

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde
à redação final da Tese defendida
por Gianna de Souza Sorrentino
Marques e Aprovado pela Comissão
Julgadora.*

*Campinas, 10 de agosto de 1984
Fernando Galebeck*

OSMOSE DE ETANOL-ÁGUA EM
ELASTÔMERO DE SILICONA

Gianna de Souza Sorrentino Marques

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof.Dr. Fernando Galebeck

CAMPINAS

1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Este exemplar corresponde
à redação final da Tese defendida
por Gianna de Souza Simentino
Marques e Aprovado pela Comissão
Julgadora.

Campinas, 18 de agosto de 1984

Fernando Fleury

Aos meus pais Genaro e Maria e irmãos

ã Alberto

ã Daniel e Beatriz

AGRADECIMENTOS

- ao Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas;
- à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro;
- às minhas tias Helena e Ceta, pelo apoio e incentivo;
- a todos os amigos que pela constante cooperação ajudaram na realização deste trabalho. Em particular ao pessoal do laboratório pela agradável convivência;
- a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.
- Em especial: ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, pela segura e eficiente orientação.

ÍNDICE

	pag.
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Membranas	1
1.1.1. Definição	1
1.1.2. Membranas de Solubilidade	2
1.1.3. Morfologia de Membranas. Membranas Assimétricas e Membranas Homogêneas	2
1.2. Permeação	4
- Sorção	7
- Difusão	7
- Fatores que Afetam a Permeabilidade de Membranas	8
1.3. Processos de Separação por Membranas	10
1.3.1. Diálise	11
1.3.2. Separação de Gases	12
1.3.3. Pervaporação	13
1.3.4. Osmose e Osmose Reversa	15
1.4. Separação Água-Álcool	17
1.5. Siliconas. Características Físicas, Preparação e Propriedades Químicas	20
1.6. Objetivo	23
2. EXPERIMENTAL E RESULTADOS	24
2.1. Materiais e Equipamentos	24
2.2. Curva de Calibração. Índice de Refração versus Concentração Etanol-Água	24

2.3. Ensaio Preliminares de Sorção	26
- Amido de Milho	26
- Dextrana Reticulada (Sephadex)	28
2.4. Pervaporação em Borracha de Silicona	31
- Etanol-Água	31
- Acetona-Água	32
- Metanol-Água	33
2.5. Sistema Osmótico. Solução Etanol-Água contra Água	33
2.5.1. Medidas de Volume x Tempo	33
- Determinação do fluxo de etanol e cálculo da diferença de potencial químico de etanol entre solução de etanol e etanol puro	53
2.6. Estimativa dos Efeitos de Pressão Hidrostática no Interior do Sistema Osmótico	57
2.7. Sistema Osmótico. Solução de Glicose 1 M contra Água	58
2.7.1. Medida de volume x tempo	58
- Correção dos fluxos de etanol	64
3. DISCUSSÃO	67
4. CONCLUSÕES	76
5. REFERÊNCIAS	77

RESUMO

Este trabalho consistiu em procurar um polímero que pudesse ser utilizado na preparação de membranas para separação de etanol e água. Foram realizados ensaios preliminares de partição etanol-água por sorção em amido de milho e dextrana reticulada, e por pervaporação em borracha de silicona. Resultados interessantes foram obtidos com o último polímero, passando-se a estudar portanto, a permeabilidade de soluções etanol-água especificamente em silicona.

Medidas de fluxos de etanol em borracha de silicona, em situação de osmose, foram realizadas em várias condições de concentração e temperatura. Foi avaliado também o contra-fluxo de água correspondente a cada concentração analisada, verificando-se que o fluxo de etanol através da borracha de silicona é muito superior ao da água, a 25°C, porém a 60°C a seletividade da membrana diminui bastante.

Em resumo, borracha de silicona tem características que são essenciais a polímeros que se pretenda usar na preparação de membranas para separação água-álcool.

ABSTRACT

The object of this work was the search of a suitable polymer for the preparation of membranes for water-ethanol separation. The water-ethanol partition by sorption in starch and reticulated dextran and by pervaporation through silicone rubber was investigated. The most interesting results were obtained with silicone rubber for which reason further experiments were developed studying water-ethanol solutions permeability in this polymer.

Ethanol osmotic fluxes through silicone rubber were measured at several concentrations and temperatures. The water counter-flux at each concentration was also estimated.

Ethanol flux through silicone rubber is much higher than water flux at 25°C, but at 60°C the membrane selectivity decreases considerably.

In this way, it was shown that silicone rubber has the essential characteristics to be used in the preparation of membranes for water-ethanol separation.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Membranas

Filmes poliméricos têm sido extensivamente usados há bastante tempo como revestimento protetor, na forma de embalagens, tintas e vernizes. Esses filmes servem para minimizar ou eliminar efetivamente o transporte de gases, líquidos, vapores ou íons entre o ambiente e materiais sensíveis que estão sujeitos à corrosão ou perda de propriedades desejáveis, tais como aroma ou aparência (1).

Mais recentemente, compreendeu-se que filmes poliméricos podiam servir como meio de separação dos componentes de misturas e soluções, isto é, como membranas de separação química (1).

Essa propriedade é hoje utilizada comercialmente em processos de separação de gases, como método prático para dessalinização de água salobra e do mar e no controle de poluição em geral (1).

O transporte seletivo de espécies iônicas através de certas membranas biológicas é extremamente importante para fenômenos de troca de íons em processos metabólicos. O desenvolvimento de membranas sintéticas para substituir membranas naturais, como é o caso do rim e pulmão artificiais, é também uma área objeto de intensivos estudos (1).

1.1.1. Definição

O termo membrana é usado para definir uma fase intermediária entre dois fluidos. A condição determinante é que essa interface deve ser uma barreira parcial, seletiva para o transporte de matéria entre os dois fluidos (2).

Uma membrana pode ser neutra ou pode conter cargas elétricas. A transferência de massa através dela pode ocorrer por difusão ou por fluxo hidrodinâmico, sendo causada por um campo elétrico ou por gradientes de concentração, pressão ou temperatura (3).

1.1.2. Membranas de Solubilidade

As membranas são divididas em três tipos de estruturas classificadas de acordo com o modo de transporte através delas (2). Membranas de solubilidade (que foi o tipo utilizado em nosso trabalho), membranas de microporos e membranas porosas (do tipo ultrafiltro).

As membranas de solubilidade ou de difusão molecular são aquelas em que as moléculas transportadas dissolvem-se individualmente no polímero. Filmes plásticos extrudados, folhas de metal e vidros normalmente produzirão membranas desse tipo (2).

O modo de transporte através de uma dada membrana depende do tamanho das moléculas ou partículas transportadas e de sua relação com a morfologia e microestrutura da membrana (2).

1.1.3. Morfologia de Membranas. Membranas Assimétricas e Membranas Homogêneas

As membranas assimétricas possuem estrutura que consiste de uma camada do polímero, densa mas muito fina, com espessura variando de 0,1 a 2 μm , tendo como suporte uma subcamada altamente porosa, de 100 a 200 μm de espessura. Esta subcamada que atua como suporte não afeta as características da separação ou a velocidade de filtração da membrana nos processos dirigidos por pressão (3).

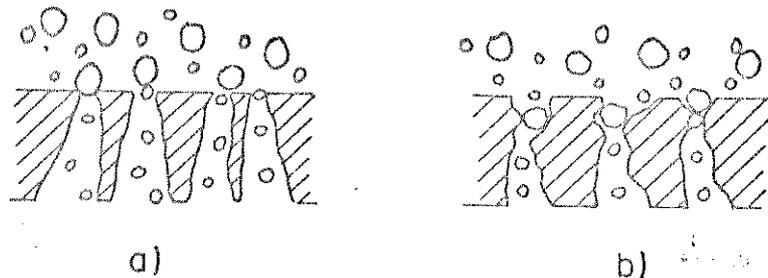
A membrana homogênea é definida como aquela que tem propriedades uniformes através de toda sua espessura (2). Ela consiste de um filme denso através do qual uma mistura de espécies químicas é transportada devido à existência de um gradiente de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico. A separação de vários componentes da solução está diretamente relacionada ao seu transporte dentro da membrana, que é determinado pela sua difusividade e solubilidade na membrana. Uma propriedade importante das membranas homogêneas é que espécies químicas de tamanhos semelhantes, e portanto difusividades idênticas, podem ser separadas quando suas concentrações, ou seja suas solubilidades no filme, diferem significativamente (3).

Comparando-se as membranas (3) assimétricas com as simétricas, esta última classe possui uma estrutura que atua como um filtro e retém muitas partículas dentro de sua estrutura interna. Essas partículas retidas vedam a membrana e o fluxo diminui durante o uso, enquanto as membranas assimétricas são filtros superficiais retendo todo material rejeitado na superfície, de onde ele pode ser removido por forças de cisalhamento aplicadas pela solução de alimentação movendo-se paralelamente à superfície da membrana. A diferença no comportamento de filtração entre as membranas assimétricas e simétricas é ilustrada por Strathmann (3), conforme mostrado na figura 1.

As membranas assimétricas são usadas principalmente em ultrafiltração e osmose reversa, enquanto as membranas homogêneas são usadas para separação de gases, como é o caso da borracha de sílica utilizada para separar hélio de outros gases (3).

Desde que a velocidade de permeação, nos processos de ultrafiltração e osmose reversa, é inversamente proporcional à espessura da camada filtrante, as membranas assimétricas exibem velocidades de permeação muito maiores do que as de estrutura simétrica e de espessura total comparável (3).

Figura 1. Diagrama esquemático do comportamento de filtração de uma (a) membrana assimétrica e uma (b) membrana simétrica



1.2.. Permeação

A permeação de gases e líquidos através de filmes poliméricos tem sido o assunto de extensivas pesquisas durante as duas décadas passadas. Nos últimos anos tem havido considerável interesse no uso potencial de membranas para separação de misturas de compostos químicos. A base de um processo de separação com membrana é a permeação seletiva de moléculas através da membrana (4). O mecanismo de permeação de um líquido em uma membrana de solubilidade pode ser descrito como consistindo das seguintes etapas (4,5):

- adsorção das moléculas permeantes na superfície do filme em contato com o líquido;
- absorção do permeato e sua difusão através do filme;

- evaporação dessas moléculas da superfície oposta do filme, ou sua extração por um líquido.

A velocidade de permeação e a eficiência da separação são governadas por um número de fatores, incluindo tamanho, forma e natureza química do permeante, propriedades físicas e químicas do polímero e interações entre o permeante e o polímero (4,6)

No estado estacionário, o processo de permeação pode ser descrito pela primeira lei de difusão de Fick

$$J_i = D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

onde J é o fluxo do componente i , D_i é o seu coeficiente de difusão, C_i é a concentração local do permeante i e x é a coordenada perpendicular à superfície da membrana (1,2,4).

