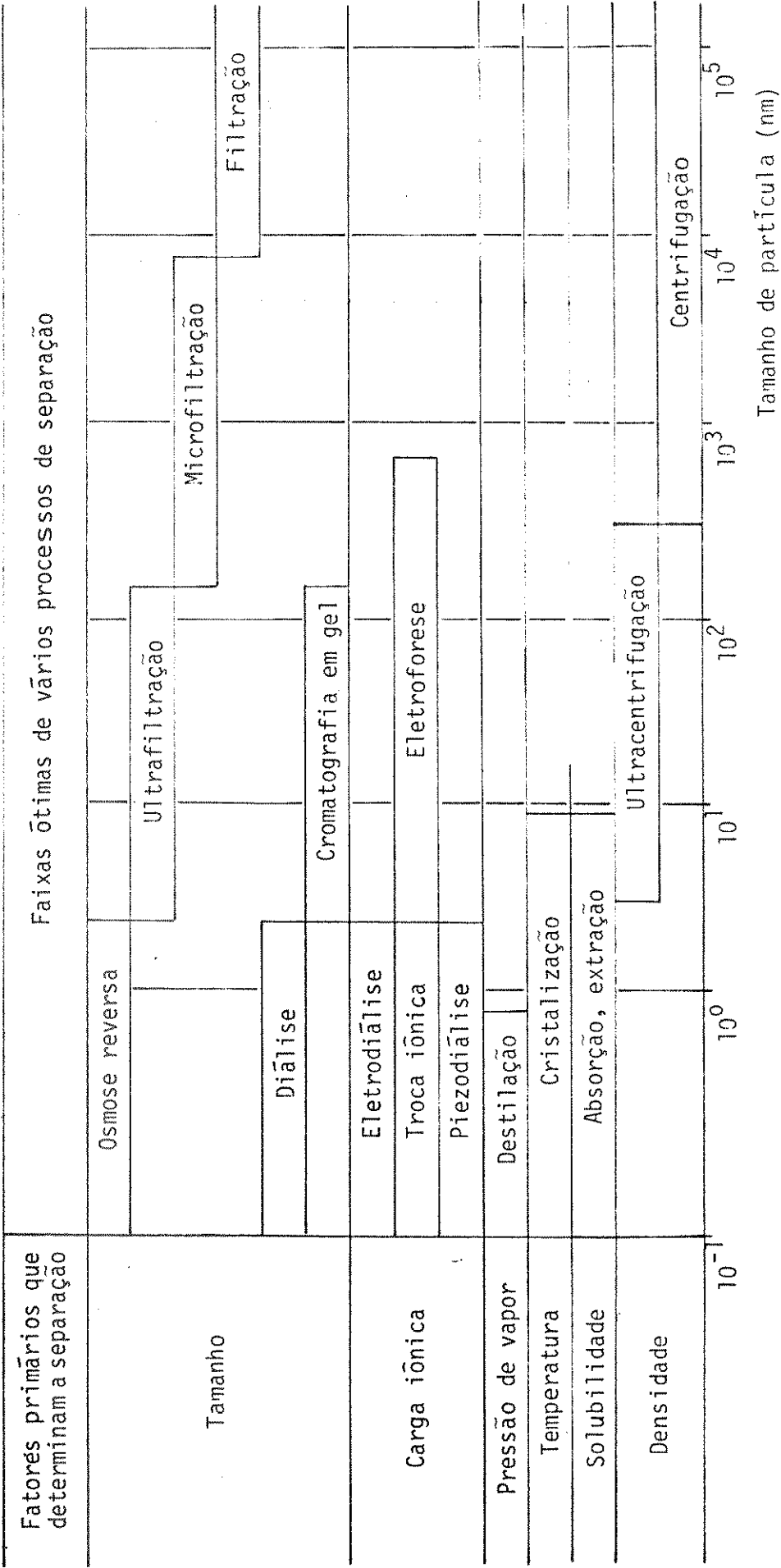


FIGURA 1. Faixas úteis de vários processos de separação (1).

de componentes de uma solução para outra através de uma membrana, sob a influência de gradientes de potencial químico.

A primeira aplicação significativa de diálise ocorreu na década de 30 quando celofane foi usada para remover sais e outros solutos de baixo peso molecular de proteínas de soro animal e vacina (3,4). Nesta mesma época foi utilizada na recuperação de soda cáustica de soluções de hemicelulose, na produção de rayon (3,6,7).

A aplicação era, porém, limitada por se tratar de um processo lento. O desenvolvimento de fibras ôcas impulsionou sua aplicação permitindo obter grandes áreas de membrana em um módulo compacto, de volume reduzido (8). Por exemplo, um dispositivo comercial de 10 cm de comprimento por 3 cm de diâmetro contem cerca de 11.000 fibras, o que corresponde a 1 m^2 de área efetiva de membrana (3).

Atualmente, diálise é utilizada para remover sais e outros solutos de soluções macromoleculares, na liberação controlada de substâncias encapsuladas e, principalmente, para remover toxinas do sangue através do processo conhecido como hemodiálise.

1.1.2. Pervaporação

A pervaporação (ou permeação líquida) é um processo de fracionamento de misturas líquidas homogêneas que consiste em evaporá-las parcialmente através de uma membrana localizada na sua superfície. O fluxo de matéria é assegurado mantendo-se a fase vapor sob baixa pressão ou utilizando-se corrente de gás inerte. A membrana utilizada é do tipo denso e, na me

dida do possível, é formada a partir de um polímero com diferente afinidade pelos constituintes da mistura a fracionar. A seletividade do transporte de matéria dentro do filme é sensivelmente diferente daquela observada em evaporação normal.

Esta técnica se distingue de todos os outros processos com membranas pois parte da mistura tratada muda de estado físico no decorrer da operação. Na verdade, este método de fracionamento associa uma vaporização a um fenômeno de partição e de difusão que deve sua seletividade a uma diferença de solubilidade na barreira material (9).

Em pervaporação, a seletividade da membrana é, portanto, um parâmetro essencial e outra característica importante é o fluxo de matéria através da membrana, que regula o ritmo de extração de pervaporado.

O fluxo de pervaporado, representado por J , é usualmente dado em quilogramas por hora por metro quadrado de membrana. O grau de separação entre a mistura líquida e o pervaporado é definido pela seguinte razão de concentrações (10):

$$SF_2^1 = \frac{J_1}{J_2} \times \frac{C_2}{C_1} \quad (1)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se aos componentes da mistura e C à concentração (kg m^{-3}) na fase líquida usada na alimentação.

Os primeiros trabalhos relacionados a este processo foram realizados por Kober (11), Fonseca (12), Heisler (13) e Binning (14). Pervaporação ainda não possui aplicação industrial e todos os trabalhos nesta área têm sido conduzidos em escala de laboratório (15). A viabilidade deste processo depende da obtenção de membranas suficientemente seletivas em compa-

ração com métodos de separação mais convencionais.

1.1.3. Osmose Reversa

Osmose reversa é uma técnica bastante geral de separação. Em princípio, o processo é aplicável à separação, concentração e fracionamento de substâncias em soluções aquosas ou não aquosas e em fase gasosa (16).

O fenômeno osmótico ocorre quando duas soluções são separadas por uma membrana que é permeável ao solvente mas impermeável ao soluto. Se as concentrações e as pressões hidrostáticas das soluções são iguais, o sistema está em equilíbrio químico, dinâmico, e não existe transferência de material através da membrana. Quando a pressão hidrostática aplicada à solução de maior concentração for menor que a diferença de pressão osmótica entre as duas soluções, o fluxo de solvente será da solução de menor para a de maior concentração. Porém, se a diferença de pressão hidrostática exceder a diferença de pressão osmótica, o fluxo de solvente será em sentido contrário, ou seja, da solução de maior concentração para a de menor, e o processo é chamado de osmose reversa.

Em osmose reversa o fluxo é dado pela seguinte relação (17):

$$J = P (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2)$$

onde P é o coeficiente de permeabilidade, ΔP e $\Delta \pi$ são as diferenças de pressões hidrostática e osmótica entre as soluções e σ o coeficiente de reflexão (18).

Reid e Bretton introduziram a dessalinização de água salobra por osmose reversa, sendo que o baixo fluxo obtido

era determinado pela espessura da membrana. Mais tarde foram desenvolvidas as membranas assimétricas de acetato de celulose por Loeb e Sourirajan com espessura de camada filtrante da ordem de 1 μm , e portanto de alto fluxo (3,6).

As áreas de aplicação prática de osmose reversa compreendem não somente o tratamento de água (incluindo dessalinização, controle de poluição, purificação e recuperação de constituintes de água residual), como também muitas áreas de processamento de alimentos, separação gasosa e líquida (2,19,20). Os materiais mais usados como membranas são acetato de celulose e poliamidas aromáticas que são hidrofílicos e possuem rejeição de sal em torno de 99,5%. Somente na área de tratamento de água, a capacidade de plantas instaladas no mundo já é estimada em torno de $2 \times 10^6 \text{ m}^3$ de água por dia (2).

A figura 2 mostra de maneira ilustrativa os processos descritos anteriormente.

1.2. Permeação de Líquidos e Vapores em Polímeros

Um processo de separação por membrana tem como base a permeação seletiva de um meio pelos constituintes de uma mistura. Assim, a composição de uma mistura deve variar pela passagem através de uma membrana seletiva.

Existem, essencialmente, 3 mecanismos de separação (21):

1) separação baseada em diferenças no tamanho das moléculas permeantes;

2) separação baseada em diferenças de carga das substâncias a serem separadas (sais ou ions de valências diferentes, mistura de eletrólitos e não eletrólitos); e

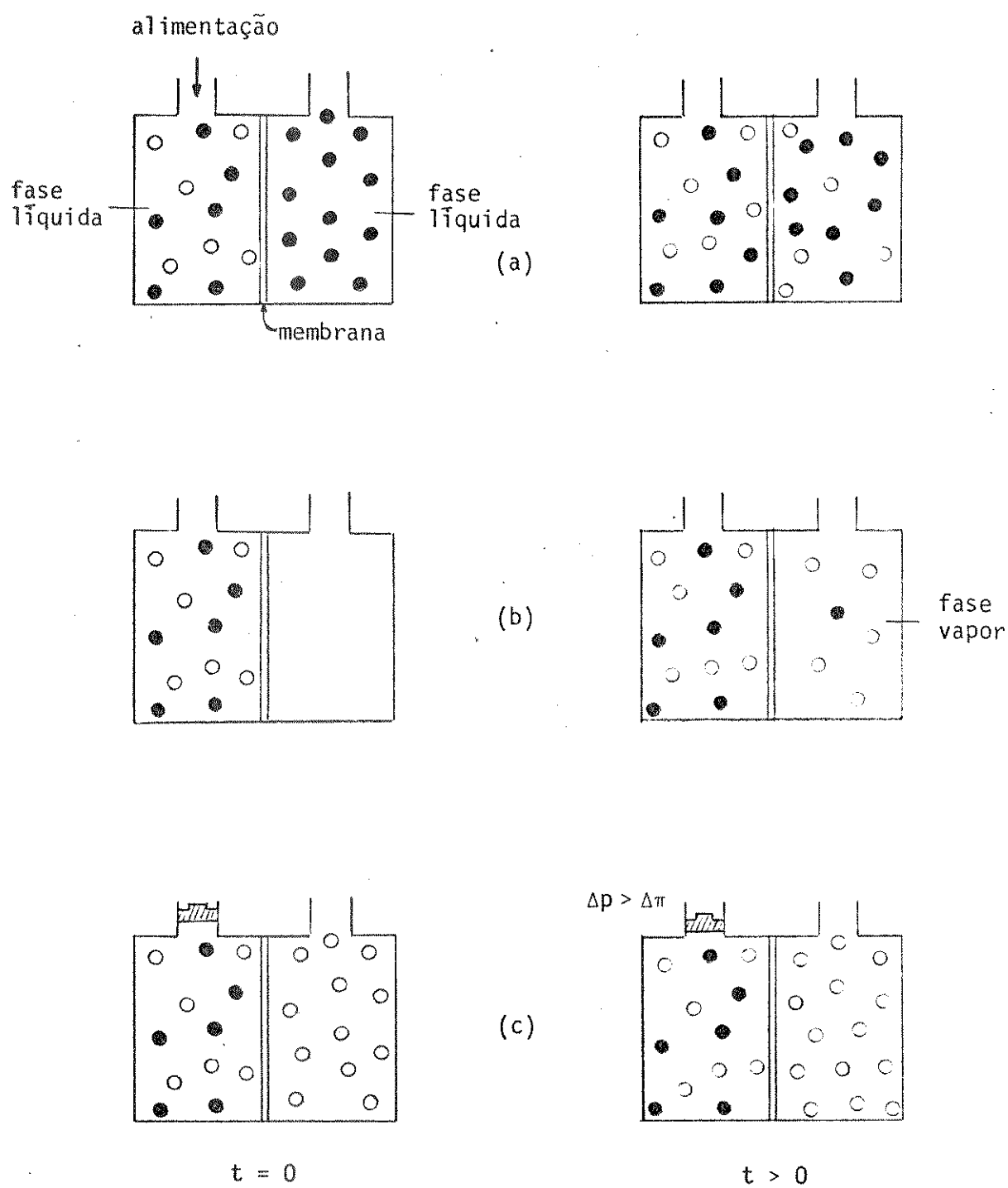


FIGURA 2. Processos de permeação de membrana: (a) diálise, (b) pervaporação e (c) osmose reversa.

3) separação dependendo de diferenças de solubilidade das substâncias na membrana, que é tratada como uma das fases do sistema.

O mecanismo que corresponde a um determinado processo está diretamente relacionado com o tipo de membrana utilizada. Para substâncias que diferem marcadamente no tamanho molecular são utilizadas membranas porosas e a separação, na ausência de interações específicas, dependerá apenas de fatores geométricos. Membranas que possuem diâmetro de poros maior que $50 \text{ \AA}$ são consideradas porosas e atuam como peneiras moleculares.

Substâncias com carga elétrica ou outras propriedades físico-químicas diferentes podem ser separadas ou por membranas finamente porosas (diâmetro de 10 a $50 \text{ \AA}$) ou por membranas do tipo solução-difusão. Estas últimas não apresentam poros e são constituídas por uma fase homogênea; para filmes poliméricos significa que os interstícios entre as cadeias são menores que $10 \text{ \AA}$.

Membranas finamente porosas (por exemplo, acetato de celulose) mostram interações com o solvente e o transporte pode ser convectivo (viscoso) e ou difusivo (22,23). Em membranas homogêneas, os componentes solúveis na fase polimérica são transportados por difusão e não existe acoplamento de fluxos convectivo e difusivo. Neste caso, o transporte ocorre como consequência do gradiente de potencial químico (incluindo contribuições eletrostática, de pressão, etc.) (1,24).

O mecanismo de um processo de permeação de líquido através de uma membrana homogênea consiste em: i) dissolução do líquido no polímero (sorção), ii) difusão e iii) evaporação da su

perfície da membrana ou dissolução em outra fase líquida (des-sorção).

O transporte não é um processo de equilíbrio sendo convencionalmente descrito por uma equação fenomenológica que relaciona o fluxo com a força correspondente. A lei de Fick descreve a relação entre o fluxo de matéria J e um gradiente de concentração, onde a constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão D (25):

$$J = - D \frac{dC}{dx} \quad (5)$$

onde x é a coordenada perpendicular à superfície da membrana.

A concentração C de equilíbrio de um permeante em um sólido pode ser relacionada com a pressão parcial p de vapor ou líquido, por uma expressão da forma da lei de Henry:

$$C = Sp \quad (4)$$

onde S é o coeficiente de solubilidade. Se S é constante, o fluxo no estado estacionário pode ser expresso como função da diferença de pressão através da membrana de espessura ℓ como:

$$J = DS \frac{\Delta p}{\ell} \quad (5)$$

onde o termo DS é conhecido como coeficiente de permeabilidade P .

Geralmente, porém, D e S são funções de concentração. Muitas expressões têm sido propostas para relacionar D com a solubilidade de líquido na membrana e uma equação comumente usada é (26,27):

$$D = D_0 e^{\gamma C} \quad (6)$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão obtido, extrapolando para concentração zero de líquido; γ é uma constante relacionada ao poder plastificante do líquido na membrana e C é a concentração de líquido sorvida no polímero, que é limitada pela sua solubilidade neste meio.

Substituindo (6) em (3) e integrando temos:

$$J = \frac{D_0}{\gamma \ell} (e^{\gamma C_1} - e^{\gamma C_2}) \quad (7)$$

onde C_1 e C_2 são as concentrações de permeante no polímero nas faces da membrana em contato com a solução de alimentação e com o permeato, respectivamente. A concentração C_1 pode ser determinada pela sorção de líquido no polímero e C_2 é essencialmente zero, supondo que a fase inferior é mantida a baixa pressão e a evaporação de permeato não é controlada por difusão. Então, a equação pode ser simplificada para:

$$J = \frac{D_0}{\gamma \ell} (e^{\gamma C_S} - 1) \quad (8)$$

onde C_S é a solubilidade de líquido no polímero. Esta equação mostra que, quando D é função da concentração de líquido sorvido, o fluxo de líquido através da membrana é função exponencial da sua solubilidade, e não linear, como na equação (5).

1.2.1. Fatores que Afetam a Permeação em Membranas de Solubilidade

Vários fatores determinam a capacidade de uma molécula permear uma membrana: tamanho, forma e natureza química do permeante, propriedades físicas e químicas do polímero e interações entre o permeante e o polímero (25,28).

A migração de uma molécula penetrante pode ser visualizada como uma sequência de etapas de difusão de unidades a

tivadas. As cadeias macromoleculares estão em estado constante de agitação térmica e a difusão ocorre por uma ação cooperativa na sua vizinhança. Na presença de um gradiente de concentração, a frequência de deslocamentos em uma direção será maior que em outra, resultando em fluxo do permeante.