Na permeação de um gás i , a sua pressão parcial p_i em um reservatório em contato com uma superfície da membrana pode ser conhecida. A pressão p_i é, em primeira aproximação, proporcional à atividade a_i ; p_i é relacionada com a concentração do permeante na superfície da membrana pela lei de Henry

$$C_i = S_i p_i \quad (2)$$

onde o coeficiente de solubilidade S , é função da pressão ou concentração da substância permeante, como da temperatura. Quando a lei de Henry é obedecida, S é uma constante, e o fluxo no estado estacionário para uma diferença de pressão Δp_i através de uma membrana de espessura L pode ser expressado por

$$J_i = D_i S_i \Delta p_i / L \quad (3)$$

O produto $D_i S_i = P_i$ é definido como o coeficiente de permeabilidade (1,2,4).

Porém, na permeação de líquidos através de filmes poliméricos, o valor de D_i depende fortemente da concentração dos solventes no filme plástico. Muitas expressões têm sido propostas para relacionar D com a solubilidade do solvente no filme e a difusividade, D_0 , obtida na concentração zero do solvente. A equação mais comumente usada é

$$D = D_0 e^{ac} \quad (4)$$

onde D_0 e a são constantes em uma dada temperatura. A constante a é a medida da ação plastificante do solvente na membrana polimérica e c é a concentração do solvente no polímero, que é essencialmente determinada pela solubilidade do líquido no polímero (4,5,7).

Substituindo a equação (4) na equação (1) obtém-se

$$J = \frac{D_0}{aL} (e^{ac_1} - e^{ac_2}) \quad (5)$$

onde c_1 e c_2 são as concentrações do permeante nos dois lados do filme, em contato com a solução de alimentação e o permeado respectivamente. A concentração c_1 é determinada pela sorção de equilíbrio do líquido no polímero e considerando-se c_2 igual a zero, desde que a fase em contato com o permeado seja mantida em baixa pressão e a evaporação do permeado não seja controlada por difusão, a equação (5) pode ser simplificada para

$$J = \frac{D_0}{aL} (e^{ac_s} - 1) \quad (6)$$

onde c_s é a solubilidade do soluto no polímero. A equação acima mostra que a permeação de um líquido através de uma membrana polimérica depende tanto de sua difusividade como de sua solubilidade na membrana (4,5,7).

- Sorção

Sorção é o termo generalizado, usado pela primeira vez por McBain, para descrever a permeação e dispersão de moléculas de um ambiente de gás, vapor ou líquido dentro de um polímero para formar uma mistura (2). O processo de sorção pode ser descrito fenomenologicamente como a distribuição do permeante entre duas ou mais fases incluindo adsorção, absorção, incorporação em microcavidade e outros modos de mistura.

Em geral, a sorção ocorrerá quando a energia parcial molar livre, ou seja o potencial químico do penetrante na fase externa exceder a do penetrante no polímero (2).

Em polímeros de borracha que não contêm microcavidades, a sorção do penetrante dentro do polímero é geralmente governada pelo processo de difusão caracterizado pelo coeficiente de interdifusão do sistema polímero-penetrante (2).

- Difusão

O transporte espontâneo de material de uma parte para outra em uma mistura de multicomponentes é chamado difusão. A força que dirige os componentes neste processo é de natureza termodinâmica. No caso de sistemas de dois componentes é o gradiente de potencial químico do componente que está sob consideração (2).

Considerando-se que a difusão e dissolução requerem um rearranjo da conformação molecular dentro da membrana, o comportamento é frequentemente associado com a reologia e propriedades mecânicas do sólido na presença do penetrante. Em muitos casos, o tempo característico de processos de relaxação do polímero pode ser responsável por uma lenta aproximação da conformação de equilíbrio, afetando conseqüentemente o processo de difusão (1,4).

- Fatores que afetam a permeabilidade de membranas

A migração de um penetrante molecular através de um meio pode ser considerada como uma sequência de etapas de difusão de unidades ativadas ou saltos sob a influência de um gradiente de concentração por uma ação cooperativa das moléculas da vizinhança; durante essas etapas as moléculas passam sobre uma barreira potencial separando uma posição, ou seja, uma cavidade ocupada pela molécula da substância difusora, da próxima. As propriedades físico-químicas dos componentes, assim como as condições experimentais de temperatura, pressão e concentração governam a concentração das cavidades, sua distribuição de tamanho e a altura das barreiras potenciais entre os sítios sucessivos. A facilidade de formação de cavidades para a difusão depende da mobilidade relativa das moléculas penetrantes e dos segmentos da cadeia polimérica, como eles são afetados pelas variações no tamanho, forma, concentração e interações entre os componentes (1).

O efeito da temperatura sobre a permeabilidade para uma faixa de temperatura razoável pode ser representado pela equação tipo Arrhenius em relação tanto a compostos puros como também para misturas binárias.

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (7)$$

onde E_p é a energia de ativação para a permeação e P_0 é a constante de permeabilidade extrapolada para concentração zero de permeante. O aumento na mobilidade das cadeias poliméricas em alta temperatura provoca um aumento na permeação e consequentemente diminui o fator de separação nas misturas binárias. De acordo com a teoria de difusão de Eyring, a formação de cavidades no polímero requer uma grande energia para quebrar determinadas ligações de valências secundárias. Em baixas temperaturas há mais pequenas cavidades do que grandes cavidades, nas regiões amorfas. Porém em altas temperaturas, cavidades maiores são produzidas como o resultado da alta energia de agitação da cadeia polimérica, e portanto as moléculas maiores podem também difundir-se, diminuindo assim o fator de separação (1,6).

A diferença na solubilidade depende principalmente da diferença de natureza química dos permeantes, enquanto a diferença na difusividade é determinada fortemente pelo tamanho e forma dessas moléculas e pelo grau de agregação das espécies difusoras dentro do polímero (1,6).

Além desses, outros fatores podem afetar a permeabilidade em membranas. A mobilidade local da cadeia pode ser afetada por interações da cadeia originadas das ligações de hidrogênio, interações de grupos polares, ou simples atrações de Van de Waals, diminuindo a permeação. Outras modificações que diminuem a permeação são o alto grau de ligações cruzadas, a presença de aditivos sólidos, que são fortemente adsorvidos pelo polímero, e de enxertos, e a ocorrência de domínios cristalinos dentro do próprio polímero. Um outro efeito observado na mobilidade segmental de cadeias poliméricas é que esta é aumentada pela presença de plastificantes, resul-

tando em um abaixamento da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Determinados solventes atuam como plastificantes no sistema polimérico produzindo um marcado aumento na permeação (16).

1.3. Processos de Separação por Membranas

Embora os processos com membranas venham sendo estudados há mais de um século, somente recentemente tornaram-se de interesse para separações industriais. Esse interesse origina-se fundamentalmente de uma vantagem básica dos processos com membranas: eles permitem a separação de materiais dissolvidos em um outro, ou em um solvente, sem que ocorram transições de fase com elevada variação entálpica (3).

Atualmente, técnicas de separação convencionais, tais como destilação, cristalização, extração por solvente, etc., têm sido complementadas por uma série de processos que utilizam membranas como meio de separação. Em muitos casos, os processos de separação são rápidos, mais eficientes e econômicos que os processos convencionais. Os processos com membranas, por exemplo, oferecem significantes vantagens nas indústrias de alimentos e medicamentos, pelo fato de poderem ser realizados à temperatura ambiente (3).

Em geral mais de um processo pode ser utilizado para resolver um determinado trabalho de separação química. A seleção do processo adequado depende de vários fatores, tais como a natureza dos constituintes na mistura, o volume da solução a ser manipulado, o grau de separação requerido e particularmente em processos em escala industrial, o custo do processo. Em muitos casos os processos com membranas são favoravelmente comparáveis com outras técnicas de separação (3).

1.3.1. Diálise

A difusão de materiais dissolvidos, contidos em um meio líquido, através de uma membrana semipermeável oferece uma maneira para separar partículas grandes e pequenas. O processo é conhecido como diálise e é um método particularmente conveniente para separar cristalóides de colóides (8).

Embora a diálise tenha sido o primeiro processo de separação por membrana a ser descoberto e estudado, ela nunca tornou-se realmente importante industrialmente, pelo fato de ser um processo lento, e não ser altamente seletivo. Portanto, espécies que são muito semelhantes quimicamente e no tamanho molecular não podem ser separadas por diálise (9).

A primeira aplicação significativa de diálise ocorreu quando celofane foi usado para remover sais e outros solutos de baixo peso molecular de soros e vacinas. Atualmente, diálise é usada comercialmente na produção de rayon de viscose, onde é utilizada na recuperação de soda cáustica de soluções de hemicelulose. Porém a mais importante aplicação da diálise é na medicina; a hemodiálise é usada no tratamento de pacientes com problemas renais, para remover uréia, ácido úrico, creatinina e outros produtos do metabolismo das proteínas do sangue. Em hemodiálise, o sangue arterial do paciente circula de um lado da membrana de diálise enquanto uma solução, contendo uma mistura adequada de íons, é circulada no outro lado da membrana (9).

Em 1967 houve um grande desenvolvimento em sistemas de rim artificial com o aparecimento do rim artificial de fibras ocas. Esse sistema é baseado na membrana celulósica de fibra oca

originalmente desenvolvida por Mahon e Colaboradores para dessalinização de água por osmose reversa. O sistema é descartável e requer um baixo volume inicial de sangue. Contém cerca de 11.000 fibras e tem aproximadamente 1 m² de área de membrana (9).

A transferência dinâmica de massa desses dializadores é significativamente melhor do que a de membranas planas, permitindo um curto tempo de diálise e melhor liberação de uréia da corrente sanguínea do paciente (10).

1.3.2. Separação de Gases

As membranas usadas em separação de gases geralmente consistem de polímeros homogêneos. Processos de multiestágios são necessários para separar efetivamente componentes que diferem levemente em permeabilidade (3).

Para serem economicamente atrativas as membranas usadas para separação de gases e processos de separação em geral, devem permitir um alto fluxo do componente desejado e restringir fortemente a passagem de outras espécies. O fator de separação α é a medida da seletividade da membrana para um determinado componente desejado A em relação ao outro componente não desejado B, e este é definido como

$$\alpha = \frac{Y_A/Y_B}{W_A/W_B} \quad (8)$$

onde Y_i é a fração molar dos componentes no lado do permeato, isto é, a fase que atravessa a membrana, e W_i é a fração molar dos componentes na alimentação (11).

Os processos de separação de gases por membranas não haviam alcançado sucesso comercial até quase recentemente, porque as membranas eram insuficientemente semipermeáveis e exibiam fluxos baixos (9).

O desenvolvimento da tecnologia de membranas assimétricas em 1960, foi um grande passo para os processos de separação de gases. Atualmente a aplicação de permeadores de fibras ocas, é importante na separação de gases na síntese de amônia e purificação de gás natural (11).

Uma aplicação especial para separação de gases por membranas é a chamada membrana de pulmão artificial. Este é usado como um recurso especial durante as cirurgias do coração, para substituir a função do pulmão normal, isto é, para fornecer O_2 para a corrente sanguínea e remover CO_2 . Os primeiros oxigenadores do sangue funcionavam por exposição direta do sangue ao gás e isto acarretava alguns problemas para o paciente, como, por exemplo, embolias. Esses problemas são consideravelmente aliviados em membranas de pulmão, onde o sangue e a fase gasosa são separados por uma membrana polimérica. A borracha de silicóna foi o material escolhido devido a sua excepcional permeabilidade para O_2 e especialmente para CO_2 (9).