A ocorrência de um deslocamento da molécula de permeante pode ser relacionada com a disponibilidade de uma cavidade ou passagem. A velocidade de difusão é governada, então, pelo número de cavidades, sua distribuição de tamanho e pela velocidade de sua formação e destruição. O primeiro fator depende do empacotamento de cadeias, de como este afeta a microestrutura e morfologia do polímero e está relacionado com o volume livre e densidade do polímero. A formação e destruição de cavidades depende do movimento térmico de segmentos de cadeia.

A mobilidade de segmentos de cadeias poliméricas pode também ser afetada por interações entre elas (grupos polares ou pontes de hidrogênio). Modificações no polímero que diminuem a mobilidade e, portanto, a permeação são: reticulação, presença de aditivos sólidos, formação de regiões cristalinas e aumento de T_g (Temperatura de Transição Vítrea). Por outro lado, a adição de um plastificante favorece a mobilidade de segmentos de cadeia aumentando a permeação.

A influência de condições externas sobre a permeabilidade tem sido estudada e pode ser prevista para permeação através de polímeros homogêneos. Por exemplo, a dependência da temperatura sobre o coeficiente de permeabilidade pode ser representada pela equação tipo Arrhenius:

$$P = P_0 \exp (-E_p/RT)$$

onde P_0 é a constante de permeabilidade extrapolada para concentração zero de permeante e E_p é a energia de ativação aparente para permeação. O aumento da permeação com a temperatura pode ser explicado pelo aumento do movimento de segmentos de cadeias poliméricas. Segundo a teoria de Eyring, o aumento da temperatura também favorece a formação de cavidades maiores entre as cadeias poliméricas, aumentando a probabilidade para difusão.

O tamanho, a forma e a tendência à autoagregação da molécula permeante determinam as características da cavidade requerida dentro da estrutura polimérica. Geralmente, coeficientes de difusão diminuem com o aumento do peso molecular ou volume das moléculas quando estas apresentam natureza química semelhante, sendo também afetados por suas características geométricas (27).

1.3. Separação Água-Etanol por Membrana

A etapa de maior consumo de energia na produção de álcool é a purificação de etanol a partir da mistura aquosa resultante da fermentação. No processo convencional, o vinho fermentado contendo 7 a 10% de etanol em volume é destilado e retificado produzindo etanol a 95% em peso. A quebra do azeótropo é feita adicionando-se um terceiro componente ao sistema para a desidratação (29). A purificação do álcool possui dois problemas definidos: primeiro, são obtidos grandes volumes de vinhaça com baixo pH e alto conteúdo de sais; segundo, a corrosão e incrustação causada pelo vinho no equipamento de destilação é um sério problema (30).

A questão de balanço de energia é de grande interesse, sendo desejável desenvolver um processo energeticamente mais eficiente. O uso de membranas para separar e purificar etanol tem sido sugerido por alguns pesquisadores e os trabalhos nesta área estão em fase exploratória. H.P. Gregor (19) propôs utilizar ultrafiltração para o controle de levedura e osmose reversa para a concentração de etanol. Um estudo sobre o desempenho de membranas comerciais utilizadas em osmose reversa foi feito por Mehta (31). As pressões empregadas no processo foram 100 e 150 atm e as concentrações de etanol obtidas, a partir de 7,6% em volume na alimentação, foi 20 e 30% em volume, respectivamente. Nestas condições, foi verificado que o processo de osmose reversa acoplado à destilação seria economicamente equivalente à destilação convencional. A redução no custo total do processo dependeria da obtenção de membranas mais seletivas.

J. Néel (32-35) estudou o fracionamento de misturas azeotrópicas por pervaporação através de membranas de poli(tetrafluoretileno) graftizado com N-vinilpirrolidona. Foi observada a pervaporação seletiva para o componente da mistura com maior afinidade pela membrana, o que significa maior permeação de água em relação à etanol. O fator de separação obtido foi 2,9 e o fluxo de pervaporado de $2,2 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para temperatura de 25°C .

S. Munari (36) também utilizou membranas de poli(tetrafluoretileno), porém graftizadas com estireno e sulfonadas. Para concentração de etanol de 90% em peso, o fator de separação obtido foi de 4,5 e o fluxo de pervaporado de $0,5 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para temperatura de 25°C .

Durante a realização deste trabalho, surgiu uma publicação que descreve o uso de silicona em separação água-álcool por pervaporação (39). Os resultados nela descritos serão comparados aos resultados do presente trabalho, na Discussão.

Alem de processos de separação por membrana, outras técnicas foram propostas para a separação água-etanol (31):

– Usando celulose, rayon, amido de milho ou dessecantes para absorver água preferencialmente.

– Extraíndo álcool com líquidos imiscíveis com água (37, 38), por exemplo, usando dióxido de carbono na forma líquida sob pressões de 50 e 80 atmosferas.

– Usando zeólitos com tamanho de poros suficientes para penetrar água e não etanol.

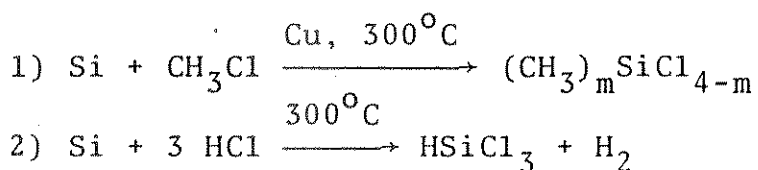
Entretanto, nenhuma dessas alternativas está suficientemente desenvolvida para competir com o processo convencional de destilação.

1.4. Polímeros Formadores de Membrana,

Utilizados neste Trabalho

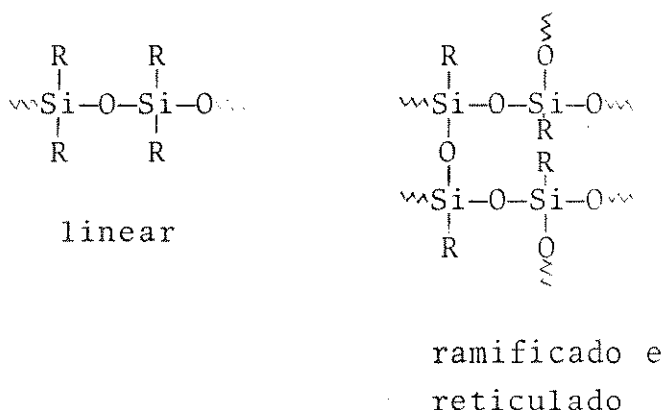
1.4.1. Siliconas

Siliconas são polímeros formados por cadeias $\sim\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\sim$, poli(siloxana). As matérias primas básicas utilizadas em sua fabricação são a sílica e petróleo ou gás natural (40). As reações que levam a seus precursores são as seguintes:

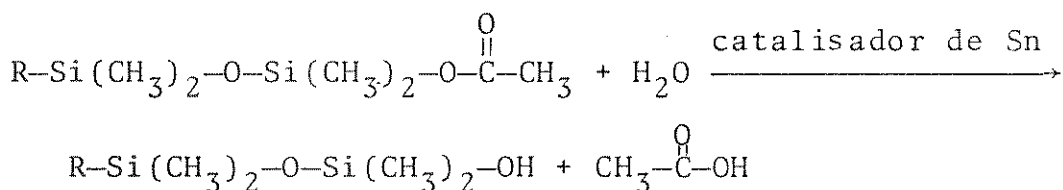




Por hidrólise dos haloalquilsilanos são obtidos polímeros lineares, ramificados ou reticulados (41):



Siliconas reticuladas podem ser obtidas à temperatura ambiente (RTV, room-temperature vulcanizing) por hidrólise de grupo terminal de oligômeros, seguida de condensação dos grupos $-\text{SiOH}$ formados, resultando grupos siloxanas (42):



As siliconas são quimicamente inertes e termicamente estáveis. Tg de poli(dimetilsiloxana) é -123°C e Tm é -54°C (43), permitindo seu uso numa ampla faixa de temperaturas. Na prática, siliconas são usadas na faixa de -50 a 316°C . São hidrofóbicas, atóxicas e têm baixa energia superficial.

Os polímeros de interesse comercial são classificados em três grupos: fluidos, resinas e elastômeros.

Borrachas de silicone são obtidas com base em fluidos de alto peso molecular, aos quais se acrescentam agen-

tes de cura. São utilizadas em vedação, confecção de moldes, isolamento de fios e cabos elétricos, encapsulamento de equipamento eletrônico, etc. (44).

Em comparação com outros materiais poliméricos, borrachas de silicone são altamente permeáveis a gases e vapores, possuindo seletividade útil entre pares de moléculas apropriadas (45). W.L. Robb (46) demonstrou a possibilidade de extração de oxigênio dissolvido em água utilizando membranas de silicona. Atualmente são utilizados oxigenadores de borracha de silicone que oferecem um transporte eficiente de oxigênio e gás carbônico (4).

1.4.2. Celofane

Celofane é um filme transparente obtido por dissolução, extrusão e regeneração de celulose. Embora celofane seja designado por celulose regenerada, suas propriedades mecânicas são geralmente inferiores, devido à redução na cristalinidade e no peso molecular durante seu processamento (41).

Comercialmente são disponíveis mais de 100 variedades de celofane que diferem em espessura, tipo e quantidade de plastificante e revestimento. Geralmente é utilizado glicerol como plastificante e, em aplicações onde é conveniente impermeabilidade à umidade, o filme é revestido por películas de nitrato de celulose, cloreto de vinilideno ou polietileno.

Filmes de celofane são impermeáveis a gases, entretanto, em condições de alta umidade, o filme torna-se permeável devido à plastificação pela água sorvida (47).

Sua resistência a temperaturas elevadas e a rea-

gentes químicos é em geral inferior à de siliconas. Além disso, é um polímero biodegradável, estando portanto sujeito à destruição por microorganismos.

1.5. Objetivos

Este trabalho objetiva determinar parâmetros físico-químicos básicos, necessários para o estabelecimento de processos de separação água-etanol por permeação em membranas poliméricas. Os parâmetros a determinar são: i) fluxos de misturas líquidas através do polímero (membrana) em estudo; ii) fatores de separação entre água e álcool, em pervaporação e iii) efeitos de variáveis de operação (temperatura, composição e outros componentes químicos do sistema) sobre os fluxos e os fatores de separação mencionados em i) e ii).

Os resultados obtidos deverão permitir estimativas sobre a possibilidade de separação água-etanol por métodos baseados em permeação de membranas: diálise, pervaporação e osmose reversa.

2. EXPERIMENTAL E RESULTADOS

2.1. Material e Equipamento

Álcool etílico pa Merck e Labor

Tolueno pa Merck

Sacarose pa Merck

Adesivo Vedante Silastic - 732RTV - Dow Corning

Nitrogênio tipo U - White Martins

Tubos de silicona de fabricação nacional, matéria prima Silastic:

nº 130 (ϕ_{int} = 0,80 mm; espessura de parede = 0,45 mm)

nº 162 (ϕ_{int} = 1,50 mm; espessura de parede = 0,55 mm)

nº 180 (ϕ_{int} = 1,65 mm; espessura de parede = 1,25 mm)

Tubo de celofane 250 - 9U - Sigma

Banho termostatzado com termoregulador JUMO, montado no laboratório

Banho de incubação QUIMIS

Bomba de ar BETTA

Bomba peristáltica - MTA KUTESZ

Cronômetro

Balança analítica METTLER - HR 54

Densímetro PAAR - DMA 602

Refratômetro BAUSCH & LOMB

Espectrofotômetro JASCO A 202, com acessório para Refletância ATR-6

Polarímetro CARL ZEISS 373147.

2.2. Curvas de Calibração para Soluções Água-Etanol

Nos experimentos de diálise e pervaporação que serão descritos, as concentrações das soluções de etanol foram obtidas por medidas de densidade ou índice de refração. As curvas de calibração para os dois métodos são apresentadas nas figuras 3 e 4.

De acordo com as especificações dos aparelhos, o erro de leitura para densidade é menor que o índice de refração ($\Delta\rho = \pm 0,00001 \text{ g cm}^{-3}$ e $\Delta n = \pm 0,0001$). Na maioria dos experimentos, entretanto, foi utilizada refratometria devido ao menor volume de amostra requerido.

2.3. Tubos de Silicona

2.3.1. Sorção Água-Etanol

Para a determinação de coeficiente de sorção de soluções água-etanol por silicone foram feitas determinações de massa sorvida, gravimetricamente.

Inicialmente, as soluções de etanol foram preparadas e as concentrações determinadas através de medidas de índice de refração.

Foram usados tubos de silicone com espessura de parede de 1,25 mm, cortados de maneira conveniente conforme indicado na figura 5.

Cada amostra, de aproximadamente 1,0 g, foi colocada dentro de um tubo de ensaio com tampa rosqueada contendo 5,0 ml de solução. O tubo foi fechado e deixado em banho termostatizado a 27°C. Depois de várias horas, as amostras eram retiradas e a solução retida superficialmente removida com papel

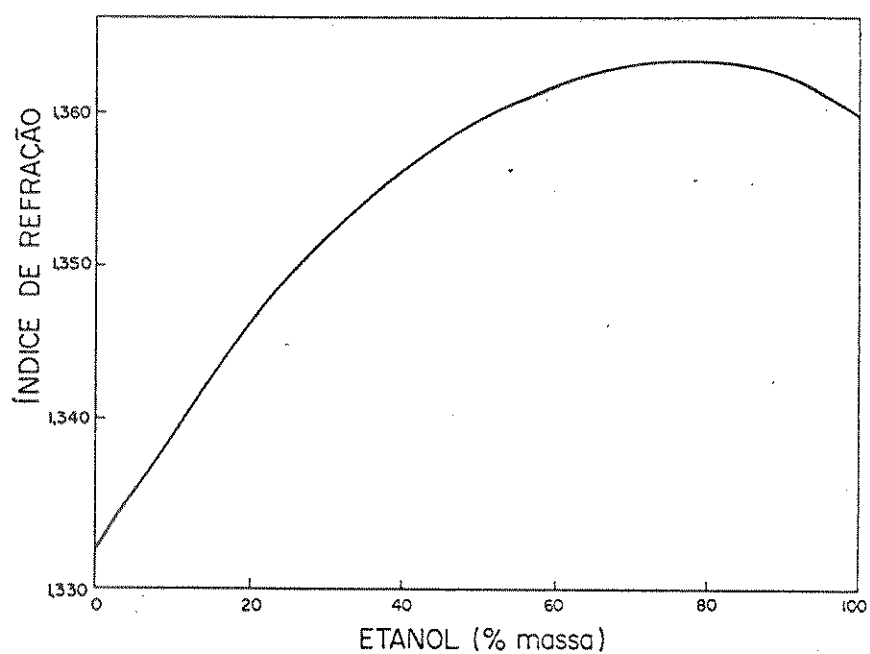


FIGURA 3. Curva de calibração. Índice de refração de soluções água-etanol, a 25°C, em função da concentração.

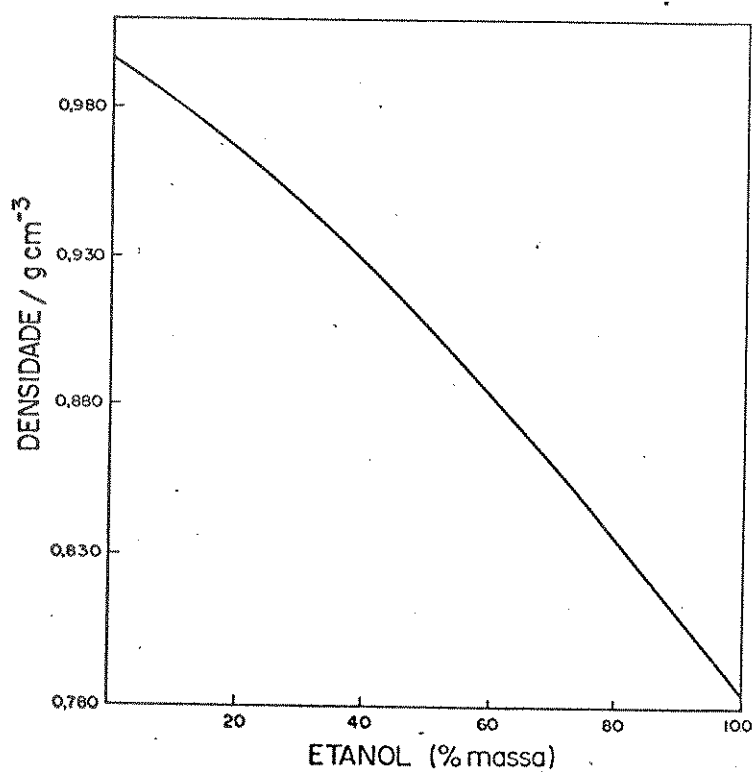


FIGURA 4. Curva de calibração. Densidade de soluções água-etanol, a 25°C, em função da concentração.

de filtro. As amostras eram posteriormente colocadas dentro de um tubo de ensaio seco e previamente pesado.



FIGURA 5. Amostra de silicona utilizada em medidas de sorção.

Antes de cada medida, as amostras de silicona foram deixadas em estufa a 60°C até obtenção de peso constante. Isto foi feito para acelerar a dessorção de material previamente sorvido que à temperatura ambiente era muito lenta.

Primeiramente foram feitas medidas deixando-se os tubos imersos em solução durante 60 horas em banho termostático. Verificou-se, porém, que quando este tempo foi aumentado ocorreu um aumento significativo na massa sorvida, principalmente para as amostras deixadas equilibrar com soluções mais concentradas em etanol. Depois de várias medidas determinou-se que o tempo suficiente para equilíbrio é de aproximadamente 200 horas.

As tabelas 1 e 2 mostram a variação de massa sorvida por silicona em função da concentração de etanol para diferentes tempos de equilíbrio. A figura 6 apresenta graficamente esses resultados.