1.3.3. Pervaporação

A pervaporação é um método de fracionamento que usa membranas poliméricas como barreira de separação entre fases de vapor e líquida de uma mistura. O fluxo de massa é conseguido mantendo-se em um lado da membrana a pressão parcial dos componentes da mistura muito reduzida. Isto é feito com uma bomba de vácuo ou pe-

lo fluxo de um gás inerte, diluente (12).

Ao contrário de outros processos com membrana, essa técnica de separação requer a vaporização de uma parte do líquido transportado. É então necessário assegurar ao sistema uma quantidade de energia que seja pelo menos igual ao calor de evaporação (12).

O primeiro trabalho de fracionamento de misturas líquidas por técnicas de pervaporação foi desenvolvido em meados de 1950. Esse processo é potencialmente usado em campos onde técnicas de destilação são dificultadas. Entre os tipos de separação estudadas, quatro grupos podem ser distinguidos: água-álcool, álcool-hidrocarboneto, hidrocarbonetos aromáticos-parafinas e frações de petróleo. Em geral, as seletividades observadas para o fracionamento dos dois últimos sistemas são muito menores do que as obtidas para os dois primeiros (12,13).

A pervaporação entretanto ainda não tem expressão como operação unitária e todas experiências neste campo têm sido conduzidas em escala de laboratório (14).

Tentativas de aperfeiçoar as seletividades das membranas têm sido feitas modificando-se as membranas, além da escolha bastante cuidadosa da mesma. Tem-se escolhido preparar membranas cujos grupos funcionais sejam capazes de interagir especificamente com um dos componentes da mistura. Espera-se que essas interações produzam um fenômeno de partição preferencial na interface membrana-líquido e modifiquem o processo de difusão através da membrana. Uma outra iniciativa é fazer membranas de espessura muito reduzida de modo que aumente a transferência de massa (12).

Entre algumas aplicações potenciais dos processos de pervaporação pode-se incluir a separação de misturas sensíveis ao calor, a concentração de sucos de frutas, a eliminação de traços de impurezas, ou a remoção de água de uma reação de esterificação, logo que é formada (13).

1.3.4. Osmose e Osmose Reversa

Ocorre osmose quando uma solução e o respectivo solvente, ou duas soluções de concentrações diferentes, são separadas uma da outra por uma membrana semipermeável. A tendência de igualar os potenciais químicos e portanto as concentrações em ambos os lados da membrana provoca uma difusão de solvente da solução menos concentrada para a mais concentrada. A pressão oposta necessária para equilibrar esse fluxo osmótico é chamada de pressão osmótica. Se a pressão hidrostática aplicada sobre a solução de maior concentração excede a diferença de pressão osmótica entre as duas soluções, o fluxo osmótico normal de solvente será invertido, ou seja, o solvente fluirá da solução de maior concentração para a de menor concentração e o processo é chamado de osmose reversa (3,9,15).

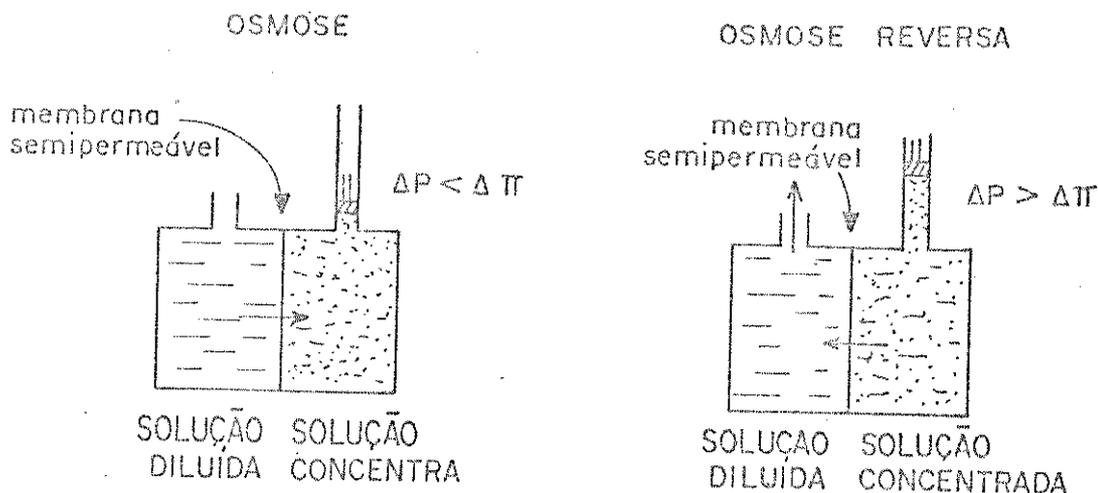
Lonsdale (9) ilustra a diferença entre os dois processos, conforme é apresentado na figura 2.

A velocidade de filtração ou fluxo em osmose reversa é portanto proporcional à diferença entre a pressão hidrostática aplicada e a pressão osmótica da solução de alimentação, sendo geralmente expressada pela seguinte equação de Hagen-Poiseuille:

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (9)$$

onde, J_v é a velocidade de filtração, L_p é o coeficiente de permea-

Figura 2. Fenômeno de Osmose e Osmose Reversa



bilidade, ΔP e $\Delta \pi$ são as diferenças de pressão hidrostática e osmótica entre a solução de alimentação e o filtrado, e σ é o coeficiente de reflexão, que é o fator de correção para compensar o fato de muitas membranas práticas não serem exatamente semipermeáveis, mas deixam passar algum soluto, além do solvente (3).

A mais importante aplicação da osmose reversa é na dessalinização de água do mar ou salobra. As primeiras pesquisas sobre a aplicação de osmose reversa na dessalinização de água foram feitas por Charles E. Reid em 1950. Ele descobriu que membranas de acetato de celulose exibiam alta rejeição de sal. Loeb e Sourirajan subsequentemente desenvolveram membranas de acetato de celulose assimétricas que testadas em osmose reversa exibiam fluxos dez vezes maiores do que os observados por Reid e com comparável rejeição de sal. O alto fluxo dessas membranas foi atribuído à espessura bastante reduzida da camada filtrante (9).

As áreas de aplicação práticas da osmose reversa es-

tão continuamente sendo ampliadas. Essas áreas abrangem desde o tratamento de água (incluindo dessalinização, controle de poluição e purificação de água), além de processamento de alimentos, separações biomédicas e bioquímicas, e também separação de líquidos aquosos e não aquosos (16).

Entre os materiais poliméricos com propriedades de transporte favoráveis ao uso como membranas de osmose reversa, destacam-se o acetato de celulose, também utilizado na forma de fibras ocas, e as poliamidas aromáticas e poliimidas, sendo estes materiais moderadamente hidrofílicos (11).

1.4. Separação Água-Álcool

A produção de etanol a partir da destilação de fermentados da cana de açúcar é o processo mais tradicional de obtenção deste composto. Considerando-se o aspecto econômico do processo, verifica-se que o custo de energia para a sua produção é considerável, tornando-se interessante pesquisar outras formas de separação.

No processo de destilação convencional, o vinho fermentado contendo de 7-10% de etanol em volume, resultante da fermentação a partir de cana de açúcar (5-10% para fermentados de grãos), é destilado produzindo etanol a 95% em volume. Este azeótropo é destruído por adição de um terceiro componente, obtendo-se etanol a 99,5% (17).

As etapas de vaporização e condensação inerentes em cada destilação envolvem a adição e assim uma subsequente remoção de cerca de $3,489 \times 10^{-6}$ J para cada quilograma de água processada. Em um sistema convencional foi estimado que 3,2 kg de vapor são necessários para cada litro de etanol 99,5%. Somente a etapa de separação

etanol-água consome 16,5% da energia avaliada por litro de etanol. As etapas de sacarificação e fermentação também consomem muita energia, sem mencionar o custo da energia de condensação (17).

O resultado do balanço de energia é de grande interesse e seria desejável dispor de processos mais eficientes. O uso de membranas para separação e purificação de etanol tem sido sugerido e alguns pesquisadores têm feito alguns trabalhos exploratórios. Além destas, outras técnicas vêm sendo propostas para separação de misturas etanol-água:

- 1) O uso de celulose, amido de milho ou materiais de plantas secas para absorver água preferencialmente;
- 2) O uso de dessecantes;
- 3) O uso de fios têxteis, tais como rayon, o qual é permeado por vapor de álcool mais rapidamente que vapor de água;
- 4) A extração de álcool com líquidos imiscíveis com água, por exemplo, usando-se dióxido de carbono na forma líquida sob pressões de 50 e 80 atmosferas;
- 5) O uso de um zeólito que possua tal tamanho dos poros de modo que as moléculas de água possam penetrar mas as de etanol não.

Porém nenhuma dessas técnicas se encontra desenvolvida a ponto de competir com o processo de destilação convencional (17).

Mehta (17) verificou que membranas comerciais utilizadas para dessalinização de água poderiam ser usadas para concentração parcial do vinho fermentado para cerca de 20 a 30% em volume de álcool. O coeficiente de permeação da água para essas membranas em sistema

de osmose reversa com 7,6% em volume na alimentação a 60 atm foi cerca de 10 kg/m²-dias-atm. Ele também verificou que devido a alta pressão osmótica de misturas etanol-água, que a osmose pode ser usada somente para as concentrações iniciais de soluções do fermentado e para a desidratação final. Comparando o processo convencional com um processo utilizando membranas e destilação para concentrações intermediárias, ele concluiu que o custo anual desse processo proposto será aproximadamente igual ao da destilação, dependendo de membranas mais seletivas para a redução do custo total do processo.

S. Munari e Colaboradores (18) estudaram a permeação de misturas etanol-água através de membranas de politetrafluoretileno (PTFE) enxertadas com estireno e sulfonadas. Eles verificaram, por exemplo, que para uma composição da mistura etanol-água de 77% em volume de água, com um período de permeação de 30 minutos, a 25°C, o fator de separação obtido foi 5,4 e o fluxo de pervaporado de 0,95 l.m⁻².h⁻¹. Este resultado se refere a uma membrana contendo 25% de enxerto, em peso.

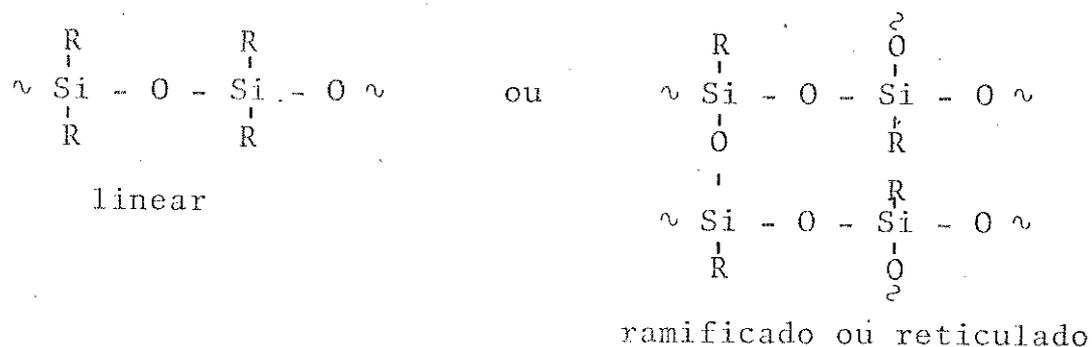
J. Neel e Colaboradores (12,13) analisaram a aplicação do processo de pervaporação para separar misturas azeotrópicas através de filmes de PTFE enxertados com N-vinil-pirrolidona. Eles observaram uma maior permeação de água com relação a etanol, cujo fator de separação foi 2,9 sendo o fluxo de pervaporado de 2,2 kg.m⁻².h⁻¹.

Recentemente, Hoover e Hwang (19) publicaram um trabalho sobre a permeabilidade de borracha de sílica em relação a misturas etanol-água usando a técnica de pervaporação. Um dos resultados obtidos no trabalho mostrou que para uma alimentação de etanol de 18% em massa, a temperatura de 26°C, a membrana foi permea

da preferencialmente por etanol, com fator de separação 4,9 e um fluxo de $1,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

1.5. Siliconas. Características Físicas, Preparação e Propriedades Químicas

As siliconas são definidas como polímeros formados de cadeias de átomos de silício e oxigênio, alternadamente, no qual os átomos de silício estão ligados a grupos orgânicos. Pode-se encontrar os seguintes tipos de estrutura dentro desta definição (20):



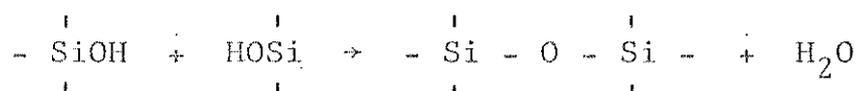
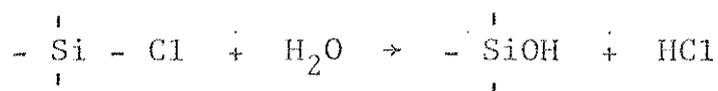
As siliconas são inertes e termicamente estáveis, podendo ser usadas numa escala de temperatura que vai de -50°C a 316°C . São resistentes à água e à maioria dos produtos químicos, ozona e luz solar, inclusive a radiação ultravioleta (21,22).

Entre as importantes propriedades que as siliconas possuem encontra-se a sua baixa tensão superficial, o que possibilita seu uso no controle de prevenção de espuma em reatores e como agente de desmoldagem. São em geral atóxicas e não reagem na presença de outros produtos químicos, permitindo sua utilização em produtos empregados em materiais de uso médico e em indústria de alimentos. Possuem ainda excelentes propriedades elétricas (21,22).

As siliconas de interesse comercial são convenientemente

classificadas em três grupos: fluidos, elastômeros e resinas (20).

Os fluidos de silicona (2,23) são produzidos por reação de hidrólise, em processo de batelada, no qual uma mistura predeterminada de cloroalquilsilanos é tratada com água sob agitação.

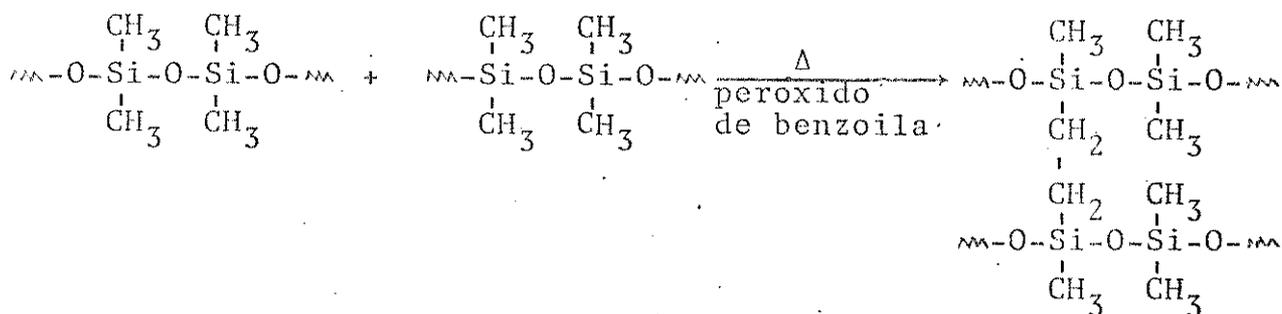


A estrutura da siloxana desejada é obtida usando-se silanos de diferentes funcionalidades.

Esses compostos são usados, por exemplo, como fluidos refrigerantes e dielétricos, em polidores e ceras e como agentes antiespumantes.

Os elastômeros de silicona são baseados em polímeros de alto peso molecular, que como os fluídos são mais comumente polidimetilsiloxanas. Elas podem ser preparadas de várias maneiras:

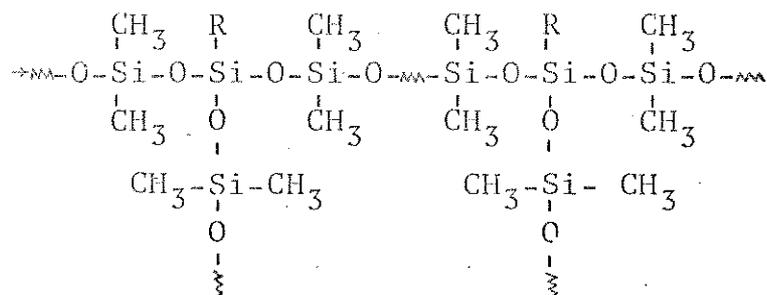
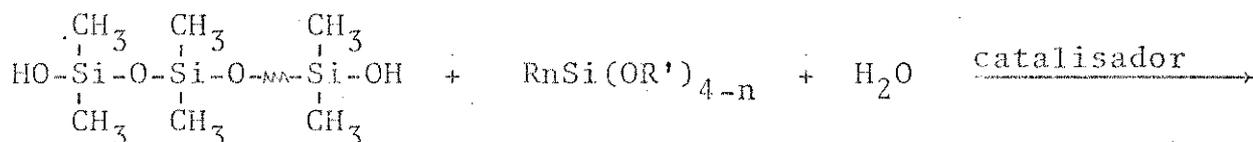
1. Por reticulação através de radicais livres, gerados por exemplo, por peróxido de benzoila; formam-se pontes etilênicas entre cadeias.



2. Por reticulação de grupos vinil ou alquil unidos ao silício, através da reação com grupos silidretos.



3. Por reticulação de cadeias poliméricas lineares ou levemente ramificadas contendo grupos finais reativos tais como silanois.



Estes materiais são excepcionais em flexibilidade em baixa temperatura. São usados como vedantes, material isolante de fios e cabos elétricos e tubos de gás e líquido quente.

Em contraste com os fluidos e elastômeros as resinas de sílica contém átomos de Si com um ou nenhum grupo orgânico substituinte. O alto grau de ligações cruzadas nos polímeros resultantes causa a formação de matrizes firmes, pouco elásticas quando as resinas são completamente curadas.

Elas são usualmente obtidas por hidrólise do clorosilano desejado na presença de um solvente tal como, acetato de butila, to-

lueno ou xileno.

As resinas de silicona são usadas principalmente como vernizes isolantes e como agentes de impregnação e encapsulação (2,23).

Os polímeros de silicona mais comuns são altamente permeáveis a vapores de água e outros gases (20). Kammermeyer (24) fez a primeira publicação importante sobre a permeabilidade de gases em borracha de silicona em 1957. Barrer e Colaboradores (25,26) estudaram a permeabilidade dos hidrocarbonetos C_4 e C_5 em borracha de silicona, medindo as solubilidades e velocidades de difusão desses vapores. Robb (27) verificou a possibilidade de separar oxigênio dissolvido em água usando membranas de silicona. As borrachas de silicona são atualmente utilizadas clinicamente como eficientes transportadores de oxigênio e gás carbônico (10).

1.6. Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar sistemas água-álcool-polímero para verificar a possibilidade de permeação de um dos componentes líquidos em membranas poliméricas. Com esta finalidade foram determinadas: i) por meio de medidas do índice de refração, as sorções de soluções etanol-água em polímeros hidrofílicos ou álcool-fílicos; ii) fluxos de etanol e água, medidos em situação de osmose, com o polímero que se mostrou mais apropriado; iii) efeitos de temperatura e concentração sobre os fluxos e as diferenças dos potenciais químicos do etanol e da água.

Os resultados forneceram informações básicas para a escolha de um polímero útil na construção de membranas para separação etanol-água.

2. EXPERIMENTAL E RESULTADOS

2.1. Materiais e Equipamentos

Materiais:

Álcool Etílico P.A.

- QEEL

- Sicalab

- Merck

Álcool Metílico P.A. - ACS Carlo Erba

Acetona P.A. - ACS Carlo Erba

D Glicose Anidra P.A. - ACS Mallinckrodt

Amido de Milho (Maizena)

Dextrana Reticulada (C-25 Sephadex) - Pharmacia

Celofane - 250 - 9.U (saco de diálise) - Sigma

Borracha de Silicona - Fabricada com resina Silastic

Equipamentos:

Refratômetro Abbé-Bausch Lomb

Densímetro PAAR-DMA 602

Balança Analítica METTLER - AR 54

2.2. Curva de Calibração. Índice de Refração x Concentração Etanol-Água

Inicialmente foi construída uma curva de calibração do índice de refração de soluções etanol-água em função da concentração, a 25°C, pois as determinações das composições das soluções etanol-água no início e no final das experiências seriam realizadas por

meio da leitura do índice de refração.

As soluções foram preparadas em concentrações de aproximadamente 10, 20, 30, 40 até 90% m/m. Media-se com uma pipeta os volumes de água calculados para cada concentração, colocando-os em frascos previamente pesados; estes foram fechados e novamente pesados. Em seguida adicionou-se com uma bureta os volumes de etanol correspondentes a cada concentração, pesando-se mais uma vez os frascos. As pesagens foram feitas em balança analítica METTLER - AR 54. As concentrações das soluções foram portanto determinadas como porcentagem em massa.