TABELA 1. Sorção de soluções água-etanol em silicona, 70 horas de contato a 27°C (determinações individuais).

Etanol (% em massa)	$\frac{\Delta m}{m} \times 10^3$	Etanol (% em massa)	$\frac{\Delta m}{m} \times 10^3$
0	2,0	0	2,3
10,8	3,8	16,2	3,9
19,4	4,9	28,8	5,8
40,4	7,1	44,0	7,5
58,0	9,0	73	12
98	29	98	29

$\Delta m/m$ representa o acréscimo de massa sorvida por unidade de massa de silicona seca.

TABELA 2. Sorção de soluções água-etanol em silicona, depois de diferentes tempos de equilíbrio a 27°C.

Etanol (% em massa)	$\Delta m/m \times 10^3$		
	170 h	240 h	330 h
0	1,6	2,5	1,8
11,6	2,9	3,3	2,6
20,0	4,6	4,8	3,8
43,0	6,4	6,9	6,0
64	8,4	8,9	8,0
86	17	21	18
100	60	69	63

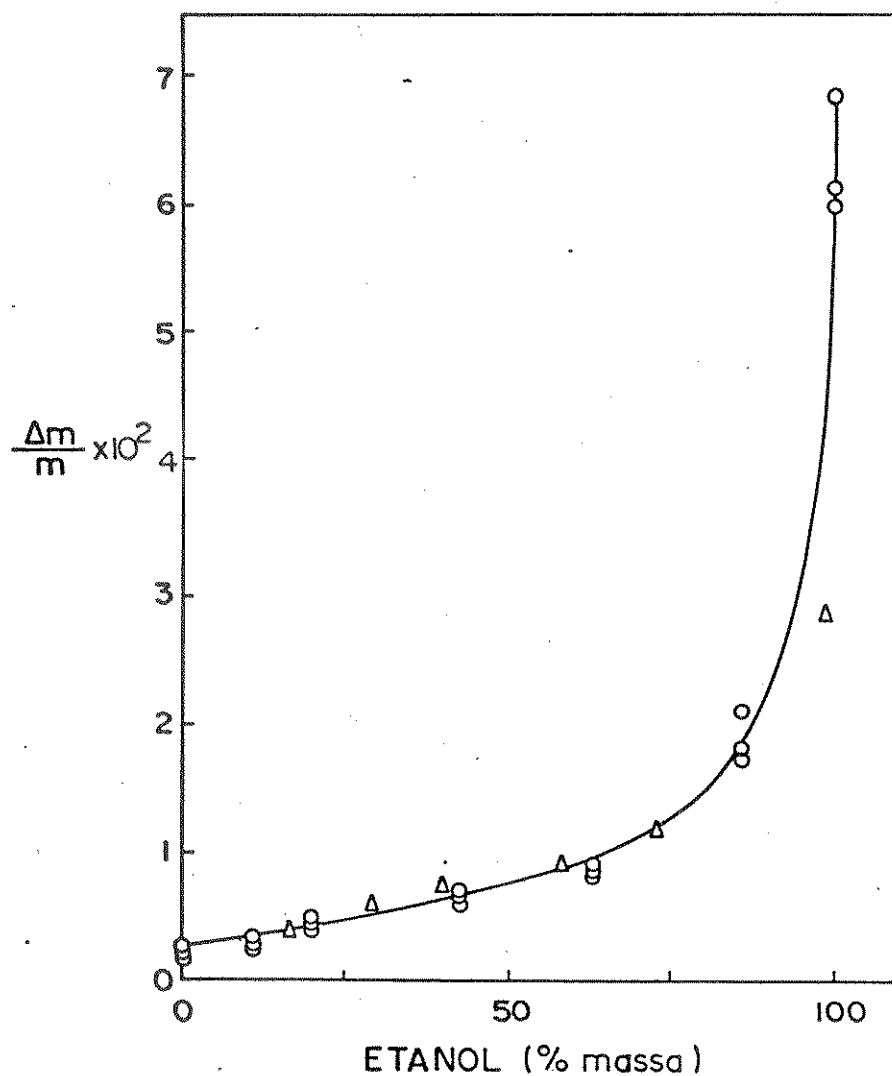


FIGURA 6. Massa sorvida em função da concentração de etanol:
 (Δ) referente à tabela 1 e (o) referente à tabela 2.

2.3.2. Caracterização dos Tubos Utilizados

Para a caracterização do material constituinte dos tubos de silicona foi obtido o espectro na região do Infravermelho através da técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), em um espectrofotômetro Jasco. O espectro é apresentado na figura 7, juntamente com espectro de poli(dimetilsiloxano), forne

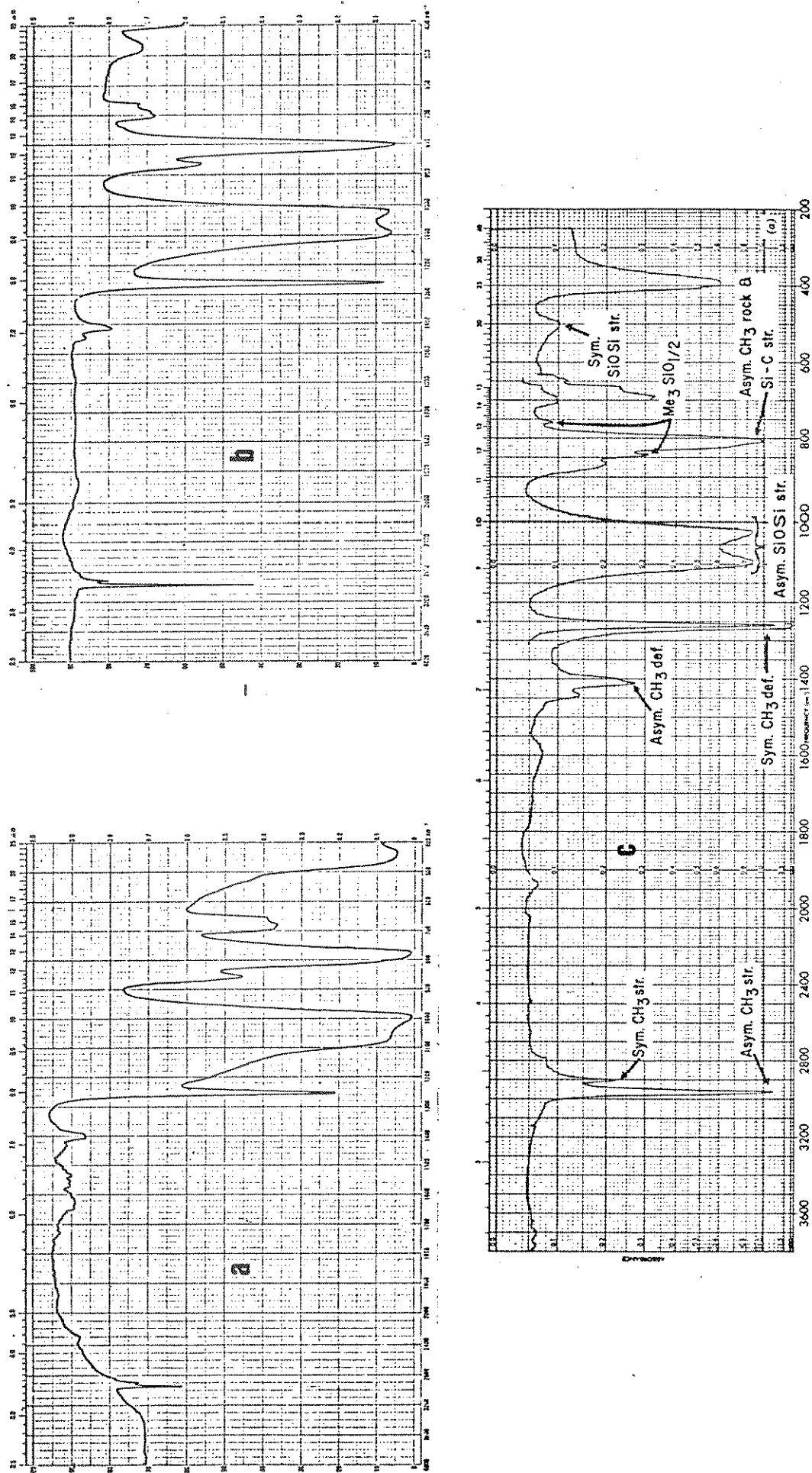


FIGURA 7. Espectros vibracionais no infravermelho de (a) tubo de sílica, (b) filme de sílica e (c) poli(dimetilsiloxano) (48).

cido para comparação.

As principais bandas de absorção são concordantes com o espectro de poli(dimetilsiloxano) obtido na literatura (48). Entretanto, as relações de intensidades não são equivalentes pois os espectros foram obtidos por técnicas diferentes.

2.4. Membranas Planas de Silicona

Devido à impossibilidade de se obter tubos de silicone com espessura de parede menor que 0,4 mm, foi necessário obter membranas planas. Na preparação destas membranas foi usado adesivo vedante Silastic da Dow Corning, pré-polímero de borracha de silicone, sem cargas. Vários solventes foram testados sendo que tolueno mostrou ser o mais conveniente por apresentar soluções mais homogêneas.

2.4.1. Preparação

Dissolveram-se 7,0 g de resina de silicone em 9,5 g de tolueno. O frasco foi deixado em repouso para dissolução e também para eliminar as bolhas de ar.

A solução foi espalhada sobre uma folha de polietileno comercial fixado sobre uma placa de vidro. Esta placa continha lateralmente fios de níquel-cromo (0,40 mm de espessura) para possibilitar controle uniforme da espessura do filme. A solução foi espalhada com o auxílio de uma bagueta de vidro, correndo sobre os fios de níquel-cromo.

Deixou-se que todo o tolueno evaporasse, formando um filme fino e transparente de silicone curada com espessu-

ra de aproximadamente 0,09 mm. A membrana foi retirada do poli etileno e colocada em célula própria para medidas de diálise e pervaporação. Com pequenas modificações no procedimento acima foram obtidas membranas com espessuras inferiores, até o mínimo de 0,03 mm.

2.4.2. Caracterização das Membranas

Na figura 7 também é mostrado o espectro de transmissão no Infravermelho de um filme de silicona de espessura 0,030 mm. As bandas de absorção no espectro permitem a identificação do material como sendo poli(dimetilsiloxano) (48).

2.5. Diálise de Soluções Água-Etanol

2.5.1. Diálise em Tubos de Silicona

Inicialmente foram feitos experimentos de diálise com misturas água-etanol usando-se tubos de silicona disponíveis no laboratório. O sistema utilizado é mostrado esquematicamente na figura 8.

A água, contida no frasco II, é circulada dentro do tubo de silicona imerso em solução água-álcool no frasco I. O comprimento do tubo imerso em solução é de 4 metros, com diâmetro interno de 1,50 mm e espessura de parede 0,55 mm. A temperatura de diálise é mantida constante por um banho termostatizado no qual é colocado o frasco I.

Durante a diálise, a mudança de concentração nos dois frascos foi acompanhada por medidas de densidade de amostras retiradas de tempo em tempo. O fluxo de álcool através da membrana foi calculado a partir da massa de etanol transferida,

admitindo-se que a membrana é impermeável à água.

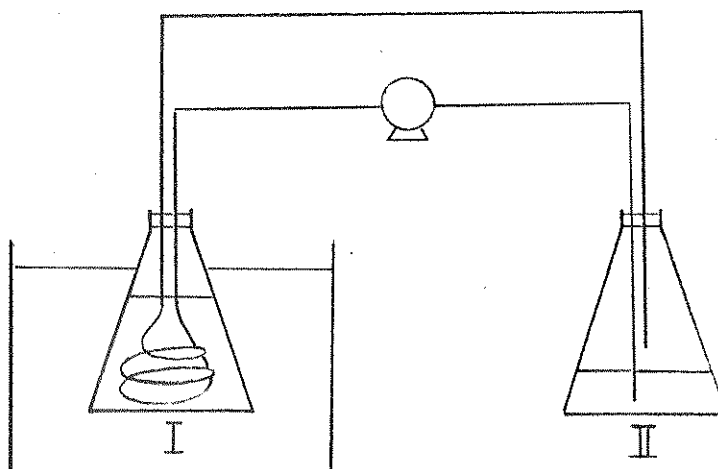


FIGURA 8. Sistema para diálise de soluções água-etanol usando tubo de silicone.

Partindo-se de 0,10 l de água destilada e 1,0 l de solução 6,0 % (m/m) em etanol, observou-se a presença de álcool no frasco II já na primeira medida de densidade. A temperatura do banho foi 25°C e os resultados encontram-se na tabela 3.

Para verificar o efeito da concentração inicial da solução foram feitas medidas partindo-se de 0,50 l de solução 22,5 % em etanol e 0,10 l de água pura (tabela 4).

Nestas medidas foi mantido constante o fluxo de solução através do tubo de silicone a 0,40 cm s⁻¹.

A dependência da concentração inicial de etanol pode ser observada mais claramente na figura 9.

TABELA 3. Variação da concentração de etanol no frasco II em função do tempo de diálise, a 25°C.

Tempo (h)	Etanol (% em massa)	$J_{\text{médio}} \times 10^3$ (kg h ⁻¹ m ⁻²)
0	0	-
2,67	0,19	3,77
4,83	0,32	3,51
5,83	0,40	3,63
21,7	1,11	2,71
23,7	1,15	2,58
26,7	1,23	2,44
29,7	1,30	2,32

TABELA 4. Variação da concentração de etanol em função do tempo de diálise, a 25°C.

Tempo (h)	Etanol (% em massa)	$J_{\text{médio}} \times 10^2$ (kg h ⁻¹ m ⁻²)
0	0	-
16,0	3,80	1,26
19,0	4,27	1,19
22,0	4,88	1,18
23,7	4,66	1,04
39,5	6,64	0,89
48,0	7,67	0,85

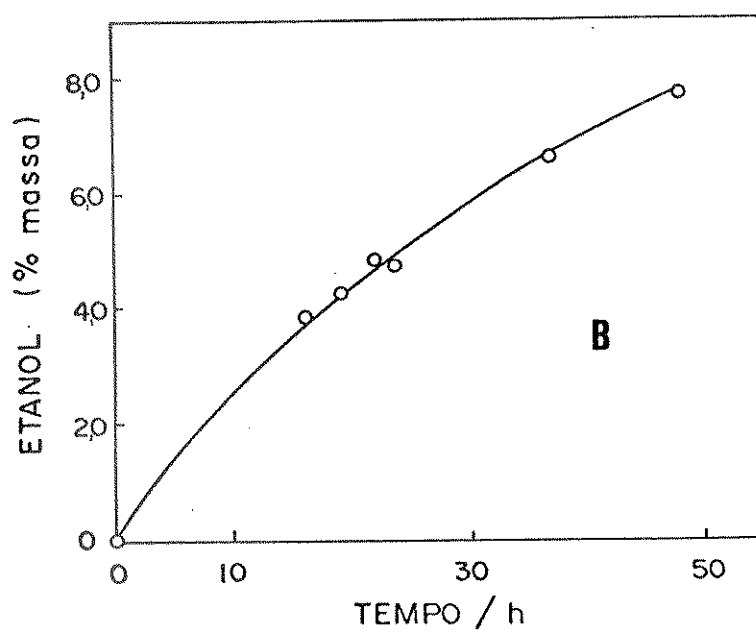
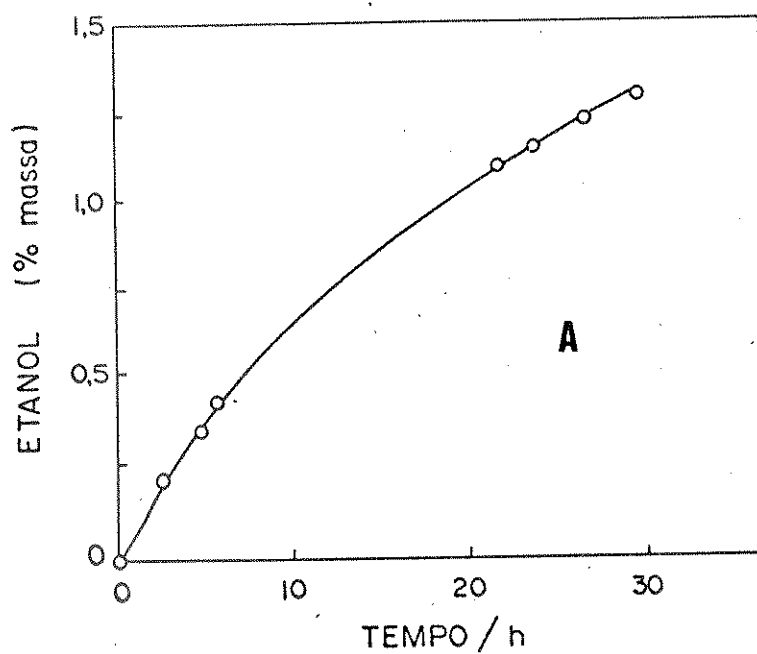


FIGURA 9. Concentração de etanol em função do tempo de diálise a 25°C.
Concentração inicial de etanol: A 6,00 e B 22,5 % (m/m).

Outro efeito verificado foi o da temperatura. Os resultados encontram-se tabelados a seguir para temperaturas de 45 e 60°C. Nos dois casos as concentrações iniciais de etanol foram aproximadamente as mesmas, usando-se volume de 0,50 l e 0,10 l de água destilada. As variações em densidade foram acompanhadas nos dois frascos.

TABELA 5. Variação da concentração de etanol em função do tempo de diálise a 45°C.