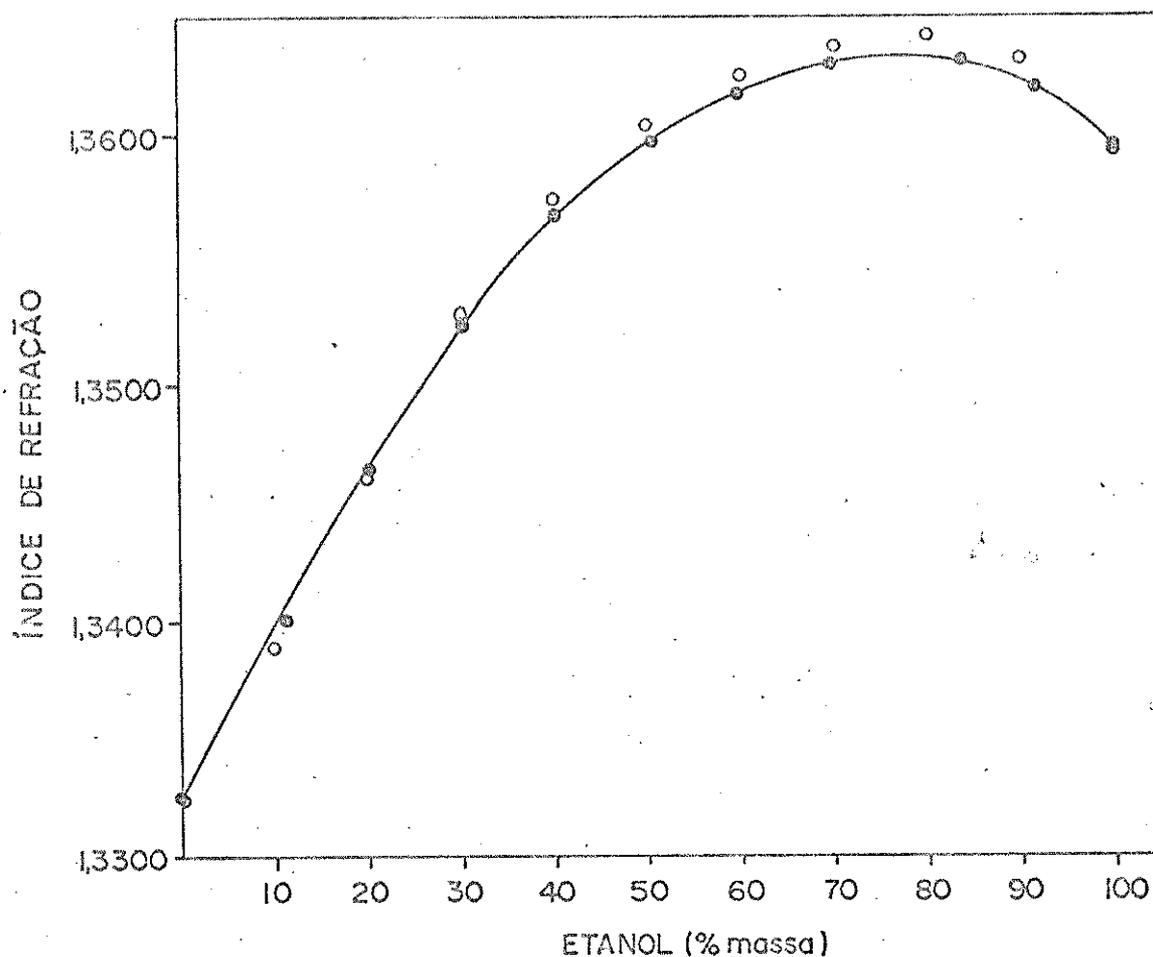
Em seguida foram lidos os índices de refração de cada concentração usando-se o refratômetro. O erro de leitura no refratômetro é $\pm 0,0001$.

As concentrações obtidas e os índices de refração encontrados para cada concentração deram origem aos valores que são apresentados na tabela 1 e a curva de calibração construída a partir destes valores encontra-se na figura 3.

TABELA 1. Índices de refração de soluções etanol-água em função da concentração, a 25°C.

Concentração (%massa)	Índice de Refração
0	1,3326
11,2	1,3402
20,3	1,3464
30,4	1,3523
40,1	1,3565
50,5	1,3596
59,9	1,3616
69,7	1,3629
83,7	1,3631
91,6	1,3619
100	1,3595

Figura 3. Curva de calibração do índice de refração de soluções etanol-água em função da concentração a 25°C: (●) experimental e (○) literatura (28)



2.3. Ensaio Preliminares de Sorção

As experiências iniciais de sorção em polímeros foram realizadas com amido de milho (Maizeña) e dextrana reticulada (Sephadex).

- Amido de Milho

O amido de milho contém frações solúveis em água, de maneira que as experiências foram realizadas com o auxílio de sacos de diálise (sacos de celofane). Foram preparadas soluções de etanol-

-água nas concentrações de 0, 3,4, 7,5, 21,4, 26,9, 45,0, e 100% v/v medindo-se em provetas os volumes de etanol e água necessários para cada concentração e misturando-os em frasco tampado.

Antes de realizar as experiências cada saco de diálise foi colocado dentro de um erlenmeyer com solução água-álcool e assim permaneceu durante aproximadamente duas horas, um para cada concentração.

Foram pesadas várias amostras de amido, de 5 g cada, e introduzidas nos sacos de diálise. Estes foram fechados amarrando-se as extremidades com fio dental.

Os sacos de diálise com o amido foram colocados dentro de erlenmeyers contendo 100 ml de solução etanol-água cada, nas concentrações já citadas.

As soluções foram deixadas equilibrar com o amido durante 24 horas e após esse período foram colhidas amostras de todas as soluções utilizadas. As concentrações de etanol antes e depois de postas para equilibrar com o amido foram comparadas medindo-se os índices de refração das mesmas. Experimentos semelhantes foram realizados à temperatura de 60°C durante 24 horas. Então novas amostras foram colhidas das soluções e lidos seus índices de refração a 35°C. Os resultados das leituras dos índices de refração das experiências realizadas à temperatura ambiente (~27°C) e a 60°C encontram-se na tabela 2.

Os resultados obtidos apresentados na tabela 2 mostraram que a exposição de soluções etanol-água a amido não provoca variações de concentração significativas.

TABELA 2. Índices de refração a 35°C das soluções etanol-água submetidas à sorção em amido de milho, a diferentes temperaturas

Concentração (%V/V)	Índice de Refração			
	Inicial		Final	
	-27°C	60°C	-27°C	60°C
0	1,3313	1,3313	1,3313	1,3314
3,4	1,3331	1,3331	1,3329	1,3331
7,5	1,3355	1,3355	1,3350	1,3356
21,4	1,3431	1,3431	1,3430	1,3426
26,9	1,3456	1,3456	1,3455	1,3455
45,0	1,3538	1,3538	1,3539	1,3535
100	1,3554	1,3554	1,3553	1,3553

- Dextrana reticulada (Sephadex)

O Sephadex é um polímero reticulado e portanto insolúvel, de modo que o mesmo pôde ser colocado diretamente dentro das soluções. Desta forma, 2 ml das soluções etanol-água nas concentrações 0, 3,4, 6,9, 21,2, 25,6, 44,4 e 100%V/V foram expostas em exposição a 0,5 g de Sephadex a 60°C por 24 horas, dentro de tubos de ensaio. Após esse período, não foi possível recolher amostras para leitura dos índices de refração de quase todas as concentrações porque as soluções foram totalmente sorvidas pelos polímeros e, mesmo após serem centrifugadas, as quantidades separadas não podiam ser usadas para as medidas, pois voltavam imediatamente a encharcar o polímero. Foram usadas então as mesmas amostras, porém em alíquotas de solução de 4 ml, estas foram submetidas à sorção por mais 12 horas, à mesma

temperatura. A mesma experiência foi repetida trocando-se apenas a temperatura, de maneira que as soluções foram submetidas à sorção por mais 24 horas em geladeira (-4°C). A leitura dos índices de refração destas experiências foi feita a 35°C . O mesmo conjunto de tubos de ensaio permaneceu por mais 24 horas à temperatura ambiente (-27°C), e em seguida foram lidos os índices de refração de suas soluções, a 25°C . Os resultados encontrados para as três temperaturas analisadas estão apresentados na tabela 3.

TABELA 3. Índices de refração das soluções etanol-água submetidas à sorção em Sephadex, a diferentes temperaturas

Concentração (%V/V)	Índice de Refração					
	Inicial			Final		
	60°C^*	-4°C^*	-27°C^{**}	60°C^*	-4°C^*	-27°C^{**}
Temperatura						
0	1,3313	1,3313	1,3325	1,3313	1,3313	1,3325
3,4	1,3331	1,3331	1,3344	1,3333	1,3333	1,3346
6,9	1,3350	1,3350	1,3364	1,3349	1,3354	1,3368
21,2	1,3429	1,3429	1,3447	1,3431	1,3431	1,3449
25,6	1,3450	1,3450	1,3471	1,3449	1,3454	1,3473
44,4	1,3536	1,3536	1,3559	1,3539	1,3543	1,3564
100	1,3554	1,3554	1,3595	1,3561	1,3556	1,3596

* n_D^{35} e ** n_D^{25}

Comparando-se os resultados de cada leitura suspeitou-se que poderia estar havendo uma maior variação entre a concentração final e inicial em 44,4%V/V de etanol. Para verificar este fato, foram realizadas experiências com concentrações bem próximas a esta e em outras, como 25,2, 46,3, 70,7 e 89,1%V/V de etanol.

As experiências foram realizadas à temperatura ambiente.

(-27°C) e em geladeira (-4°C) e após 24 horas foram lidos os índices de refração e também as densidades das soluções, devido os índices de refração das soluções 70,7, 89,1 serem praticamente iguais. Os resultados obtidos para as medidas dos índices de refração e densidades encontram-se na tabela 4. O erro de leitura no densímetro é $\pm 0,00001 \text{ g-cm}^{-3}$.

TABELA 4. Índices de refração e densidades a 25°C das soluções etanol-água submetidas à sorção em Sephadex, a diferentes temperaturas

Concentração (%V/V)	Índice de Refração				Densidade (g.ml ⁻¹)	
	Inicial		Final		Inicial	Final
Temperatura	-27°C	-4°C	-27°C	-4°C	-27°C	
25,2	1,3469	1,3469	1,3468	1,3469	-	-
46,3	1,3566	1,3566	1,3570	1,3568	0,93446	0,93102
70,7	1,3626	1,3626	1,3626	1,3628	0,87060	0,86833
89,1	1,3627	1,3627	1,3626	1,3627	0,81779	0,81723

Através dos valores dos índices de refração e densidades iniciais e finais apresentados na tabela 4, avaliou-se as variações de concentrações, utilizando-se as curvas de calibração do índice de refração e densidade; a curva de calibração da densidade foi obtida da referência (29), e detectou-se uma variação entre as concentrações de no máximo 3%. As experiências com este polímero não tiveram continuidade, pois as variações de concentração observadas também não foram significativas.

2.4. Pervaporação em Borracha de Silicona

- Etanol-água

Experiências preliminares de pervaporação com silicona foram realizadas com tubos de borracha de silicona de 0,15 cm de diâmetro interno, 0,26 cm de diâmetro externo, 0,055 cm de espessura e aproximadamente 177 cm de comprimento. Os tubos eram bem lavados e secos por exposição à pressão reduzida, durante duas horas.

Aproximadamente 3 ml de solução etanol-água em várias concentrações foram introduzidas em diferentes tubos de silicona por meio de uma bomba peristáltica. As extremidades dos tubos foram vedadas com pequenos pedaços de vidro e estes presos em um suporte universal que se encontrava sobre uma bancada do laboratório, expostos à atmosfera do mesmo. Permaneceram assim durante 24 horas e em seguida as soluções restantes nos tubos foram colhidas para as medidas dos índices de refração. Os resultados encontram-se na tabela 5.

TABELA 5. Índices de refração a 25°C das soluções etanol-água submetidas à pervaporação em borracha de silicona, à temperatura ambiente (~27°C)

Índice de Refração		Concentração de etanol (%V/V)	
Inicial	Final	Inicial	Final
1,3345	1,3329	3,6	0,6
1,3367	1,3331	7,3	1,0
1,3449	1,3334	21,5	1,5
1,3469	1,3335	25,2	1,7
1,3560	1,3344	44,6	3,3
1,3595	-	*100	-

* Não foi possível realizar a leitura do índice de refração para o álcool etílico absoluto após a pervaporação porque todo o conteúdo do tubo de silicona foi pervaporado.

Os resultados apresentados na tabela 5 indicaram que a pervaporação em borracha de silicona permite uma eliminação de etanol muito superior à da água. A partir de então passamos a estudar a permeabilidade de etanol-água especificamente em borracha de silicona.

- Acetona-água

Foi também estudado o comportamento da silicona em relação a outras misturas aquosas. Realizou-se portanto, o mesmo tipo de experiência utilizada para soluções etanol-água, com misturas acetona-água nas concentrações 0, 3,4, 8,0, 13,0, 30,2, 49,5 e 97,5%V/V. Os resultados da leitura dos índices de refração encontram-se na tabela 6.

TABELA 6. Índices de refração a 25°C das soluções acetona-água submetidas a pervaporação em borracha de silicona, à temperatura ambiente (~27°C)

Concentração (%V/V)	Índice de Refração	
	Inicial	Final
0	1,3326	1,3326
3,4	1,3354	1,3326
8,0	1,3383	1,3329
13,0	1,3411	1,3329
30,2	1,3499	1,3330
49,5	1,3589	1,3331
97,5*	1,3582	-

* A leitura do índice de refração da acetona 97,5%V/V não foi realizada porque não restou líquido no tubo de silicona após pervaporação.

Os resultados mostram que a acetona também permeia preferen

cialmente a silicona em relação à água.

- Metanol-água

Foi realizada ainda outra experiência de pervaporação em borracha de silicona, com soluções metanol-água. O mesmo sistema das experiências de pervaporação anteriores foi usado. Os resultados das leituras de índice de refração para as diversas concentrações utilizadas estão apresentados na tabela 7.

TABELA 7. Índices de refração a 25°C das soluções metanol-água submetidas à pervaporação em borracha de silicona, à temperatura ambiente (~27°C)

Concentração (%V/V)	Índice de Refração	
	Inicial	Final
0	1,3323	1,3323
1,9	1,3329	1,3323
5,0	1,3338	1,3323
8,3	1,3346	1,3323
16,1	1,3364	1,3326
41,2	1,3406	1,3337
100*	1,3277	-

* O índice de refração após pervaporação não foi medido para álcool metílico absoluto porque o mesmo foi totalmente pervaporado.

Foi verificado, portanto, que a silicona é permeada preferencialmente também por metanol com relação à água, como nos casos de misturas etanol-água e acetona-água.

2.5. Sistema Osmótico. Solução Etanol-Água contra Água.

2.5.1 Medida de volume x tempo

Tendo verificado, através dos experimentos de pervaporação, que a permeação de silicona por álcool é mais acentuada do que por água, foi decidido investigar o comportamento da silicona como meio osmótico para soluções álcool-água. Inicialmente foi montado um sistema provisório onde foram realizadas duas experiências à temperatura ambiente. Foi usado um frasco largo servindo como recipiente da solução etanol-água e um pedaço de borracha de silicona, idêntica à utilizada nos experimentos preliminares de pervaporação, contendo água no seu interior, foi colocado dentro do mesmo. O tubo de borracha de silicona encontrava-se ligado a uma pipeta graduada acoplada ao frasco de vidro, de maneira que uma das extremidades do tubo ficava ligada à ponta da pipeta, enquanto a outra extremidade permanecia fechada. A figura 4 mostra o sistema montado. A medida do volume de álcool que permeava a borracha de silicona foi avaliada pela diferença de altura do líquido na pipeta em função do tempo, sendo a altura inicial do líquido anotada no tempo zero. Foram realizadas experiências com álcool etílico absoluto e solução etanol-água 10%V/V.

Foi observado nas experiências realizadas que o desnível inicial entre a água na pipeta e a solução ou etanol puro no frasco aumentava com o tempo no sentido oposto ao do fluxo, devido à diferença de pressão hidrostática entre os dois líquidos.

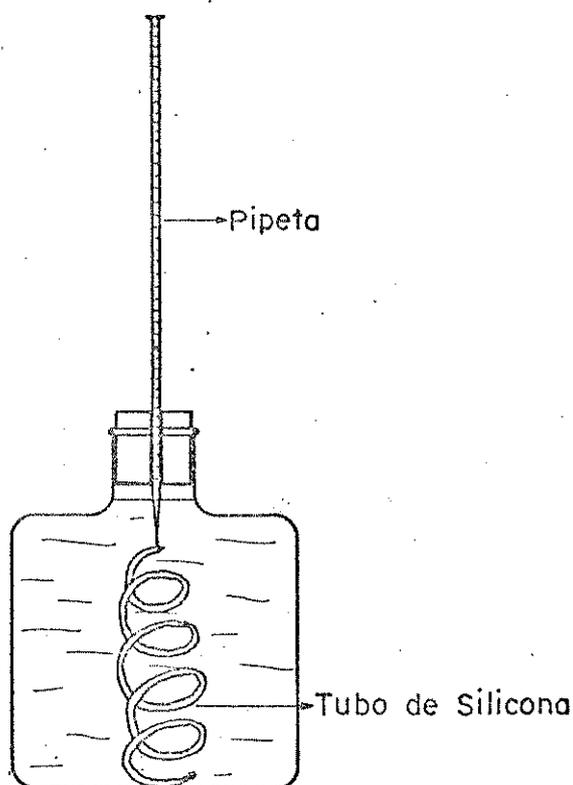
A equação 9 citada na introdução nos dá a relação entre fluxo e diferenças de pressão hidrostática e pressão osmótica.

Analisando-se a equação com relação a água, tem-se que a diferença de pressão osmótica entre a água e a solução de etanol é menor que zero ($\pi_{\text{solução}} > \pi_{\text{água}}$), isto indica que $(\sigma \Delta \pi)$ tem o

mesmo sinal que ΔP , e deveria se observar portanto um fluxo positivo da água para a solução de etanol. Analisando-se a mesma equação com relação ao etanol, tem-se que a diferença de pressão osmótica entre a água e a solução de etanol é maior que zero ($\pi_{\text{água}} > \pi_{\text{solução}}$), logo $(-\sigma\Delta\pi)$ tem sinal oposto a ΔP e pode provocar fluxo $J_{\text{água} \rightarrow \text{solução}}$ negativo, ou seja, transferência de massa da solução para a água.

De acordo com o que foi observado durante as experiências, o aumento do nível de líquido na pipeta indica que há realmente uma transferência seletiva de etanol através da borracha de sílica.

Figura 4. Sistema provisório montado para experiências de osmose com solução etanol-água 10%V/V e álcool etílico absoluto contra água, à temperatura ambiente ($\sim 27^{\circ}\text{C}$)



Os resultados das experiências estão apresentados na tabela 8 para álcool etílico absoluto e na tabela 9 para solução etanol-água 10%V/V.

TABELA 8. Variação de volume em função do tempo para osmose de álcool etílico absoluto contra água, à temperatura ambiente (-27°C).

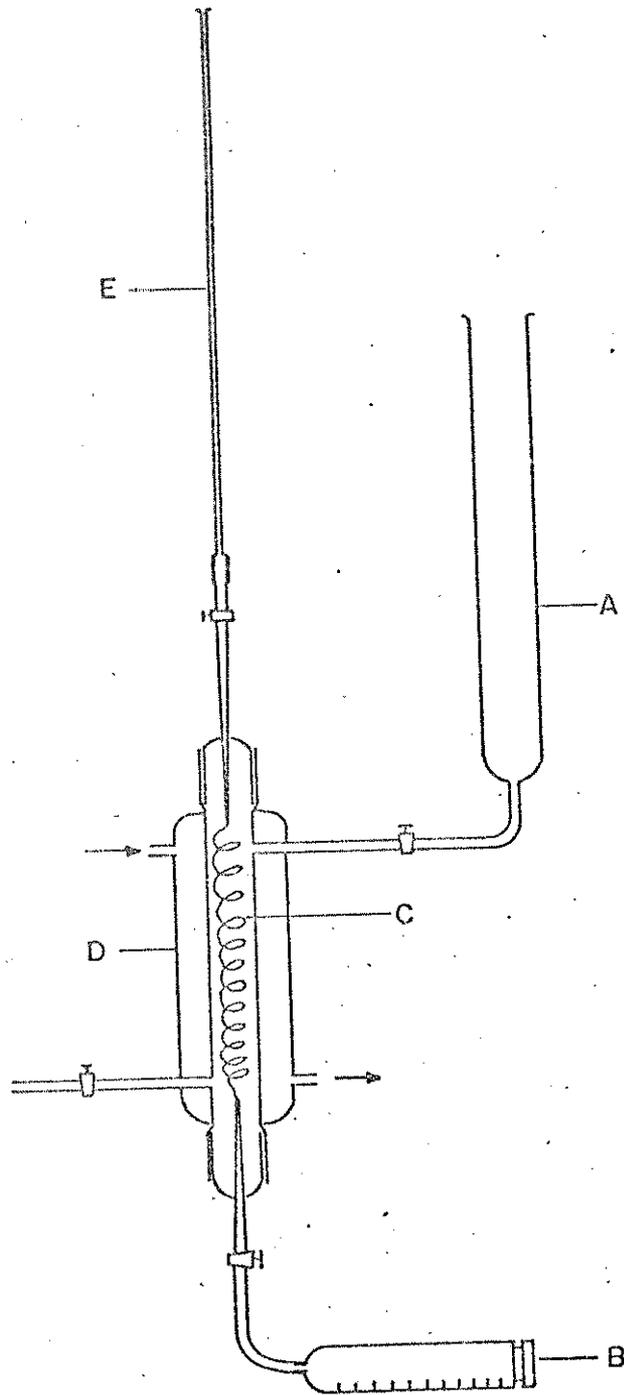
Volume (ml)	Tempo (horas)
0,4	1,00
1,4	16,50
1,5	18,08
1,7	40,50

TABELA 9. Variação de volume em função do tempo para osmose de solução etanol-água 10%V/V contra água, à temperatura ambiente (-27°C).

Volume (ml)	Tempo (horas)
0,01	0,83
0,04	1,83
0,07	16,00
0,25	22,92
0,26	25,92

Com o objetivo de avaliar a permeabilidade de silico na ao etanol em função da concentração e temperatura, foi construído um sistema para a realização de experiências, em sistema osmótico, melhor controladas. A figura 5 apresenta o sistema construído para estas experiências.

Figura 5. Sistema Osmótico. A: Entrada da solução etanol-água; B: Seringa para entrada da água; C: tubo de silicona; D: camisa onde circular água termostatzada; E: pipeta graduada (de 1 ml)



O sistema era operado da seguinte maneira: A solução etanol-água era introduzida no tubo de vidro interno, onde se encontrava a borracha de silicona, pela entrada lateral. Em volta deste tinha-se uma camisa para circular água a uma determinada temperatura, proveniente de um banho termostático de onde a água era bombeada. O líquido na borracha de silicona, no caso água destilada, era introduzido por meio de uma seringa pela parte inferior do aparelho. Após preenchidos os volumes dos tubos, media-se o volume inicial de água na pipeta conectada ao tubo de silicona e começava-se a marcar o tempo.