Tempo (h)	Etanol (% em massa)		$J_{\text{médio}} \times 10^2$ (kg h ⁻¹ m ⁻²)
	Frasco I	Frasco II	
0	6,60	0	-
1,33	6,12	0,40	1,59
17,3	6,01	2,49	0,76
21,0	5,89	2,80	0,71
24,3	5,80	3,00	0,66
26,0	5,81	2,91	0,60

TABELA 6. Variação da concentração de etanol em função do tempo de diálise a 60°C.

Tempo (h)	Etanol (% em massa)		$J_{\text{médio}} \times 10^2$ (kg h ⁻¹ m ⁻²)
	Frasco I	Frasco II	
0	6,50	0	-
2,83	6,10	1,05	1,97
6,17	6,15	1,44	1,24
22,8	5,71	3,40	0,79
29,2	5,52	3,74	0,66

A figura 10 ilustra o efeito de temperatura sobre a variação na concentração de etanol durante a diálise.

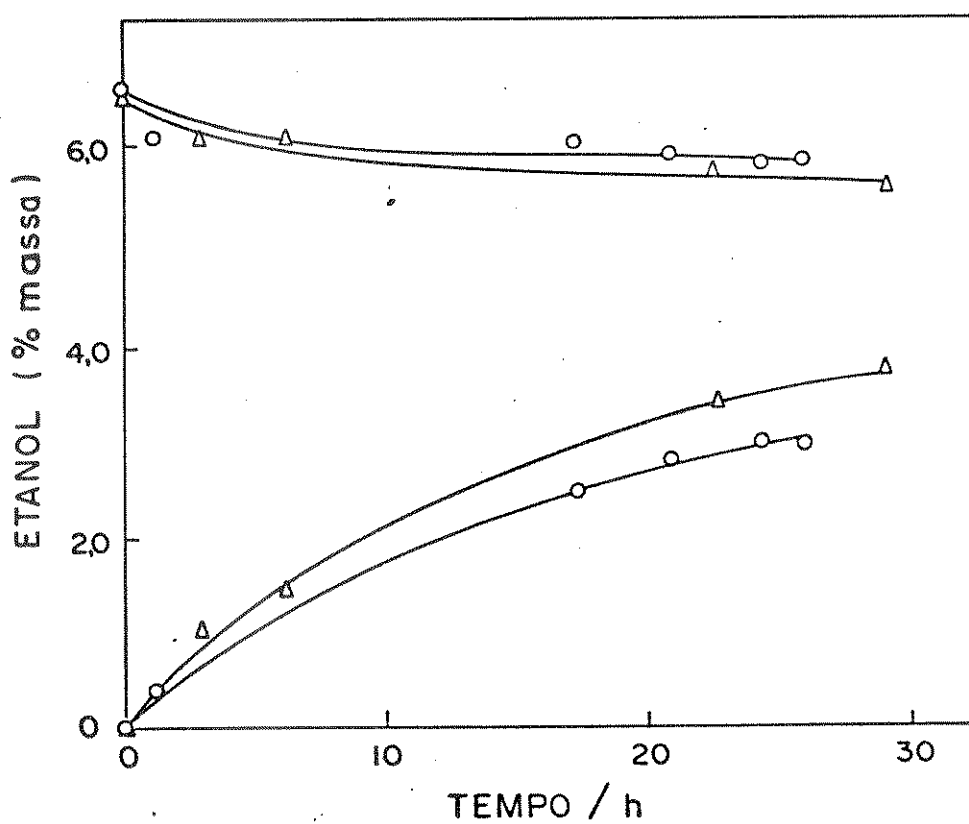


FIGURA 10. Concentração de etanol em função do tempo de diálise: (o) 45°C e (Δ) 60°C.

Em diálise, portanto, a transferência de etanol é acelerada pelo aumento na concentração inicial de etanol e da temperatura.

2.5.2. Membrana Plana de Silicona

O sistema de diálise utilizando membrana plana de silicona é mostrado na figura 11.

Os líquidos são continuamente bombeados por uma bomba peristáltica através da cela, onde existem dois compartimentos separados pela membrana.

As celas de diálise utilizadas nos experimentos consistiam de duas placas de acrílico escavadas e unidas por parafusos.

As soluções foram pesadas antes e depois de cada experimento, assim como as amostras retiradas. As concentrações de etanol foram determinadas por medidas de índice de refração a 25°C.

Na tabela 7 são apresentadas as variações nas concentrações de etanol nos dois frascos, durante 4 horas de diálise. As medidas foram feitas a temperaturas de 30 e 60°C, usando-se diferentes concentrações iniciais de etanol no frasco I. As quantidades de etanol e água transferidas através da membrana foram obtidas pelo balanço de massa e estão apresentadas na tabela 8.

Pelo balanço de massa foi verificado que também existe transferência de água através da membrana, porém em menor quantidade que etanol.

Nas figuras 12 e 13 são ilustrados os resultados da tabela 7.

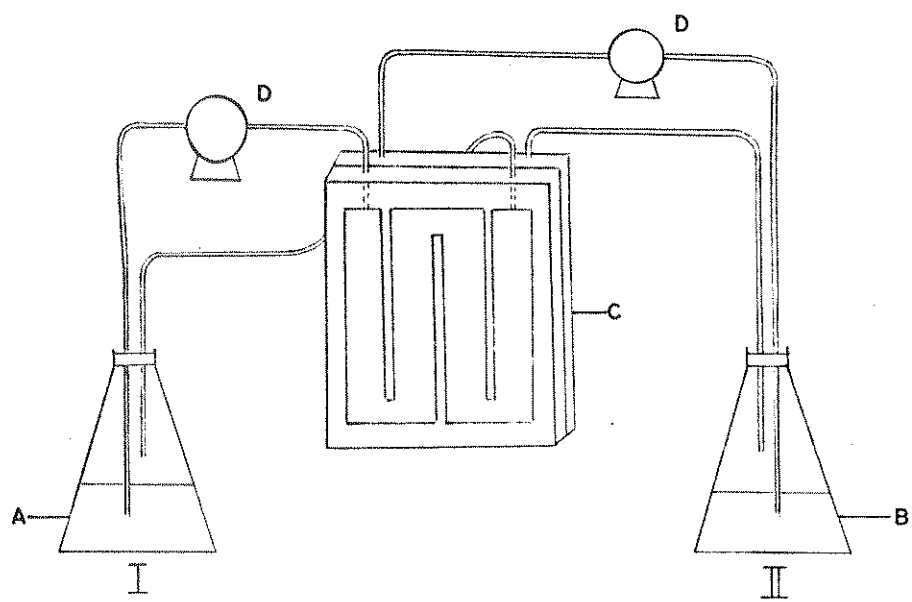


FIGURA 11. Sistema de diálise utilizando membrana plana de silicone. A: solução de etanol; B: água; C: cela de diálise; D: bomba peristáltica.

TABELA 7. Diálise de soluções água-etanol contra água. Variação das concentrações nos dois frascos com o tempo.

Exp	T (°C)	Concentração de etanol (% em massa)											
		Tempo (h)		Frasco									
1	30	I	10,6	10,0	9,8	9,5	9,2	8,8	8,3	8,1	7,8		
		II	0	0,4	0,8	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2		
2	60	I	11,2	10,0	9,0	8,1	7,6	6,6	6,4	6,0	5,8		
		II	0	1,6	2,6	3,2	3,6	4,0	4,2	4,4	4,6		
3	30	I	15,2	14,2	13,8	13,4	12,8	12,4	12,0	11,6	11,2		
		II	0	0,8	1,6	2,2	2,6	3,0	3,4	3,8	4,1		
4	60	I	15,0	13,8	12,6	11,6	10,8	10,2	9,6	9,0	8,4		
		II	0	2,4	3,2	4,0	4,7	5,4	5,8	6,1	6,3		
5	30	I	20,2	19,0	18,4	17,8	17,2	16,6	16,0	15,8	15,4		
		II	0	1,8	2,8	3,4	3,8	4,4	4,8	5,4	5,6		
6	60	I	20,2	16,0	15,2	14,0	13,0	12,8	12,4	12,0	11,6		
		II	0	4,5	5,6	6,6	7,0	7,4	7,6	8,0	8,2		

A espessura da membrana de sílica utilizada foi 0,040 mm com área útil de 210 cm².

TABELA 8. Balanço material ao fim dos experimentos referido na tabela 7.

Exp	T (°C)	Frasco	m_{Ti} (g)	m_{Tf} (g)	m_e (g) I → II	m_a (g) II → I	$J_{\text{médio}} \times 10$ ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)
1	30	I	200,0	194,6	4,5	0,5	0,5
		II	200,0	204,9			
2	60	I	200,0	193,4	9,5	3,3	1,1
		II	200,0	206,2			
3	30	I	200,0	191,3	8,5	0,9	1,0
		II	200,0	207,0			
4	60	I	200,0	188,6	13,3	2,6	1,6
		II	200,0	210,9			
5	30	I	200,0	189,1	11,8	0,7	1,4
		II	200,0	210,8			
6	60	I	200,0	183,7	17,7	2,3	2,1
		II	200,0	216,0			

m_{Ti} = massa de solução no início do experimento; m_{Tf} = massa final de solução;
 m_e = massa de etanol transferida do frasco I para o II;
 m_a = massa de água transferida do frasco II para o I e
 $J_{\text{médio}}$ = fluxo médio de etanol depois de 4 horas de diálise.

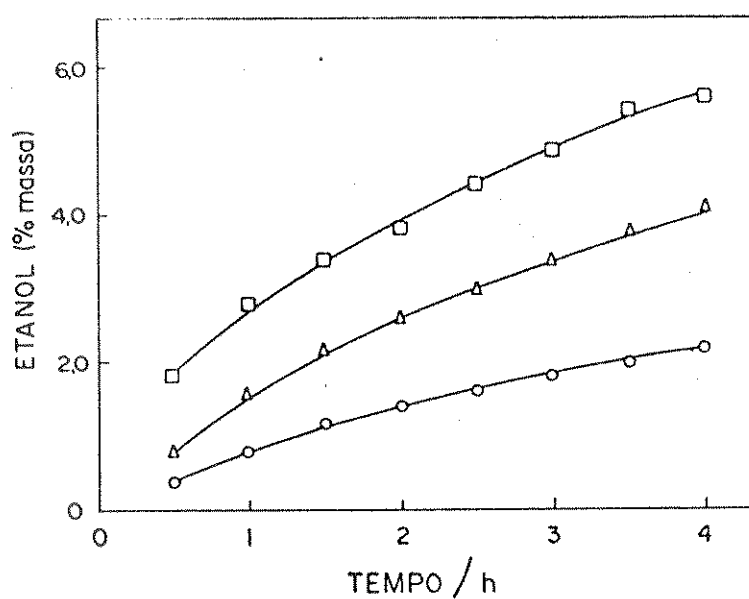


FIGURA 12. Concentração de etanol em função do tempo de diálise a 30°C: (o) solução 10%, (Δ) solução 15% e (□) solução 20% (m/m) em etanol.

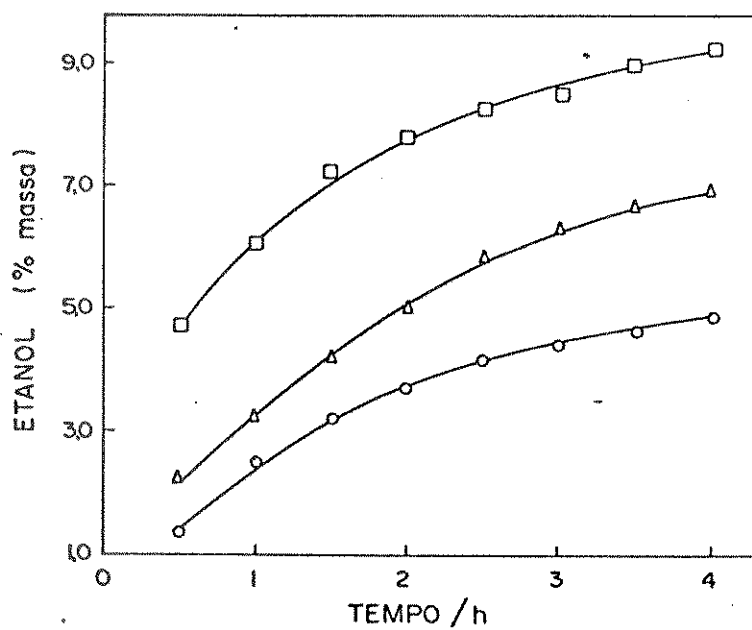


FIGURA 13. Concentração de etanol em função do tempo de diálise a 60°C: (o) solução 10%, (Δ) solução 15% e (□) solução 20% (m/m) em etanol.

2.6. Diálise de Soluções de Sacarose

Para verificar a ocorrência de diálise de sacarose em membrana de silicona foi preparada solução 14,4% em peso, dialisando-se 100 g desta solução contra 100,0 g de água destilada à temperatura ambiente. Depois de 6 horas foram medidos os índices de refração dos líquidos, não tendo sido observada variação detectável nas concentrações.

Devido à impermeabilidade da membrana à sacarose, foram feitas medidas de diálise com soluções água-etanol-sacarose para verificar a transferência de etanol, em presença do açúcar. Foi utilizado o mesmo sistema descrito anteriormente. Os experimentos foram acompanhados por leituras em um polarímetro Carl Zeiss, quando se confirmou que sacarose não é transferida através de silicona.

Na tabela 9 é apresentado o aumento na concentração de etanol no frasco II, durante a diálise. As concentrações iniciais de etanol no frasco I foram 10,6% (experimento 7) e 11,0% (experimento 8) e a concentração de sacarose de 10% (m/m). Os balanços materiais correspondentes a esses experimentos são apresentados na tabela 10.

A adição de sacarose na solução de álcool parece aumentar a transferência de etanol e, por outro lado, diminuir a de água. Nas figuras 14 e 15 são comparadas as variações de concentração de etanol em presença de sacarose (tabela 9) com os resultados obtidos anteriormente (tabela 7).

TABELA 9. Diálise de soluções água-etanol-sacarose contra água.

Exp	T (°C)	Concentração de etanol (% em massa)											
		Frasco		Tempo (h)									
				0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
7	30	II		0	0,8	1,2	1,6	1,8	2,0	2,4	2,6	2,8	
8	60	II		0	1,8	2,6	3,2	3,4	3,8	4,2	4,4	4,6	

TABELA 10. Balanço material ao fim do experimento referido na tabela 10.

Exp	T (°C)	Frasco	m _{Ti} (g)	m _{Tf} (g)	m _e (g) I → II	m _a (g) II → I	J _{médio} x 10 ⁻² (kg h ⁻¹ m ⁻²)
7	30	I	200,0	194,8	5,8	0,3	0,7
		II	200,0	206,1			
8	60	I	200,0	190,3	9,7	0	1,2
		II	200,0	209,7			

m_{Ti} = massa de solução no início do experimento; m_{Tf} = massa final de solução;
m_e = massa de etanol transferida do frasco I para o II; m_a = massa de água transferida do frasco II para o I e J_{médio} = fluxo médio de etanol depois de 4 horas de diálise.

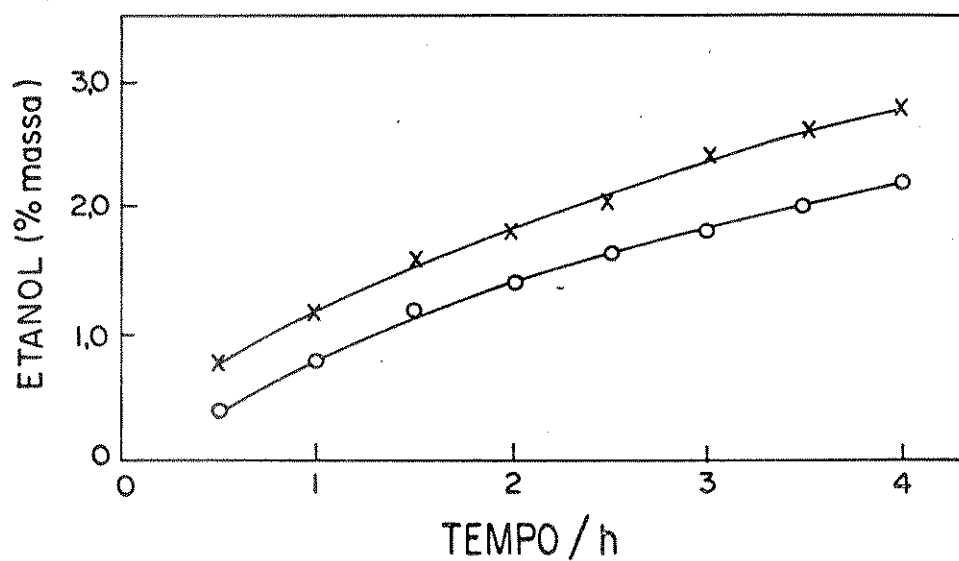


FIGURA 14. Efeito da presença de sacarose sobre a quantidade de etanol dialisado a 30°C: (o) solução binária água-etanol 10,6% e (x) solução água-etanol 10,6% - sacarose 10% (m/m)

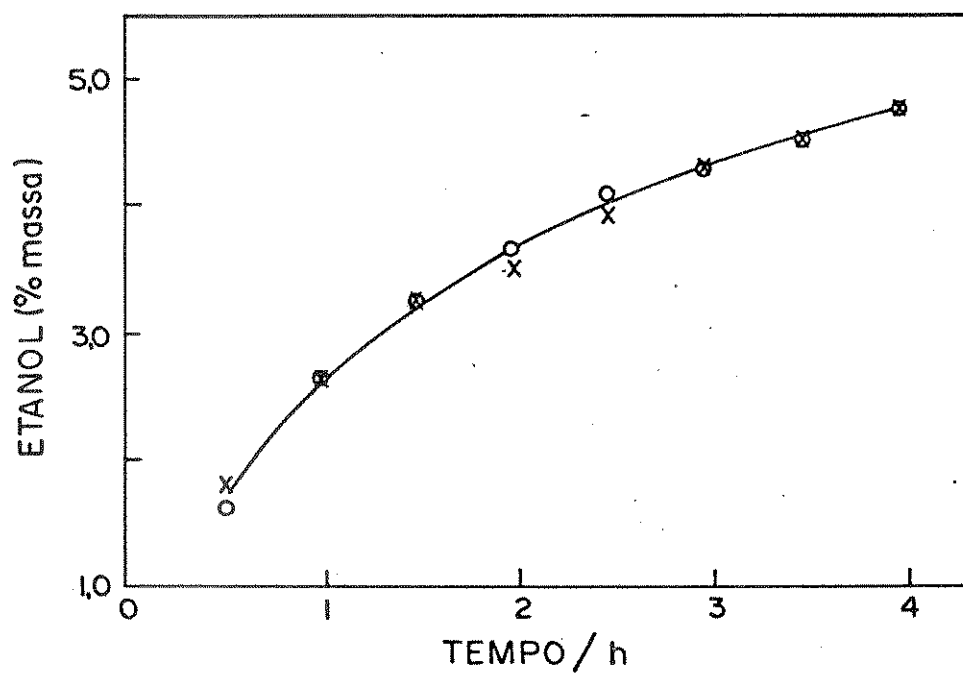


FIGURA 15. Efeito da presença de sacarose sobre a quantidade de etanol dialisado a 60°C: (o) solução binária água-etanol 11,2% e (x) solução água-etanol 11,0% - sacarose 10% (m/m).