A transferência de etanol entre os dois meios aquosos através da silicona era então estudada medindo-se a variação de volume na pipeta em função do tempo.

Foram realizadas experiências em sistema osmótico para soluções etanol-água contra água para diferentes concentrações, variando aproximadamente entre 9,0 e 70,0 %V/V nas temperaturas de $(25,0^{\circ}\text{C}$ e $60,0^{\circ}\text{C}) \pm 0,3$, sendo todas elas feitas em duplicata.

O volume de água destilada dentro da borracha de silicona era de aproximadamente 3,5 ml e o volume de solução no tubo de vidro era de aproximadamente 140 ml. As especificações e dimensões do tubo de silicona foram as mesmas já citadas anteriormente para as experiências de pervaporação.

Foi utilizado um único tubo de silicona para todas as experiências nas diversas concentrações e temperaturas, sendo o mesmo lavado várias vezes com água destilada antes de cada experimento. O compartimento onde ficava a solução etanol-água era ainda lavado com a solução que seria usada na experiência.

Os resultados das medidas da variação de volume em função do tempo para todas as concentrações nas temperaturas de $25,0^{\circ}$ e $60,0^{\circ}\text{C}$ encontram-se na tabela 10.

No início de cada experimento uma amostra de água e da solução que seriam utilizadas no sistema osmótico eram colocadas em tubos de ensaios para serem lidos seus índices de refração. Com a mesma finalidade no final das experiências eram colhidas amostras da solução, que se encontrava no compartimento de vidro interno, pela saída lateral do mesmo e do líquido, que se encontrava dentro do tubo de sílica, pela parte inferior do sistema. A leitura do índice de refração era feita com o objetivo de analisar a variação na composição inicial dos líquidos devido à permeação seletiva de etanol através da borracha de sílica. Os resultados dos índices de refração, a 25°C para todas as concentrações nas duas temperaturas analisadas estão apresentadas na tabela 11. Devido às características do aparelho, a composição do líquido no interior do tubo de sílica é um valor médio entre os de soluções contidas em regiões diferentes e provavelmente, de composição diferente.

A figura 6 representa em gráfico os valores dos volumes em função do tempo para as medidas realizadas em sistema osmótico para soluções etanol-água contra água, a $25,0^{\circ}\text{C}$. E a figura 7 representa o gráfico das mesmas medidas realizadas a $60,0^{\circ}\text{C}$.

TABELA 10. Variação de volume em função do tempo, para experiências realizadas em sistema osmótico, de etanol-água contra água.

Tabela 10a. Concentração etanol-água - 8,7%V/V
Temperatura - 25,0°C

* Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	-	14,06
0,02	28,19	30,13
0,03	-	51,14
0,04	70,26	69,80
0,05	90,13	90,07
0,06	-	109,19
0,07	135,42	134,90
0,10	206,28	219,70
0,11	-	242,27
0,12	266,92	266,91
0,13	-	307,71
0,14	-	344,08
0,15	366,56	373,41
0,17	455,54	-
0,19	509,53	-
0,20	571,43	-

* A menor divisão da escala da pipeta usada para as medidas de volume foi de 0,01 ml \approx 0,2 cm.

Tabela 10b. Concentração etanol-água - 17,4%V/V
 Temperatura - 25,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	18,36	14,57
0,02	28,49	26,65
0,03	41,99	40,52
0,04	54,27	51,82
0,05	67,84	63,97
0,06	-	74,78
0,07	-	87,12
0,08	107,25	99,04
0,10	134,26	112,98
0,11	147,02	120,78
0,12	155,05	-
0,13	163,99	-
0,14	174,82	-
0,15	185,06	-
0,16	197,49	-
0,17	210,04	-
0,18	223,47	-

Tabela 10c. Concentração etanol-água - 23,4 %V/V
 Temperatura - 25,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	5,98	-
0,02	-	14,60
0,03	21,05	22,49
0,04	-	30,99
0,05	37,94	38,99
0,06	-	46,10
0,07	-	53,99

0,08	-	61,56
0,09	-	69,13
0,10	83,08	78,48
0,11	-	85,80
0,12	101,97	92,92
0,13	-	101,05
0,14	-	110,40
0,15	130,69	118,89
0,17	147,10	-

Tabela 10d. Concentração etanol-água - 33,0%V/V

Temperatura - 25,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	4,34	4,99
0,03	-	16,79
0,04	17,69	22,93
0,05	23,85	27,84
0,06	29,62	34,17
0,07	35,09	39,39
0,08	40,52	45,43
0,09	-	50,89
0,10	51,07	56,66
0,11	56,78	-
0,12	61,12	67,77
0,13	67,79	-
0,14	73,87	80,06
0,15	78,62	85,85

Tabela 10e. Concentração etanol-água - 47,4 %V/V
 Temperatura - 25,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,02	8,69	6,51
0,05	20,32	18,10
0,07	28,90	27,48
0,10	40,74	42,98
0,12	49,76	53,56
0,14	59,23	62,47
0,15	63,57	66,65
0,18	77,16	80,38
0,20	85,43	88,93
0,25	108,89	113,03
0,28	124,01	126,91
0,30	133,19	135,62

Tabela 10f. Concentração etanol-água - 69,3 %V/V
 Temperatura - 25,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,03	8,65	-
0,04	-	12,51
0,05	14,71	15,66
0,08	24,73	25,38
0,10	31,26	31,73
0,13	44,04	41,32
0,15	51,98	48,32
0,18	63,83	58,08
0,20	70,38	64,80
0,22	78,11	71,61
0,23	81,62	75,46
0,25	88,79	82,32
0,28	100,37	92,76
0,30	107,86	99,99

Tabela 10g. Concentração etanol-água - 9,0 %V/V
 Temperatura - 60,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	11,25	12,44
0,02	17,56	18,82
0,03	24,19	25,15
0,04	32,11	31,93
0,05	-	40,88
0,06	45,99	46,36
0,07	51,84	51,50
0,08	59,20	58,17
0,09	70,09	65,78
0,10	78,88	72,96
0,11	87,88	79,99

Tabela 10h. Concentração etanol-água - 16,5 %V/V
 Temperatura- 60,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	3,83	3,74
0,02	7,21	7,98
0,03	11,73	12,13
0,04	15,77	16,34
0,05	18,36	19,96
0,06	22,18	23,92
0,07	25,60	27,51
0,08	29,58	31,23
0,09	33,64	35,54
0,10	36,85	38,67
0,11	40,55	43,04
0,12	44,21	46,85

Tabela 10i. Concentração etanol-água - 23,5 %V/V
 Temperatura - 60,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	1,95	2,30
0,02	4,69	5,35
0,03	8,23	8,94
0,04	11,03	11,59
0,05	13,85	14,30
0,06	16,80	16,67
0,07	19,55	18,80
0,08	22,21	21,55
0,09	25,35	23,81
0,10	28,14	26,79
0,11	30,52	29,62
0,12	33,22	32,30
0,13	36,48	34,63
0,14	39,96	38,09
0,15	42,74	41,33

Tabela 10j. Concentração etanol-água - 32,7 %V/V
 Temperatura - 60,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	1,13	1,28
0,02	2,45	2,61
0,03	3,69	4,16
0,04	5,22	5,80
0,05	6,74	7,59
0,06	8,46	9,69
0,07	10,53	11,89
0,08	13,48	14,12
0,09	15,82	16,32

0,10	18,74	18,85
0,11	21,27	21,42
0,12	23,74	24,08
0,13	26,19	26,74
0,14	28,52	29,70
0,15	31,19	33,04

Tabela 101. Concentração etanol-água - 47,4 %V/V
Temperatura - 60,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	0,93	0,99
0,02	2,18	2,45
0,03	3,54	3,97
0,04	4,68	5,58
0,05	5,90	6,93
0,06	7,30	8,34
0,07	8,52	9,75
0,08	10,32	11,44
0,09	11,40	12,99
0,10	12,72	14,50
0,11	-	15,92
0,12	15,46	17,61
0,13	16,80	19,02
0,14	18,09	20,63
0,15	19,47	22,20

Tabela 10m. Concentração etanol-água - 69,3 %V/V
Temperatura - 60,0°C

Volume (ml)	Tempo (minutos)	
0,01	0,53	0,70
0,02	1,15	1,42

0,03	2,03	2,36
0,04	2,65	3,39
0,05	3,40	4,42
0,06	4,49	5,62
0,07	5,50	6,86
0,08	6,51	8,03
0,09	7,38	9,30
0,10	8,40	10,36
0,11	9,32	11,60
0,12	10,44	12,67
0,13	11,44	13,84
0,14	12,34	15,13
0,15	13,38	16,00

TABELA 11. Índices de refração a 25^oC das soluções para as experiências realizadas em sistema osmótico, para etanol-água contra água.

Tabela 11a. Concentração etanol-água - 8,7 %V/V
 Temperatura - 25,0^oC

Índice de Refração		Concentração (%V/V)	
Inicial	Final	Inicial	Final
1,3326	1,3326	0	3,8
1,3376	1,3376	1,3374	1,3374
		8,7	8,3

Tabela 11b. Concentração etanol-água - 17,4 %V/V

Temperatura - 25,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	1,3346	1,3339	0	3,2
1,3424	1,3424	1,3421	1,3420	17,4	16,6

Tabela 11c. Concentração etanol-água - 23,4 %V/V

Temperatura - 25,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3325	-	1,3346	0	3,8
1,3459	1,3459	1,3457	1,3459	23,4	23,2

Tabela 11d. Concentração etanol-água - 33,0 %V/V

Temperatura - 25,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	1,3343	1,3346	0	3,5
1,3511	1,3511	1,3511	1,3511	33,0	33,0

Tabela 11e. Concentração etanol-água - 47,3 %V/V

Temperatura - 25,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	-	-	0	-
1,3569	1,3569	1,3566	1,3566	47,3	46,3

Tabela 11f. Concentração etanol-água - 69,3 %V/V

Temperatura - 25,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	-	1,3350	0	4,4
1,3624	1,3624	1,3623	1,3624	69,3	69,1

Tabela 11g. Concentração etanol-água - 9,0 %V/V

Temperatura - 60,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	1,3341	1,3341	0	2,9
1,3377	1,3377	1,3377	1,3377	9,0	9,0

Tabela 11h. Concentração etanol-água - 16,5 %V/V

Temperatura - 60,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3325	1,3326	1,3350	1,3344	0	3,9
1,3420	1,3420	1,3419	1,3419	16,5	16,4

Tabela 11i. Concentração etanol-água - 23,5 %V/V

Temperatura - 60,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	1,3348	1,3349	0	4,3
1,3460	1,3460	1,3460	1,3460	23,5	23,5

Tabela 11j. Concentração etanol-água - 32,7 %V/V
 Temperatura - 60,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	1,3347	1,3346	0	3,9
1,3509	1,3509	1,3508	1,3508	32,7	32,5

Tabela 11l. Concentração etanol-água - 47,4 %V/V
 Temperatura - 60,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	1,3348	1,3348	0	4,2
1,3570	1,3570	1,3570	1,3570	47,4	47,4

Tabela 11m. Concentração etanol-água - 69,3 %V/V
 Temperatura - 60,0°C

Índice de Refração				Concentração (%V/V)	
Inicial		Final		Inicial	Final
1,3326	1,3326	1,3342	1,3346	0	3,5
1,3324	1,3624	1,3624	1,3624	69,3	69,3

As concentrações finais de etanol correspondem à média das concentrações de duas experiências.