2.7. Pervaporação

2.7.1. Tubos de Silicona

Tentativas preliminares para a avaliação de pervaporação através de silicone foram feitas com os mesmos tubos utilizados nas medidas de diálise (49) ($\phi_{\text{int}} = 1,50$ mm, espessura = 0,55 mm). Preliminarmente, tubos de aproximadamente 1 m de comprimento foram preenchidos com solução de etanol e as extremidades fechadas. Estes foram deixados suspensos durante 24 horas à temperatura ambiente. A quantidade de solução evaporada através da membrana foi verificada medindo-se a massa e a concentração de etanol antes e depois deste tempo. Os resultados encontram-se na tabela 11.

TABELA 11. Influência da concentração inicial de etanol sobre o pervaporado.

Concentração inicial de etanol (% massa)	Fração pervaporada (% massa)	Concentração final de etanol (% massa)
0	8,7	0
4,0	12,4	0
7,8	17,3	1,2
23,0	35,4	1,8
41,8	45,6	4,2

$$\text{fração pervaporada} = \frac{\text{massa de solução inicial} - \text{massa de solução final}}{\text{massa de solução inicial}} \times 100$$

Verificou-se, portanto, a dependência da concentração de álcool na pervaporação e que a água também é pervaporada atra-

vês do tubo de silicona.

Foi construído um sistema para medidas de pervaporação, onde fosse possível examinar a influência de temperatura e composição da solução de alimentação sobre a composição do pervaporado. O sistema utilizado é mostrado na figura 16.

A solução etanol-água é bombeada dentro de um tubo de Tygon, o qual se estende até a junção com o tubo de silicona. Este último se encontra dentro de um tubo de nylon (ou cobre) e ambos formam uma serpentina que é mantida dentro de um banho termostaticado. Após a solução percorrer a serpentina, dentro do tubo de silicona, retorna ao frasco de solução e assim é mantido um fluxo contínuo. Os vapores pervaporados através do tubo de silicona são arrastados por nitrogênio gasoso e condensados dentro de um frasco coletor imerso em nitrogênio líquido. A vazão de nitrogênio gasoso é controlada por um medidor de fluxo acoplado ao frasco coletor.

Foram construídos dois sistemas de pervaporação: no primeiro foram usados 4 m de tubo de silicona nº 162 dentro de um tubo de nylon de mesmo comprimento; no segundo este tubo foi substituído por outro de cobre, também do mesmo comprimento, contendo 4 tubos de silicona nº 130 em seu interior.

Durante as medidas procurou-se manter constantes a vazão da solução de alimentação (2.0 g min^{-1}) e a vazão de ar (10 ml s^{-1}). Esta última foi aumentada quando os experimentos eram feitos em temperaturas mais altas, pois ocorria condensação de vapores dentro do próprio tubo de nylon.

Para a determinação das concentrações de etanol foram obtidos os índices de refração tanto da amostra pervapora

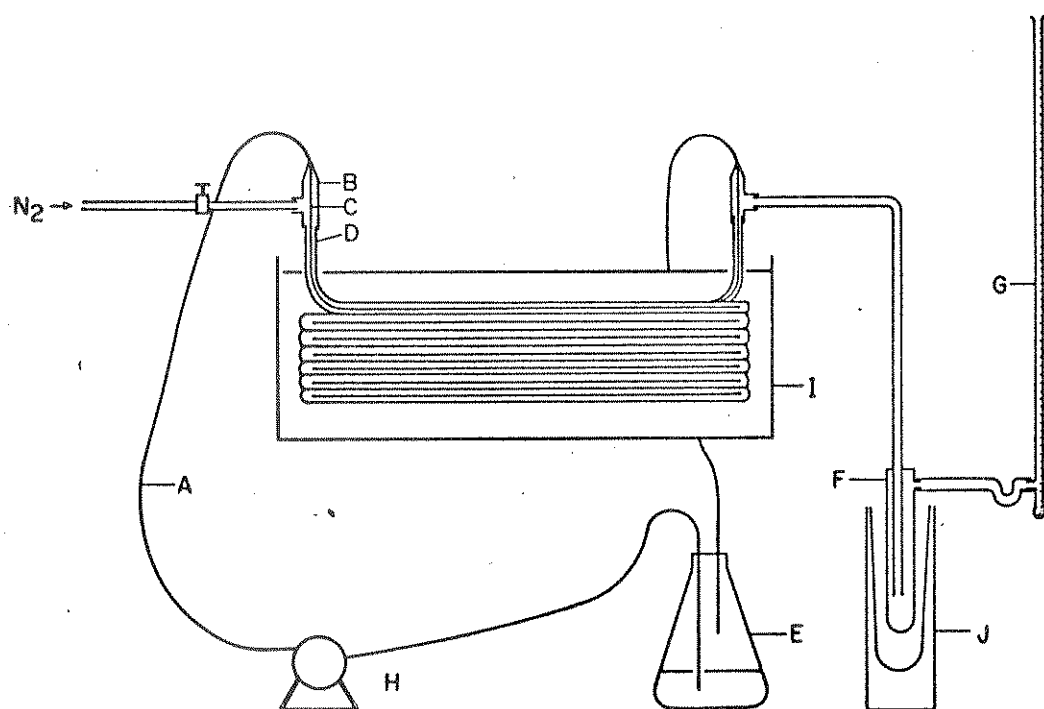


FIGURA 16. Sistema de pervaporação utilizando tubo de silicona. A: tubo de Tygon; B: junção "T"; C: tubo de silicona; D: tubo de nylon ou cobre; E: solução água-etanol de alimentação; F: frasco coletor de pervaporado; G: medidor de fluxo; H: bomba peristáltica; I: banho termostatizado; J: frasco Dewar.

da como da solução de etanol, antes e após cada experimento. O volume de solução de alimentação utilizado foi 100 ml e o tempo de pervaporação de 2 ou 4 horas.

Inicialmente foram feitos experimentos de pervaporação com soluções de concentração baixa em etanol, variando-se o tempo e a temperatura do banho termostatzado. Os resultados encontram-se na tabela 12.

TABELA 12. Pervaporação de soluções água-etanol durante 4 horas a diferentes temperaturas – sistema de cobre (experimentos individuais).

T (°C)	Etanol (% em massa)			$m_{\text{pervap.}}$ (g)	$J_{\text{médio}} \times 10^2$ (kg h ⁻¹ m ⁻²)	SF
	Inicial	Final	Pervaporado			
30	8,6	7,8	40,4	1,1	0,7	7,2
30	9,8	9,2	40,4	1,0	0,6	6,3
30*	12,9	11,6	49,0	1,4	0,9	6,5
40	10,2	9,2	42,8	1,3	0,8	6,6
40	10,4	11,0	48,6	1,9	1,2	6,7
40*	11,0	10,2	47,2	2,2	1,4	7,2
50	9,6	8,0	42,4	2,5	1,6	6,9
50	13,8	11,6	51,2	3,2	2,0	6,6
50*	11,6	9,8	49,8	3,7	2,3	7,6
60	12,0	9,6	49,0	3,6	2,2	7,1
60	13,0	9,8	47,4	3,9	2,4	6,0
60*	12,4	9,8	49,4	4,4	2,7	7,0

Nos experimentos marcados (*) foram usados dois condensadores, em série. Nota-se um aumento do fluxo de pervaporado nestes experimentos, o que é atribuído a uma condensação mais eficiente.

Os resultados obtidos para concentrações maiores em etanol encontram-se nas tabelas 13 e 14.

TABELA 13. Pervaporação de soluções água-etanol - sistema de nylon (experimentos individuais).

T (°C)	t (h)	Etanol (% em massa)			$m_{\text{pervap.}}$ (g)	$J_{\text{médio}} \times 10^2$ (kg h ⁻¹ m ⁻²)	SF
		Inicial	Final	Pervaporado			
30	4	45,5	43,8	79	1,4	1,8	4,5
30	2	46,0	45,4	79	0,8	2,0	4,4
30	2	45,8	44,0	79	0,8	2,2	4,5
40	4	44,8	43,2	79	2,0	2,6	4,6
40	4	44,8	44,0	79	1,9	2,6	4,6
40	2	45,8	44,8	79	1,0	2,7	4,5
50	4	45,4	43,8	79	2,6	3,5	4,5
50	4	46,4	44,2	79	2,5	3,3	4,3
50	2	46,4	44,8	79	1,3	3,5	4,3
60	4	45,2	44,0	79	3,6	4,8	4,6
60	4	46,0	44,2	79	3,5	4,7	4,4
60	2	43,2	42,8	79	2,0	5,3	4,9

TABELA 14. Pervaporação de soluções água-etanol - sistema de cobre (experimentos individuais).

T (°C)	t (h)	Etanol (% em massa)			$m_{\text{pervap.}}$ (g)	$J_{\text{médio}} \times 10^2$ (kg h ⁻¹ m ⁻²)	SF
		Inicial	Final	Pervaporado			
30	4	82	79	87	3,9	2,4	1,4
40	4	82	79	87	6,6	4,1	1,5
40	2	83	79	87	4,2	5,3	1,4
50	4	82	79	85	7,9	4,9	1,2
60	4	86	79	89	13	7,9	1,3
60	2	82	79	88	6,7	7,9	1,6

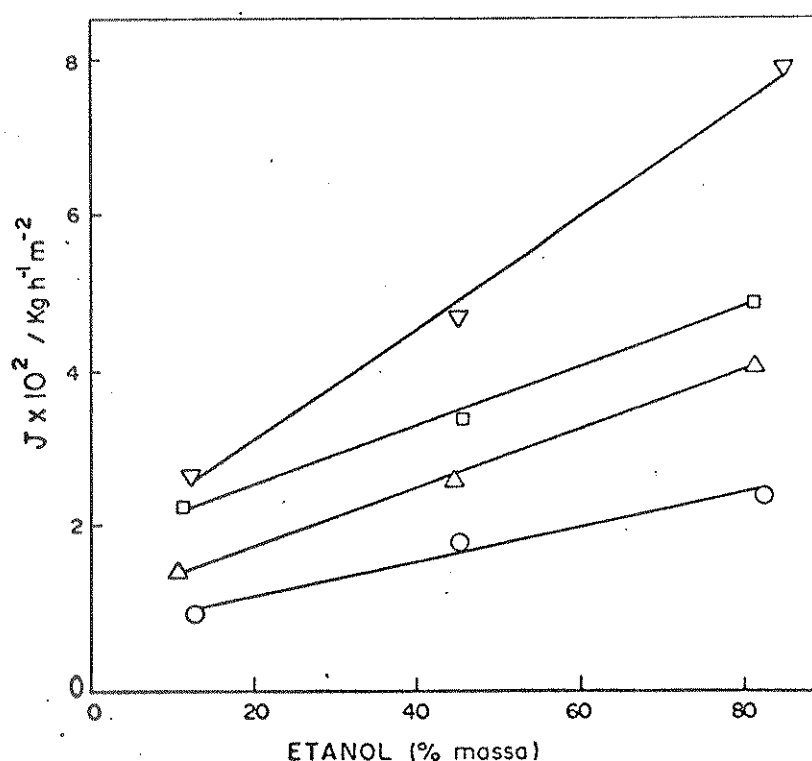


FIGURA 17. Efeito da concentração da solução de alimentação e da temperatura sobre o fluxo de pervaporado: (o) 30°C; (Δ) 40°C; (□) 50°C e (▽) 60°C (pontos médios).

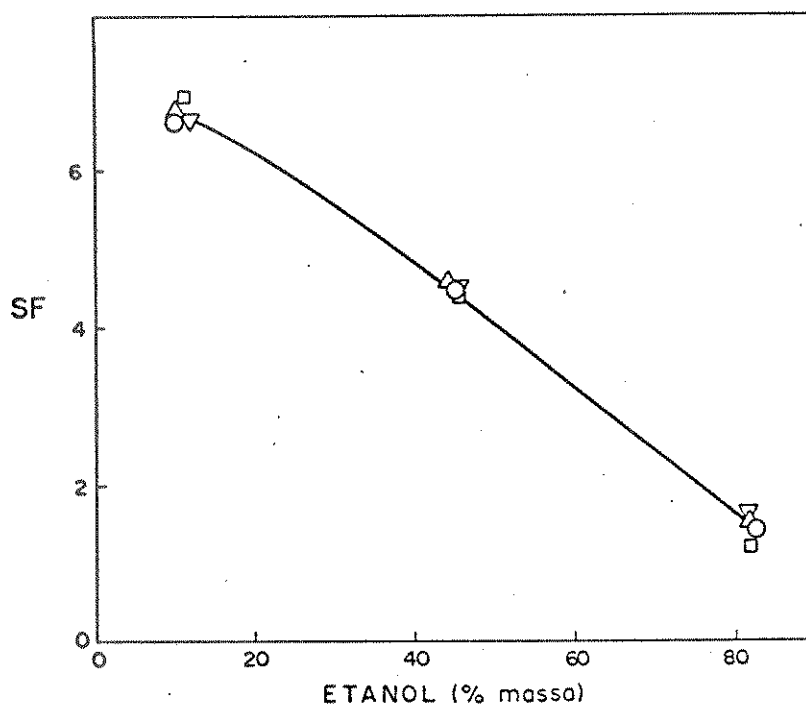


FIGURA 18. Efeito da concentração da solução de alimentação e da temperatura sobre o fator de separação em pervaporação através de tubo de sílica: (o) 30°C; (Δ) 40°C; (□) 50°C e (▽) 60°C (pontos médios).

As figuras 17 e 18 ilustram o efeito da composição da mistura sobre o fluxo de pervaporado e o fator de separação.

2.7.2. Tubos de Celofane

Da mesma maneira que a sílica, foram feitas medidas simples para avaliar a pervaporação através de tubos de celofane. Foram usados tubos comerciais SIGMA de comprimento total de 30 cm, diâmetro de 1,5 cm e espessura de parede de 0,043 mm. Assim, os tubos foram preenchidos com solução de etanol e deixados suspensos, expostos à atmosfera do laboratório, durante 24 horas à temperatura ambiente. Os resultados encontram-se na tabela 15.

TABELA 15. Influência da concentração inicial de etanol sobre o pervaporado.

Concentração inicial de etanol (% em massa)	Fração Pervaporada (% em massa)	Concentração final de etanol (% em massa)
3,2	51,9	0
8,6	54,9	0
25,6	65,2	0
43,0	77,2	0

Observou-se que o etanol é completamente pervaporado através da membrana de celofane e que a quantidade total de pervaporado é bem maior que em sílica.

O sistema construído para medida de pervaporação através de celofane é mostrado na figura 19.

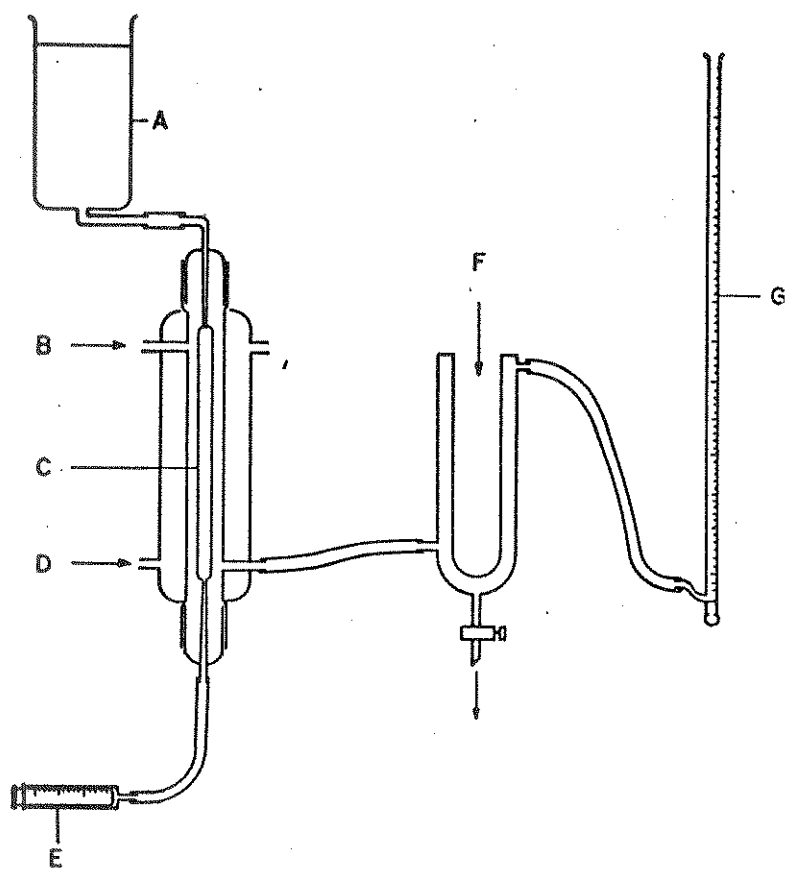


FIGURA 19. Sistema de pervaporação utilizando tubo de celofane. A: solução água-etanol de alimentação; B: ar seco; C: tubo de celofane; D: água termostatzada; E: seringa; F: frasco com nitrogênio líquido; G: medidor de fluxo.

O tubo de celofane é inicialmente preenchido com o auxílio de uma seringa, ligada na parte inferior. Depois, o reservatório é conectado ao sistema e a seringa retirada para possibilitar a vazão de solução durante o experimento. Os vapores pervaporados através da membrana são arrastados com ar seco e condensados no frasco que contém nitrogênio líquido. A vazão de ar (10 ml s^{-1}) é controlada por um medidor de fluxo.

Em cada medida foi usado volume de solução suficiente para que não ocorresse variação considerável na concentração de etanol durante o experimento. O volume utilizado foi de 200 ml sendo a vazão de solução de aproximadamente 3 ml min^{-1} .

As concentrações foram determinadas através de medidas do índice de refração, a 25°C . O tempo de cada experimento foi de 1 hora e os resultados são encontrados na tabela 16.

A espessura da membrana foi 0,043 mm (filme seco) e a área efetiva $87,2 \text{ cm}^2$. Os resultados são também apresentados graficamente nas figuras 20 e 21.

2.7.3. Membrana Plana de Silicona

Os experimentos de pervaporação utilizando membrana plana de silicone foram feitos usando-se a montagem mostrada na figura 22.

A solução é circulada continuamente em um lado da cela em contato com a membrana. No outro lado, os vapores pervaporados são arrastados com ar seco e condensados no frasco refrigerado com nitrogênio líquido.

A quantidade de solução de alimentação utilizada foi de 200 g sendo o fluxo de $5,0 \text{ g min}^{-1}$. A vazão de ar foi de

10 ml s⁻¹ para medidas feitas a 30°C e 15 ml s⁻¹ a 60°C.

TABELA 16. Pervaporação de soluções água-etanol através de celofane (experimentos individuais).

T (°C)	Etanol (% em massa)			m _{pervap.} (g)	J _{médio} × 10 ³ (kg h ⁻¹ m ⁻²)	SF
	Inicial	Final	Pervaporado			
30	11,0	11,0	45,0	0,7	0,8	6,6
40	11,0	10,8	44,4	1,1	1,3	6,5
50	11,0	10,8	41,4	1,6	1,8	5,7
60	11,0	10,8	38,6	2,0	2,3	5,1
30	30,4	30,2	73	0,9	1,0	6,2
40	30,4	30,2	70	1,3	1,5	5,4
50	30,4	30,0	69	1,7	2,0	5,1
60	30,2	29,6	66	2,1	2,4	4,5
30	51,6	50,4	79	1,1	1,3	3,5
40	51,6	50,6	79	1,6	1,8	3,5
50	51,6	50,4	79	2,8	3,2	3,5
60	51,6	50,2	79	3,4	3,9	3,5
30	70	70	79	1,5	1,7	1,6
40	70	70	79	2,6	3,0	1,6
50	70	70	79	3,1	3,6	1,6
60	70	70	79	3,9	4,5	1,6

Depois de cada experimento foi obtida a massa final de solução de alimentação para balanço de massa. Na tabela 17 são apresentados os resultados obtidos. Os experimentos foram feitos em 1 hora para temperatura de 30°C e 0,5 hora para 60°C.

A espessura da membrana utilizada foi 0,040 mm e a área efetiva 210 cm². Nos experimentos marcados (*) foi adicionada sacarose 10% (m/m) na solução de etanol.

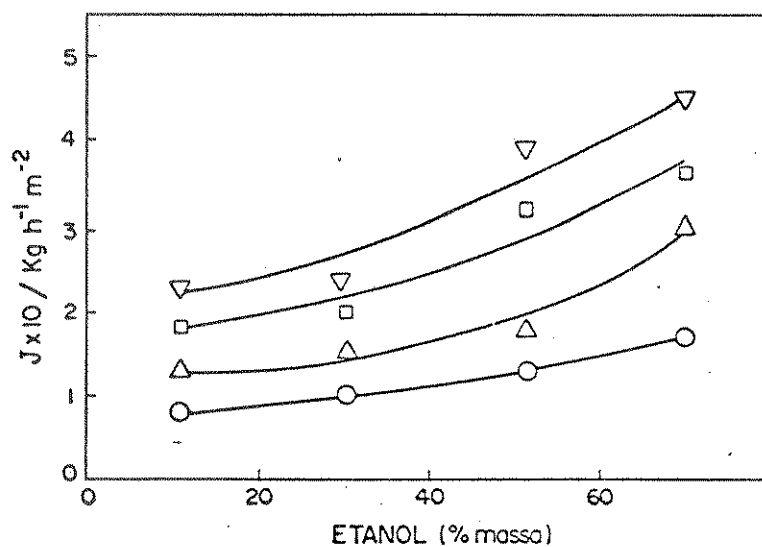


FIGURA 20. Efeito da concentração da solução de alimentação e da temperatura sobre o fluxo de pervaporado: (o) 30°C, (Δ) 40°C, (□) 50°C e (▽) 60°C.

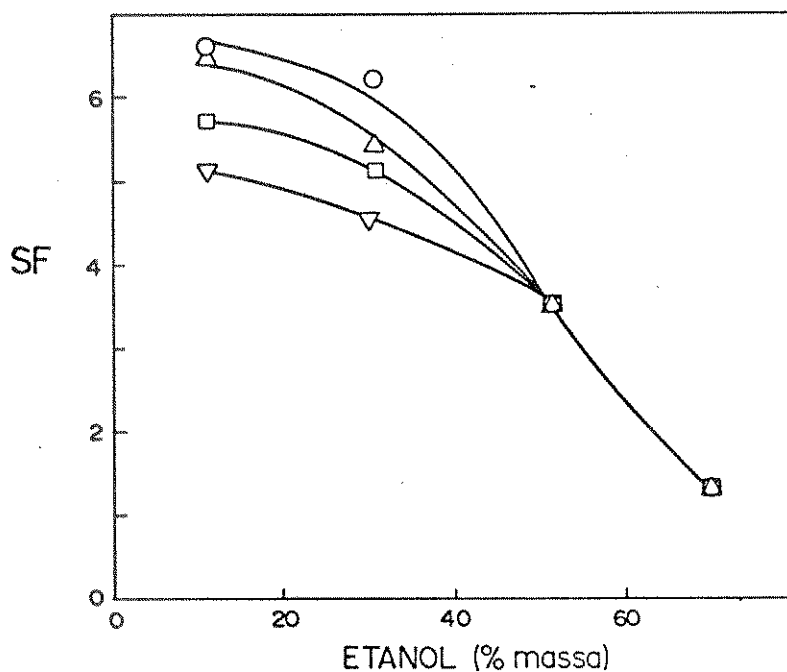


FIGURA 21. Efeito da concentração da solução de alimentação e da temperatura sobre o fator de separação em pervaporação através de tubo de celofane: (o) 30°C; (Δ) 40°C; (□) 50°C e (▽) 60°C.

BC/5062

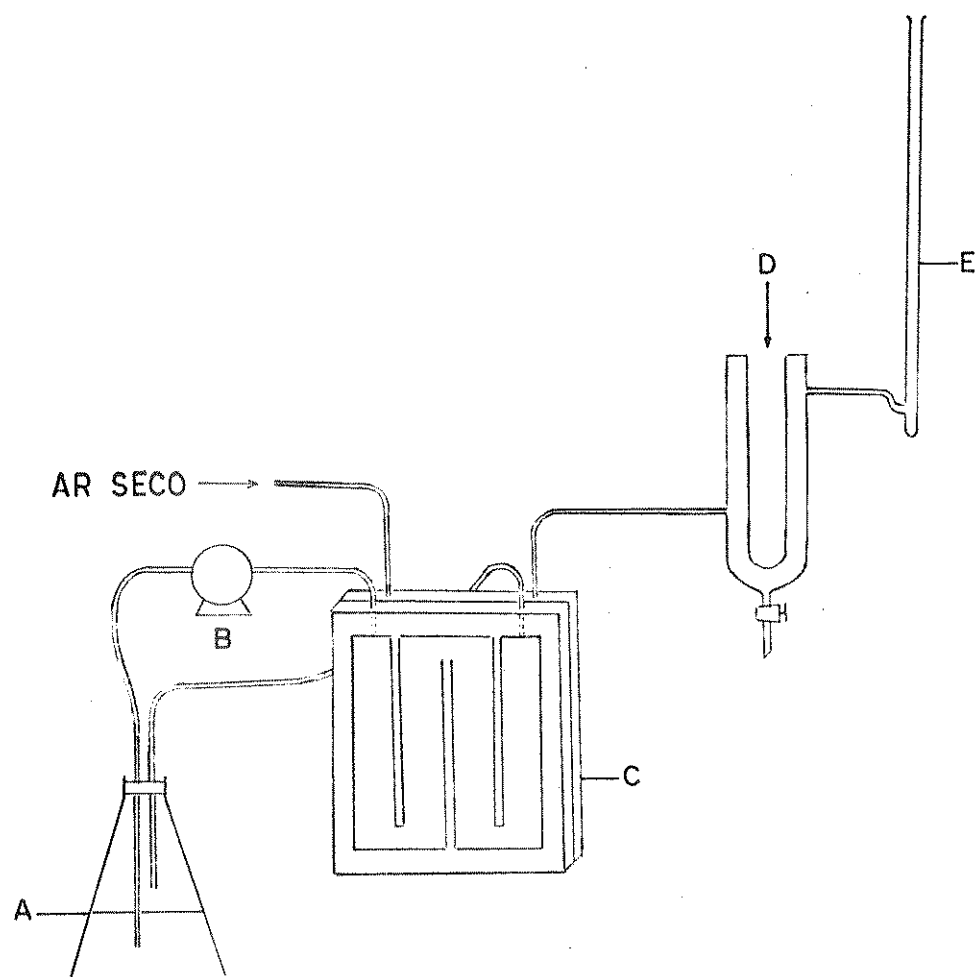


FIGURA 22. Sistema de pervaporação utilizando membrana plana de silicone. A: solução água-etanol de alimentação; B: bomba peristáltica; C: cela de diálise; D: frasco com nitrogênio líquido; E: medidor de fluxo.

TABELA 17. Resultados de pervaporação usando membrana plana de silicona (experimentos individuais).

T (°C)	Etanol (% em massa)			m _{pervap.} (g)	J _{médio} × 10 ⁻¹ (kg h ⁻¹ m ⁻²)	SF
	Inicial	Final	Pervaporado			
30	5,4	5,2	36,2	0,7	3,3	9,9
30	5,5	5,2	35,0	0,6	2,8	9,3
30	10,6	10,0	57,4	1,0	4,8	11
30	10,6	10,0	57,0	0,9	4,3	11
30*	10,6	-	54,6	1,2	5,7	10
30*	10,4	-	50,0	1,3	6,2	8,6
60	10,6	9,5	51,2	2,5	24	8,8
60	10,8	10,0	51,0	2,3	22	8,6
30	15,2	14,7	61	1,3	6,2	8,6
30	15,2	14,8	60	1,2	5,7	8,4
30	20,2	18,8	64	1,6	7,6	7,0
30	20,0	19,4	64	1,6	7,6	7,1
60	20,3	18,7	62	2,8	27	6,4
60	20,3	18,5	61	2,7	26	6,2

Os resultados apresentados na tabela 17 encontram-se também nas figuras 23 e 24.

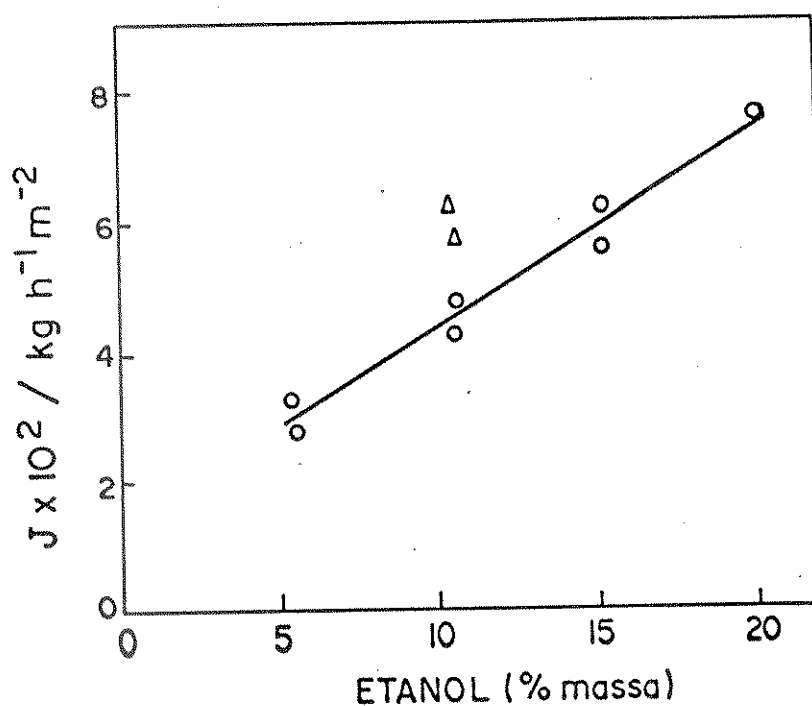


FIGURA 23. Efeito da concentração da solução de alimentação sobre o fluxo de pervaporado, a 30°C: (o) solução água-etanol e (Δ) solução água-etanol-sacarose 10% (m/m).

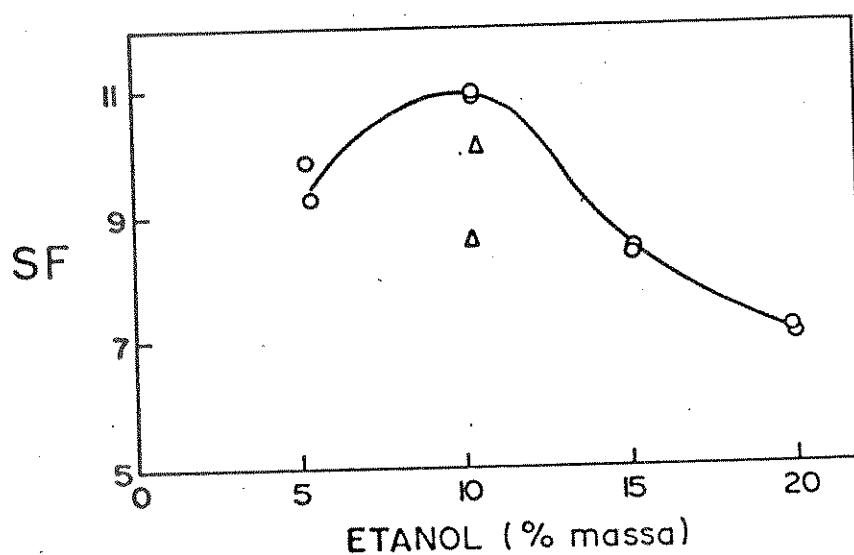


FIGURA 24. Efeito da concentração da solução de alimentação sobre o fator de separação em pervaporação através de membrana plana de sílica: (o) solução água-etanol e (Δ) solução água-etanol-sacarose 10% (m/m).

3. DISCUSSÃO

Sorção Água-Etanol em Silicona

A solubilidade de água e de álcool na membrana polimérica é um fator importante na separação pois a dissolução é considerada a primeira etapa no processo de permeação. Nos experimentos de diálise e pervaporação foi verificado que membranas de silicone são preferencialmente permeadas por etanol e que o fluxo de líquido através da membrana é acelerado pelo aumento da concentração de etanol na solução de alimentação. Podemos atribuir este comportamento à maior afinidade de silicone por etanol, observada nas medidas de sorção (Figura 6).

Moléculas de água têm dimensões inferiores às de etanol, o que pode levar à suposição de que permeariam a membrana mais facilmente. Esta suposição não é confirmada pelos resultados deste trabalho, que indicam que o fator mais importante é a interação entre o álcool e o polímero. As razões para sorção preferencial de etanol são atualmente desconhecidas e seu esclarecimento exigirá estudos específicos sobre interações água-silicone e etanol-silicone.

Consideração baseada na teoria das soluções regulares de Hildebrand (50) está em acordo com a maior sorção de álcool observada. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand é um coeficiente termodinâmico relacionado à entalpia de mistura. Segundo a teoria, quanto mais próximos os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, maior será a sua solubilidade mútua. Siliconas possuem parâmetros de solubilidade, determinados com solventes formadores de fortes pontes de hidrogênio, na faixa de

$19,4$ a $23,3 \times 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$; valores para água e etanol, em mesmas unidades, são $47,9$ e $26,0 \times 10^3$, respectivamente (51). Portanto, a maior solubilidade no polímero é esperada para etanol.

É conhecido que moléculas de água formam estruturas tridimensionais com fortes pontes de hidrogênio e, em água líquida, uma grande fração das moléculas está auto-associada (em clusters). Quando existe afinidade de água por grupos superficiais da membrana, uma camada multimolecular de água pode existir na interface membrana-solução. Tal fenômeno superficial tem sido admitido no mecanismo de osmose reversa através de membranas de acetato de celulose. Esta camada de água estruturada aumenta o gradiente de concentração da água através da membrana, favorecendo sua permeação (2,17).

A associação de solvente em clusters foi também verificada em misturas polímero-solvente. Starkweather (52) estudou a distribuição de tamanho e número de clusters de solvente para vários sistemas polímero-solvente, utilizando um formalismo devido a Kirkwood (53) e Zimm (54). A interação entre os dois componentes da solução determina o comportamento do sistema de tal forma que para um dado polímero, um mau solvente forma clusters maiores que um bom solvente. Por exemplo, para o sistema borracha natural em acetona, que é um mau solvente para este polímero, o número médio de moléculas de solvente por clusters foi determinado como sendo de 2 ou 3.

A partir dessas observações é sugerido que a formação de clusters de água seria favorecida pela própria hidrofobicidade da membrana de sílica e, como no processo difusivo as moléculas individuais se deslocam mais rapidamente, a existência destes

clusters é desfavorável à permeação.

A baixa sorção de água por sílica pode ser também atribuída à repulsão de moléculas de água na superfície da membrana. Este efeito superficial foi proposto por Uragami (55) em relação à permeação de água em membranas de acrilonitrila-butadieno-estireno.

Pervaporação em Celofane

Permeação líquida através de celofane tem sido estudada para várias misturas líquidas (13,22,56-60). Misra (56) propôs um modelo para pervaporação em celofane onde a membrana tem, de um lado, uma estrutura porosa intumescida por líquido e de outro uma estrutura não porosa, mais seca.

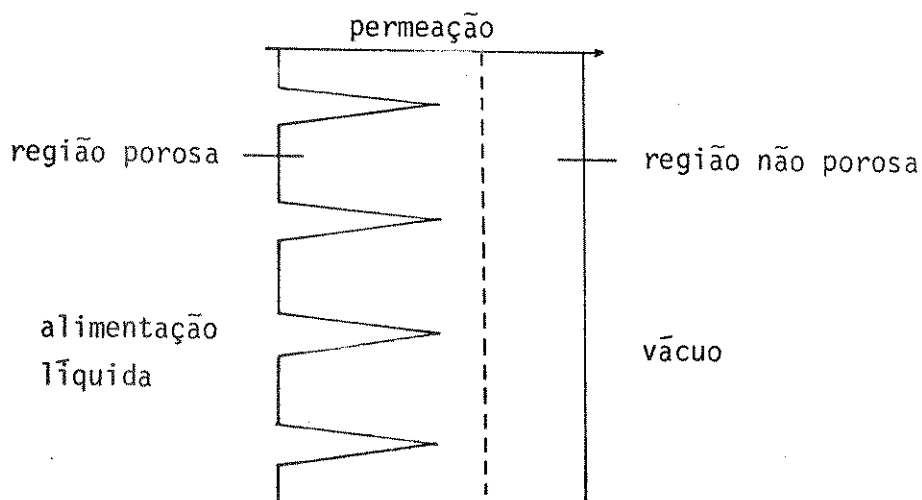


FIGURA 25. Modelo esquemático para pervaporação em celofane.

A região porosa não é resultado da técnica de preparação mas uma consequência desta face estar em contato com solução aquosa, enquanto que a outra está exposta a pressão reduzida. O modelo é consistente com duas outras observações feitas com celofane. Quando celofane está em contato com água, por ambos os lados, a membrana mostra estrutura porosa: permite flu-

xo de líquido sob um gradiente de pressão. Neste caso a permeabilidade de água é bem maior do que seria esperado para um mecanismo de fluxo difusivo e a permeação é também resultado de fluxo viscoso (22). Por outro lado, celofane seco é muito menos permeável a gases que celofane úmido (61), indicando que não existem poros rígidos através da membrana.

Os poros deste modelo podem ser descritos como regiões de alta concentração de água dentro de regiões amorfas intumescidas. A região da membrana em contato com vácuo é plastificada por água e nela a permeação é difusiva.

Este modelo foi primeiramente sugerido por Binning (14) para pervaporação de líquidos através de membranas não porosas. O fracionamento da mistura ocorreria nas interfaces entre as fases líquida, porosa e não porosa da membrana.

Os trabalhos de pervaporação de misturas água-álcool através de celofane são concordantes quanto à permeação preferencial de água (13,22,56-58). Entretanto, as características de permeabilidade de celofane podem ser alteradas significativamente por pré-tratamentos, tais como aquecimento, tratamento com solvente, aditivos e modificações na estrutura molecular e supra-molecular do polímero formador da membrana. Nagy (57) observou que o conteúdo de água da mistura usada no pré-tratamento controla a sorção e, assim, a permeabilidade da membrana à água. Em um pré-tratamento utilizado, a membrana de celofane foi deixada com água a 60°C, durante 2 horas. Membranas submetidas a esse tratamento e utilizadas em pervaporação água-etanol mostraram aumento no fluxo e redução no conteúdo de água do pervaporado. Um resultado deste trabalho é apresentado na tabela 18.

Em nosso laboratório, a membrana de celofane utilizada foi previamente tratada com água à temperatura de ebulição e, nos intervalos entre experimentos de pervaporação, foi mantida em água para evitar ressecamento.

Heisler (13) observou que a permeabilidade de celofane em pervaporação água-etanol é altamente afetada em presença de pequena quantidade de certos solutos na solução de alimentação. A mudança nas características da permeação é significativa de tal forma que chega a ocorrer inversão em relação ao componente mais permeável. Por exemplo, com soluções 50% em etanol contendo 2% de citrato de sódio foi obtida composição de 96,1% em água no vapor pervaporado enquanto que em presença de 2% de ácido benzóico a composição cai para 38,5% em água.

Experimentos de pervaporação através de celofane apresentados neste trabalho mostram que nas condições utilizadas, etanol é mais permeável que água, o que pode estar relacionado a vários fatores. Primeiro, o sistema de arraste de vapor pervaporado por nós utilizado (ar seco) é diferente do utilizado por Misra (vácuo). A curva de equilíbrio para o sistema água-etanol é sensivelmente afetada pela pressão externa, de forma que a 95 mm Hg azeótropo tem composição 99,5% em etanol contra 95,6% em condições normais de temperatura e pressão (62). São também influenciadas pelo método de arraste de vapor utilizado as presões parciais de etanol e água sobre a região da membrana próxima ao lado seco. Nas condições de vazão de ar utilizadas neste trabalho estas pressões são consideráveis quando comparadas com experimentos em que se usa vácuo. Portanto, apesar de que os trabalhos citados predizem uma maior pervaporação de água que de

etanol, não sendo idênticas às condições experimentais. não se podem fazer comparações estritas.

A diferença entre o comportamento de membranas de celofane observado neste trabalho e o registrado na literatura pode ser atribuído também a um efeito de agentes contaminantes presentes na membrana. Pequena quantidade de substâncias adicionadas no próprio processamento do filme (tipo de plastificante, revestimento, etc) poderia modificar seu comportamento em pervaporação.

Estas observações mostram a importância, frequentemente negligenciada na literatura, de efeitos estruturais e interfaciais em processos de separação por membranas (63).

A comparação de dados de composição de pervaporado em função da composição da solução de alimentação, utilizando celofane, a dados de diagramas de fase líquido-vapor água-etanol, mostra que a membrana não contribuiu para a separação. Sua utilidade, nesta situação, seria a de fornecer uma relação elevada entre a área de evaporação e o volume de líquido.

Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura foi estudado nos experimentos de diálise e pervaporação descritos. Em geral, o aumento da temperatura acelera a transferência de etanol em diálise e aumenta o fluxo total em pervaporação. Estes efeitos podem ser atribuídos ao aumento dos coeficientes de difusão e solubilidade descritos na Introdução.

Em pervaporação, o efeito da temperatura sobre a seletividade da membrana é mostrado nas figuras 17, 20 e 23. Obser-

va-se que o aumento da temperatura não afeta significativamente o fator de separação em tubos de sílica. Porém, para celofane e membrana plana de sílica ocorre diminuição no fator de separação. Este comportamento concorda com a teoria de difusão onde o aumento da temperatura favorece a formação de cavidades maiores entre as cadeias poliméricas. Este efeito aumentaria a probabilidade de difusão de agregados de água, diminuindo a seletividade da membrana.

Variações da temperatura também afetam a seletividade em diálise água-etanol, usando membranas planas, pois aumenta a transferência de água em relação à de etanol, como pode ser observado na tabela 8.

Efeito da Espessura da Membrana

Segundo relatos da literatura, a espessura da membrana polimérica não deve afetar sua seletividade. Porém, o fluxo deve ser inversamente proporcional a esta espessura, em permeação líquida (14,64). No presente trabalho foi verificado que membranas planas de sílica mostram fatores de separação e fluxos maiores que tubos de sílica. Por exemplo, utilizando solução de alimentação 10% em etanol, o fluxo e fator de separação observados foram de $0,7 \times 10^{-2} \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e 6,7 para tubos de sílica. Estes mesmos valores para membrana plana foram de $4,5 \times 10^{-2} \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e 11,0, respectivamente.

A maior seletividade obtida para membranas planas de sílica em comparação às tubulares, pode estar relacionada a diferenças estruturais entre os dois polímeros.

Diálise e Pervaporação de Soluções Água-Etanol-Sacarose

Em diálise, a presença de sacarose em solução 10% em etanol aumenta o fluxo do álcool de $5,3$ a $6,9 \times 10^{-2} \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, a 30°C . Para a mesma concentração, foi também verificado em pervaporação que o fluxo total aumenta de $4,5$ a $6,0 \times 10^{-2} \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$; entretanto, a composição se altera, e a concentração de etanol diminui de 57% para 52%. A partir destes dados, calcula-se a mudança na pervaporação de etanol de $2,6$ a $3,1 \times 10^{-2} \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e de água de $1,9$ a $2,9 \times 10^{-2} \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, com a adição de sacarose.

O efeito de soluto é comumente explicado em termos de fenômeno interfacial. Quando a solução é pervaporada, as moléculas do soluto (sacarose) aderem na membrana e o componente da solução mais solúvel neste soluto (devido à interação com suas moléculas) pode permear mais facilmente a membrana (26). Este efeito justifica o aumento no fluxo de água em pervaporação. Por outro lado, a adição de um soluto em uma mistura de dois solventes afeta as pressões de vapor de ambos, diminuindo mais a pressão de vapor do melhor solvente. Este efeito pode ser responsável pelo aumento no fluxo de etanol em diálise e também em pervaporação, observados após a adição de sacarose.

Na tabela 18 são apresentados resultados de pervaporação de soluções água-etanol obtidos na literatura, juntamente com resultados deste trabalho. Está colocado um dado do trabalho de Huang (39), que também utilizou membranas de sílica. Nota-se que as membranas de sílica utilizadas em nosso trabalho apresentam seletividade sensivelmente superior às estudadas

TABELA 18. Separação água-etanol por pervaporação.

Alimentação	Etanol (% em massa) Pervaporado	Membrana	Espessura (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	SF	J ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Referência
50	51,5	celofane	41	25	1,1	0,6	13
50	33,8	celofane	41	45	2,0	0,8	13
52	79,0	celofane	43	30	3,5	0,1	Este trabalho
88	55,0	celofane	30	60	6	3,0	57
88	78,6	celofane ^a	30	60	2	5,0	57
55	12,6	acetato de celulose	-	80	8,5	1,9	65
30	8,7	PTFE ^b	-	20	4,5	1,2	36
18	52	silicona	760	26	4,9	$1,0 \times 10^{-3}$	39
13	49	silicona	450	30	6,5	$1,0 \times 10^{-2}$	Este trabalho
20	64	silicona	40	30	7,1	$7,6 \times 10^{-2}$	Este trabalho

^a Membrana de celofane pré-tratada com água.

^b Membrana de poli(tetrafluoretileno) graftizada com estireno e sulfonada.

por este autor, sobretudo no caso das membranas planas.

A importância prática dos processos de separação água-etanol foi discutida na Introdução.

Uma possível aplicação de um sistema de separação análogo ao estudado neste trabalho seria a remoção contínua de etanol das misturas de fermentação, onde a concentração de álcool é relativamente baixa. Neste caso, o uso de osmose reversa é limitado pela elevada pressão osmótica de soluções água-etanol, calculadas no Apêndice. Em nosso laboratório foi verificado que tubos comerciais de silicone resistem a uma pressão máxima de 8 atm, o que foi insuficiente para testar osmose reversa com essas membranas.

Tanto pervaporação como diálise seriam processos úteis para a remoção contínua de etanol durante a fermentação além do que a membrana poderia atuar como um filtro, separando as partículas de peso molecular maiores. Para efeito de cálculo é considerada uma produtividade de etanol de $7,0 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ em um tanque de fermentação contínua (66). Com os resultados obtidos no experimento 7 da tabela 10, a área de membrana necessária para remover $7,0 \text{ g h}^{-1}$ de álcool por diálise é de aproximadamente $0,1 \text{ m}^2$ por litro de solução. Nas mesmas condições experimentais seria necessário o dobro desta área para a remoção de etanol por pervaporação. Neste caso, o pervaporado teria composição acima de 50% em etanol, o que corresponderia a uma redução significativa no volume de material a ser destilado.

Do exemplo dado podemos ver que a aplicação de processos de separação água-etanol, utilizando membranas de silicone, criaria rotas alternativas para processos de importância industrial.

4. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que é possível utilizar processos de separação água-etanol por membranas para remover e concentrar etanol de misturas diluídas.

Dentre as membranas utilizadas, as de sílica, preparadas no laboratório, mostram ser mais efetivas para a separação. Uma característica importante verificada foi a retenção de sacarose por estas membranas.

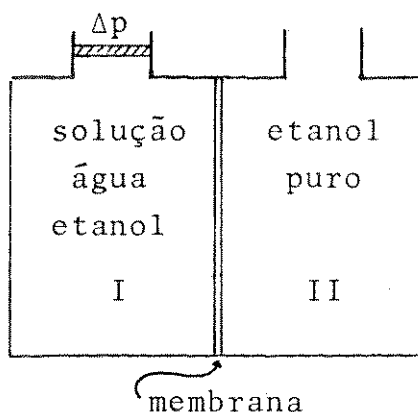
Os efeitos estudados mostram que a maior separação é obtida quando são utilizadas soluções diluídas do álcool, o que favorece sua aplicação nestas condições.

Os resultados obtidos possibilitam fazer estimativas para a utilização destas membranas na remoção contínua de etanol da mistura de fermentação. A viabilização dos processos dependerá do aperfeiçoamento das membranas, principalmente com respeito à espessura. Pesquisas objetivando a continuidade do projeto vem sendo desenvolvidas em nosso laboratório.

APÊNDICE

Cálculo teórico da pressão necessária para
separação água-etanol por osmose reversa.

Com o objetivo de se avaliar a possibilidade de separação água-etanol através de osmose reversa foram feitos cálculos supondo o seguinte sistema:



O potencial químico de etanol (μ_e) é dado:

$$\mu_e^I = \mu_e^0 + RT \ln a_e + \bar{V}_e \Delta p \quad (\text{A-1})$$

e

$$\mu_e^{II} = \mu_e^0 \quad (\text{A-2})$$

onde μ_e^0 é o potencial químico padrão para etanol,

R é a constante dos gases ($0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),

T é a temperatura termodinâmica,

a_e é a concentração efetiva ou atividade do etanol na solução,

$\bar{V}_e$ é o volume molar parcial de etanol na solução e

Δp a diferença de pressão entre os compartimentos I e II.

A condição de equilíbrio para este sistema é:

$$\mu_e^I = \mu_e^{II} \quad (A-3)$$

Então, obtemos

$$\Delta p = - \frac{RT}{\bar{V}_e} \ln a_e \quad (A-4)$$

$$\text{onde } a_e = x_e \gamma_e \quad (A-5)$$

x_e é a fração molar de etanol na solução e

γ_e é o coeficiente de atividade.

Substituindo (A-5) em (A-4) temos:

$$\Delta p = - \frac{RT}{\bar{V}_e} (\ln x_e + \ln \gamma_e) \quad (A-6)$$

Para determinar Δp é necessário primeiramente conhecer o volume molar parcial do etanol, a cada concentração.

O volume de uma solução contendo n_1 moles do componente 1 e n_2 moles do componente 2 é dado por:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (A-7)$$

onde $\bar{V}_1$ e $\bar{V}_2$ são os volumes molares parciais dos componentes 1 e 2 respectivamente.

Temos também que

$$V = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \phi_2 \quad (A-8)$$

e

$$V = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} \quad (A-9)$$

onde ϕ_2 é o volume molar aparente do componente 2.

$\bar{V}_1^0$ é o volume molar parcial do componente 1 a uma dada tem

peratura e pressão e
 ρ é a densidade da solução.

Substituindo (A-9) em (A-8) e supondo o componente 1 como sendo água e 2 etanol, temos:

$$\phi_e = \frac{1}{n_e} \left(\frac{n_a M_a + n_e M_e}{\rho} - n_a \bar{V}_a^0 \right) \quad (\text{A-10})$$

onde $M_a = 18,015 \text{ g}$,

$M_e = 46,060 \text{ g e}$

$\bar{V}_a^0 = 18,068 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (a 25°C e 1 atm).

O volume molar parcial é:

$$\bar{V}_e = \left(\frac{\partial V}{\partial n_e} \right)_{n_a, T, P} \quad (\text{A-11})$$

Derivando a equação (A-8) temos:

$$\bar{V}_e = \phi_e + n_e \left(\frac{\partial \phi_e}{\partial n_e} \right)_{n_a, T, P} \quad (\text{A-12})$$

Através do gráfico de ϕ_e versus n_e podemos calcular $(\partial \phi_e / \partial n_e)$ a partir da tangente da curva. Sendo assim, os volumes molares parciais de etanol são obtidos pela equação (A-12).

As tabelas A-I e A-II apresentam os valores de ϕ_e (calculados com a equação A-10) para 25°C e 40°C .

Nas tabelas A-III e A-IV se mostram os valores da diferença de pressão necessária para o estabelecimento de equilíbrio osmótico entre os compartimentos I e II do sistema, a 25°C e a 40°C . Estes valores foram calculados usando a equação A-6 e os valores de $\bar{V}_e$ obtidos como indicado no parágrafo precedente.

Na figura A-1, os dados das tabelas A-III e A-IV são mostrados graficamente.

TABELA A-I. Volume molar aparente de etanol em soluções água-etanol a 25°C, obtido a partir da equação A-10.

x_e	% Etanol (m/m)	ρ^* (g.cm ⁻³)	ϕ_e (cm ³ .mol ⁻¹)
0	0	0,997	
0,1	22,1	0,965	53,13
0,2	39,0	0,933	54,33
0,3	52,3	0,905	55,18
0,4	63,0	0,880	55,95
0,5	71,9	0,859	56,53
0,6	79,3	0,841	57,00
0,7	85,6	0,825	57,53
0,8	91,1	0,811	57,53
0,9	95,1	0,798	58,22
1,0	100,0	0,785	58,67

TABELA A-II. Volume molar aparente de etanol em soluções água-etanol a 40°C, obtido a partir da equação A-10.

x_e	% Etanol (m/m)	ρ^* (g.cm ⁻³)	ϕ_e (cm ³ .mol ⁻¹)
0	0	0,992	
0,1	22,1	0,955	53,39
0,2	39,0	0,922	55,91
0,3	52,3	0,892	56,60
0,4	63,0	0,868	57,09
0,5	71,9	0,846	57,72
0,6	79,3	0,828	58,13
0,7	85,6	0,812	58,53
0,8	91,1	0,798	58,89
0,9	95,1	0,787	59,10
1,0	100,0	0,772	59,66

*: Da ref. (67).

TABELA A-III. Pressão necessária para equilíbrio osmótico entre uma solução água-etanol e etanol puro a 25°C, obtida através da equação A-6.

x_e	$\bar{V}_e$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\ln \gamma^*$	Δp (atm)
0	0	1,317	
0,1	53,3	1,096	553
0,2	54,6	0,828	350
0,3	55,6	0,566	281
0,4	56,3	0,361	241
0,5	56,9	0,220	203
0,6	57,4	0,125	164
0,7	58,0	0,059	126
0,8	58,3	0,019	85,8
0,9	58,7	0,003	42,5
1,0	58,7	0,000	0

TABELA A-IV. Pressão necessária para equilíbrio osmótico entre uma solução água-etanol e etanol puro a 40°C, obtida através da equação A-6.

x_e	$\bar{V}_e$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\ln \gamma^*$	Δp (atm)
0	0	1,611	
0,1	53,9	1,143	559
0,2	56,3	0,824	363
0,3	56,9	0,551	299
0,4	57,4	0,355	254
0,5	58,1	0,219	212
0,6	58,6	0,124	172
0,7	59,0	0,060	131
0,8	59,4	0,022	88,1
0,9	59,6	0,004	44,0
1,0	59,7	0,000	0

*: Da ref. (68).

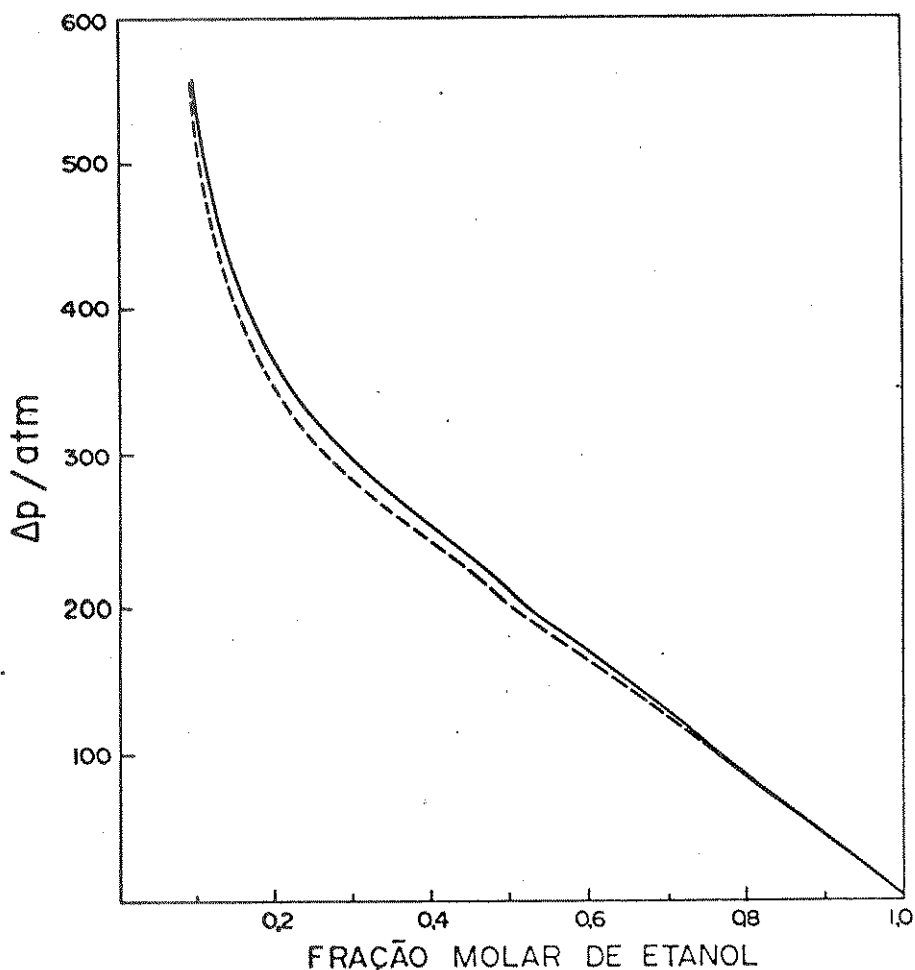


FIGURA A-1. Pressão necessária para equilíbrio osmótico de soluções água-etanol e etanol puro. (—) 25° e (---) 40°C.

Observe-se que as curvas desta figura indicam as pressões necessárias para equilíbrio osmótico. Para se conseguir transferência do etanol contido em uma solução aquosa, para o etanol puro é necessária a ocorrência de osmose reversa. Isto é possível somente pela aplicação de pressões superiores às de equilíbrio. Por exemplo: para se transferir etanol de uma solução com $x_e = 0,2$ para etanol puro, se requer $\Delta p > 350$ atm, a 25°C.

5. REFERÊNCIAS

- 1) STRATHMANN, H.. Membrane Separation Process, Journal of Membrane Science. 9: 121-189, 1981.
- 2) SOURIRAJAN, S. & MATSUURA, T.. Science of Reverse Osmosis. The Chemical Engineer. 359-68, 1982.
- 3) LONSDALE, H.K.. The Growth of Membrane Technology. Journal of Membrane Science. 10: 81-181, 1982.
- 4) MICHAELS, A.S.. Synthetic-Polymeric Membranes: Practical Applications, Past, Present and Future. Pure and Applied Chemistry. 46: 193-204, 1976.
- 5) PUSCH, W. & WALCH, A.. Synthetic Membranes - Preparation. Structure and Application, Angewandte Chemie. 21: 660-685, 1982.
- 6) LI, N.N., LONG, R.B & HENLEY, E.J.. Membrane Separation Processes. Industrial and Engineering Chemistry. 57: 18-29, 1965.
- 7) LANE, J.A. & RIGGLE, J.W.. Dialysis. Chemical Engineering Progress Symposium Series. 55 (24): 127-143, 1959.
- 8) GARDNER, R.J. et alii. Hollow Fiber Permeator for Separating Gases. Chemical Engineering Progress. 73 (10): 76-78, 1977.
- 9) NÉEL, J. & APTEL, P.. La Pervaporation 1ère Partie: Principe de la Technique. Entropie. 104: 15-26, 1982.
- 10) LEE, C.H.. Theory of Reverse Osmosis and Some Other Membrane Permeation Operations. Journal of Applied Polymer Science. 19: 83-95, 1975.
- 11) KOBER, P.A.. Pervaporation, Perstillation and Percrytallization. Journal of American Chemical Society. 39: 944-949, 1917.
- 12) FONSECA, P.. Revista Brasileira de Química. 14: 121, 1942.
APUD: HEISLER, E.G., et alii. Temperature Effect in the Pervaporation of Aqueous Alcoholic Solutions. Science. 124: 77-78, 1956.
- 13) HEISLER, E.G., HUNTER, A.S., SICILIANO, J., TREADWAY, R.H.. Solute and Temperature Effect in the Pervaporation of

- Aqueous Alcoholic Solutions. Science. 124: 77-78, 1956.
- 14) BINNING, R.C. & LEE, R.J.. Separation of Liquid Mixtures by Permeation. Industrial and Engineering Chemistry. 53 (1): 45-50, 1961.
 - 15) NÉEL, J.. Separation Techniques Using Polymeric Membranes. 28th Macromolecular Symposium. Massachusetts, 1982, p. 744.
 - 16) SOURIRAJAN S.. Reverse Osmosis. New York. Academic Press, 1970.
 - 17) SOURIRAJAN, S.. The Mechanism of Demineralization of Aqueous Sodium Chloride Solutions by Flow, Under Pressure, Through Porous Membranes. Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals. 2 (1): 51-55, 1963.
 - 18) KATCHALSKY, A. & CURRAN, P.F. Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Massachusetts. Harward University Press, 1975, p. 122-126.
 - 19) GREGOR, H.P. & GREGOR, C.D.. Synthetic-Membrane Technology. Scientific American. 239 (1): 88-101, 1978.
 - 20) STANNETT, V.T. et alii. Recent Advances in Membrane Science and Technology. Advances in Polymer Science. 32: 69-121, 1979.
 - 21) PUSCH, W. & WALCH, A.. Membrane Structure and its Correlation with Membrane Permeability. Journal of Membrane Science. 10: 325-360, 1982.
 - 22) TICKNOR, L.B.. On the Permeation of Cellophane Membranes by Diffusion. Journal of Physical Chemistry. 62: 1483-1485, 1958.
 - 23) MERTEN, U.. Flow Relationships in Reverse Osmosis. Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals. 2 (3): 229-232, 1963.
 - 24) LAKSHMINARAYANAIAH. Transport Phenomena in Membranes. New York. Academic Press, 1969.
 - 25) ROGERS, C.E. et alii. Separation by Permeation Through Polymeric Membranes. In: LI, N.N., editor. Recent Developments in Separation Science. Cleveland. Chemical Rubber, 1975. V. 2, p. 107-155.

- 26) LONG, R.B.. Liquid Permeation Through Plastic Films. Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals. 4 (4): 445-451, 1965.
- 27) HUANG, R.Y.M. & LIN, V.J.C.. Separation of Liquid Mixtures by Using Polymer Membranes. I. Permeation of Binary Liquid Mixtures through Polyethylene. Journal of Applied Polymer Science. 12: 2615-2631, 1968.
- 28) ROGERS, C.E. & STERNBERG, S.. Transport Through Permeselective Membranes. Journal of Macromolecular Science. B5 (1): 189-206, 1971.
- 29) CONGER S.A. Equipamentos e Processos. Piracicaba. São Paulo.
- 30) CAMHI, J.D.. A Fermentação Alcoólica e sua Otimização. Brasil Açucareiro. 34-40, 1979.
- 31) MEHTA, G.D.. Comparison of Membrane Processes with Distillation for Alcohol-Water Separation. Journal of Membrane Science. 12: 1-26, 1982.
- 32) NÉEL, J. et alii. Liquid Transport through Membranes Prepared by Grafting of Polar Monomers onto Poly(tetrafluoroethylene) films. I. Some Fractionations of Liquid Mixtures by Pervaporation. Journal of Applied Polymer Science. 16: 1061-1076, 1972.
- 33) NÉEL, J. et alii. Pervaporation Atravers des Films de Polytetrafluorethylene Modifies par Greffage Radiochimique de N-vinilpyrrolidone. European Polymer Journal. 9: 877-886, 1973.
- 34) NÉEL, J. et alii. Application of the Pervaporation Process to Separate Azeotropic Mixtures. Journal of Membrane Science. 1: 271-287, 1976.
- 35) APTEL, P. et alii. Pervaporation Membranes Prepared by Radiochemical Grafting of N-Vinylpyrrolidone onto Films. Journal of Applied Polymer Science. 23: 2397-2407, 1979.
- 36) MUNARI, S. et alii. Water-Ethanol Permeation through Grafted PTFE Membranes. Journal of Membrane Science. 9: 191-196, 1981.
- 37) RODDY, J.W. & COLLEMAN, C.C.. Distribution of Ethanol-

- Water Mixtures to Normal Alkanes from C_6 to C_{16} . Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals. 20 (3): 250-254, 1981.
- 38) RODDY, J.W.. Distribution of Ethanol-Water Mixtures to Organic Liquids. Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development. 20 (1): 104-108, 1981.
 - 39) HOOVER, K.C. & HWANG, S.T.. Pervaporation by a Continuous Membrane Column. Journal of Membrane Science. 10: 253-271, 1982.
 - 40) ENCYCLOPÉDIA of Polymer Science and Technology. New York. Interscience, 1976. V. 12, p. 464-552.
 - 41) SAUNDERS, K.J.. Organic Polymer Chemistry. London. Chapman and Hall, 1973. p. 250-253, 345-369.
 - 42) RODRIGUEZ, F. Principles of Polymer Systems. New York. McGraw Hill, 1982. p. 468-470.
 - 43) BRADRU, J. & IMMERGUT, E.H., editors. Polymer Handbook. 2 ed.. New York. John Wiley and Sons, 1975, cap. 3, p. 165.
 - 44) Silicones, Uso Crescente nas Indústrias (editorial). Dirigente Industrial. 24 (2): 32-34, 1983.
 - 45) BARRER, R.M. & CHIO, H.T.. Solution and Diffusion of Gases and Vapors in Silicone Rubber Membranes. Journal of Polymer Science. 10: 111-138, 1965.
 - 46) ROBB, W.L.. Thin Silicone Membranes - Their Permeation Properties and Some Applications. Annals New York. Academy of Science. 146: 119-137, 1967.
 - 47) KIRK, R.E. & OTMER, D.F., Editors. Encyclopedia of Chemical Technology. New York. Interscience, 1948. V. 9, p. 228-229.
 - 48) SMITH, A.L.. Analysis of Silicones, New York. John Wiley and Sons, 1974. Cap. 3, p. 247-286.
 - 49) MARQUES, Gianna S.S.. Tese de Mestrado em preparação.
 - 50) HILDEBRAND, J.H. & SCOTT, R.L.. The Solubility of Nonelectrolytes. 3 ed. New York. Reinhold, 1950.

- 51) Ref. 43, Cap. 4, p. 337-353.
- 52) STARKWEATHER, H.W.. Clustering of Solvents Absorbed in Polymers. In: Structure-Solubility Relationships in Polymers. New York. Academic Press, 1977, p. 21-31.
- 53) KIRKWOOD, J.G. & BUFF, F.P.. The Statistical Mechanical Theory of Solutions. Journal of Chemical Physics. 19: 774-777, 1951.
- 54) ZIMM, B.H.. Simplified Relation Between Thermodynamics and Molecular Distribution Functions for a Mixture. Journal of Chemical Physics. 21: 934-935, 1953.
- 55) URAGAMI, T. et alii. Studies on Syntheses and Permeabilities of Special Polymer Membranes. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 82: 89-102, 1979.
- 56) MISRA, A. & KROESSER, F.W.. The Effect of Solutes on the Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures through Cellophane. Journal of Polymer Science. Symposium. 41: 145-153, 1973.
- 57) NAGY, E. et alii. Membrane Permeation of Water-Alcohol Binary Mixtures. Journal of Membrane Science. 7: 109-118, 1980.
- 58) CARTER, J.W., JAGANNADHASWAMY, B.. Separation of Organic Liquids by Selective Permeation Through Polymeric Films. British Chemical Engineering. 9 (8): 523-526, 1964.
- 59) PETERSON, C.M. & LIVINGSTON, E.M.. Permeabilities Studies with Crosslinked Cellophane, Journal of Applied Polymer Science. 8: 1429-1441, 1964.
- 60) NEWNS, A.C.. The Sorption and Desorption Kinetics of Water in a Degenerated Cellulose. Journal of Polymer Science. 41: 425-434, 1959.
- 61) PILAR, F.L.. The Flow of Gases through High Polymer Films in Equilibrium with Sorbed Vapors. Journal of Polymer Science. 45: 205-215, 1960.
- 62) WEAST, R.C. & ASTLE, M.J., editors. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 60 ed.. Florida. CRC Press, 1979, cap. 4, p. 21.

- 63) GONÇALVES, M.C., MARQUES, G.S.S. & GALEMBECK, F.. Pervaporation and Dialysis of Water-Ethanol Solutions using Silicone Rubber Membranes. Separation Science and Technology (no prelo).
- 64) NÉEL, J. et alii. Liquid Transport through Membranes Prepared by Grafting of Polar Monomers onto Poly(tetrafluoroethylene) Films. II. Some Factors Determining Pervaporation Rate and Selectivity. Journal of Applied Polymer Science. 18: 351-364, 1974.
- 65) BINNING, R.C. & LEE, R.J. Separation of Azeotropic Mixtures. U.S. Patent 2 953 502, 1960. APUD: NÉEL, J.. Application of the Pervaporation Process to Separate Azeotropic Mixtures. Journal of Membrane Science. 1: 271-287, 1976.
- 66) PRINCE, I.G. & McCANN, D.J.. The Continuous Fermentation of Starches and Sugars to Ethyl Alcohol. Alcohol Fuels. 9 (11): 17-24, 1978.
- 67) INTERNATIONAL CRITICAL TABLES of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. New York. McGraw Hill, 1928. V. 3, p. 116-117.
- 68) LARKIN, J.A., PEMBERTON, R.C.. Thermodynamic Properties of Mixtures of Water and Ethanol. National Physical Laboratory. NPL Report Chemistry. 43: 1-52, 1976.