Figura 6. Variação de volume em função do tempo para experiências realizadas em sistema osmótico, a $25,0^{\circ}\text{C}$.

Concentração das soluções: (○,●) 8,7%, (Δ , \blacktriangle) 17,4%, (\square , \blacksquare) 23,4%, (∇ , \blacktriangledown) 33,0%, (\circ , \bullet) 47,3% e (\boxplus , \boxminus) 69,3%V/V em etanol.

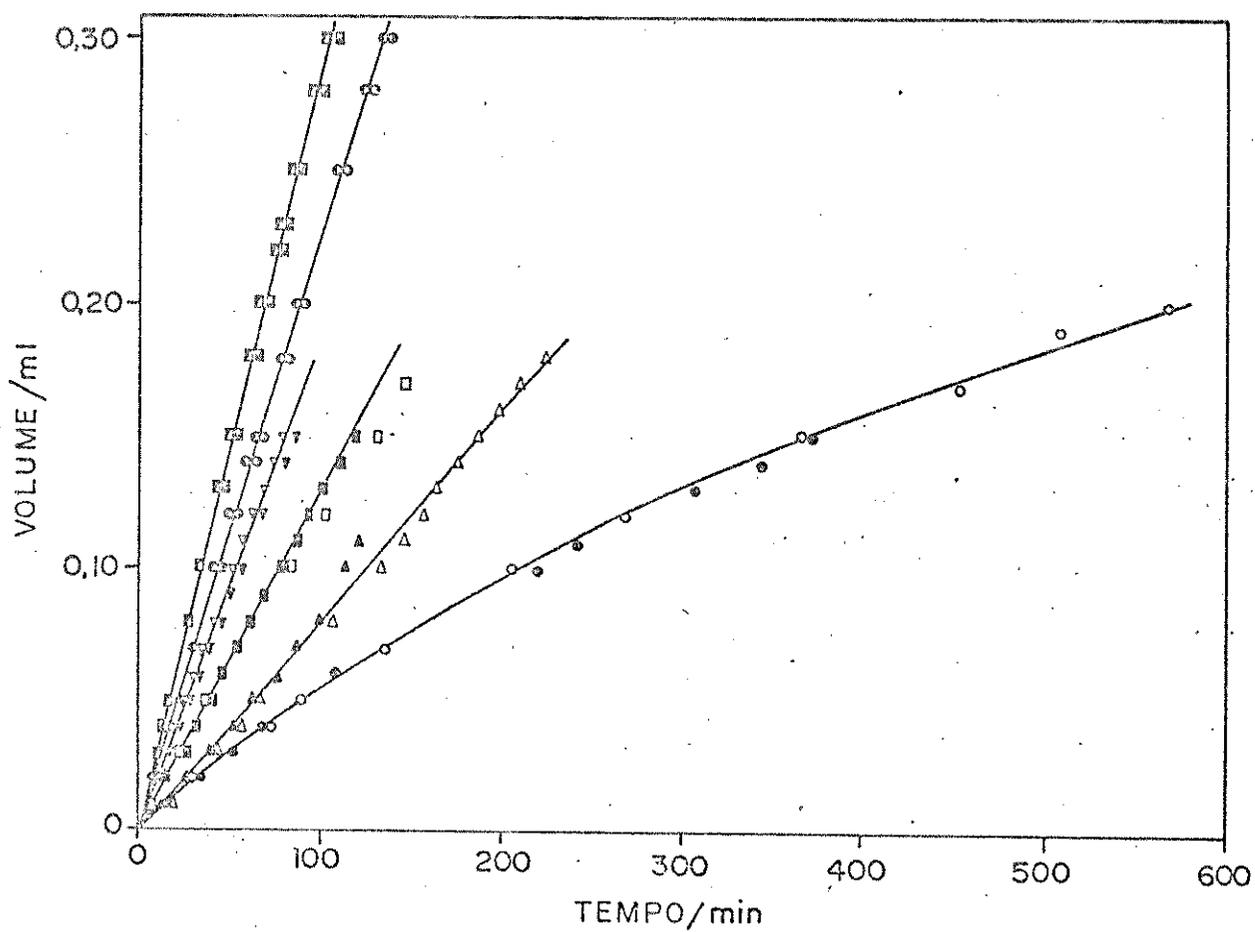
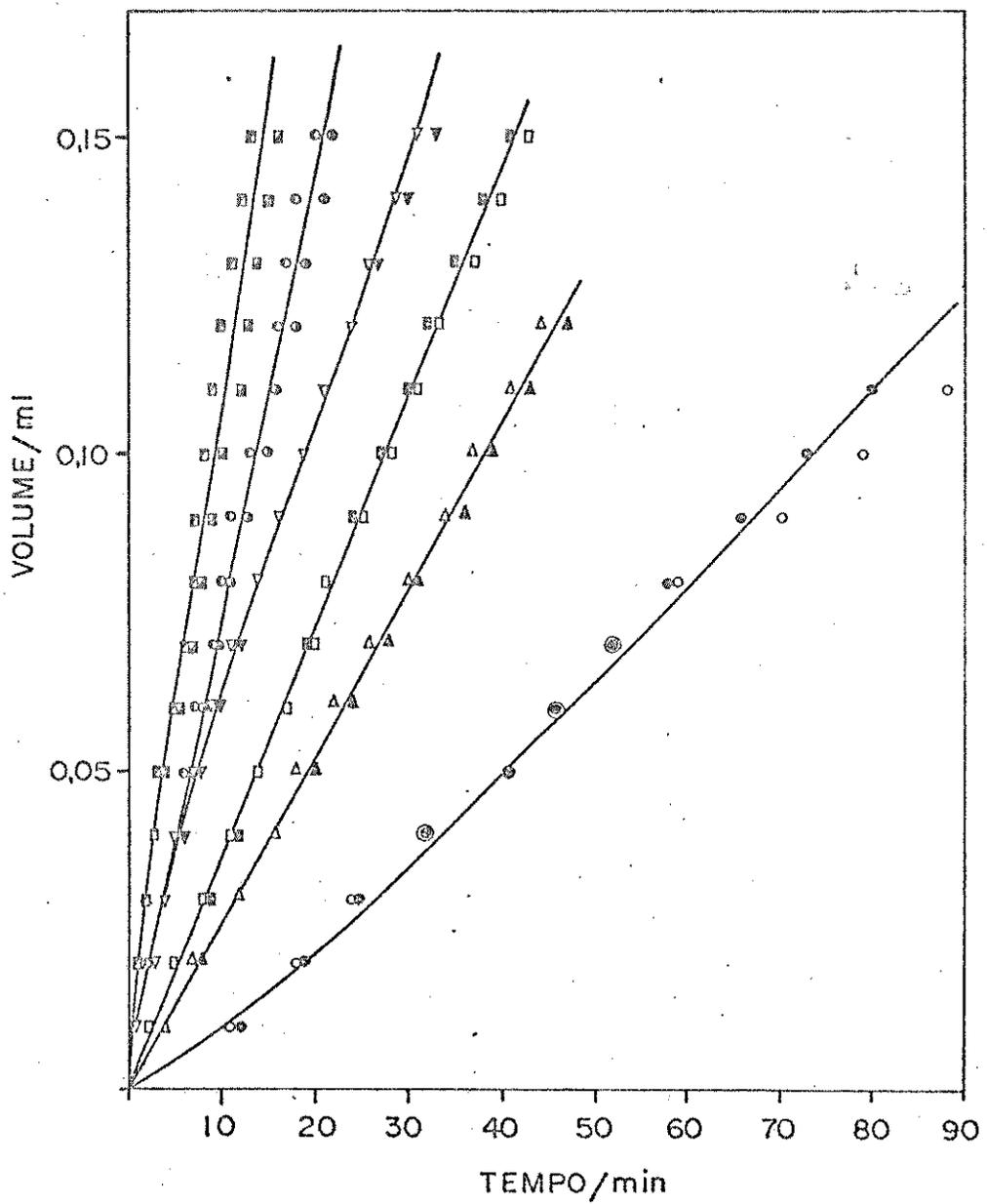


Figura 7. Variação de volume em função do tempo para experiências realizadas em sistema osmótico, a $60,0^{\circ}\text{C}$. Concentração das soluções: (O,●) 9,0%, (Δ , Δ) 16,5%, (\square , \blacksquare) 23,5%, (∇ , ∇) 32,7%, (\circ , \circ) 47,4% e (\boxtimes , \boxtimes) 69,3% V/V em etanol.



- Determinação do fluxo de etanol e cálculo da diferença de potencial químico de etanol entre solução de etanol e etanol puro

A partir dos resultados obtidos pelas medidas de volume em função do tempo foi possível determinar os fluxos de etanol (J) através da borracha de silicona correspondente a cada concentração para as temperaturas de 25,0 e 60,0°C usando-se a equação abaixo, tendo-se admitido que a silicona é impermeável à água.

$$J_{\text{etanol}} = \frac{\Delta V_{\text{etanol}}}{s \cdot t}$$

onde, ΔV = variação de volume, s = área e t = tempo. Os valores dos fluxos determinados correspondentes a média entre duas medidas encontram-se na tabela 12.

TABELA 12. Variação do fluxo de etanol através da silicona em função da concentração e temperatura

Temperatura	Concentração (%V/V)		Fluxo x 10 ⁸ (cm.seg ⁻¹)	
	25,0°C	60,0°C	25,0°C	60,0°C
	8,7	9,0	7,5	26,5
	17,4	16,5	17,0	52,5
	23,4	23,5	24,0	71,5
	33,0	32,7	36,5	93,5
	47,3	47,4	44,5	144,5
	69,3	69,3	58,0	205,5

O transporte de material através da borracha de silicona é devido a existir entre os dois meios aquosos separados pela membrana, uma diferença de potencial químico de etanol. A diferença

de potencial químico do etanol em solução e no estado padrão foi calculada para cada concentração, nas duas temperaturas experimentadas, utilizando-se a equação

$$(\mu - \mu^0)_{\text{etanol}} = RT \ln (x_{\text{etanol}} \cdot \gamma_{\text{etanol}})$$

onde, x é a fração molar do etanol e γ o coeficiente de atividade do etanol, obtido da literatura (30).

Os resultados calculados encontram-se listados na tabela 13.

TABELA 13. Diferença de potencial químico de etanol entre solução de etanol e etanol puro, em função da concentração e temperatura

Temperatura	Concentração (%V/V)		$(\mu - \mu^0)_{\text{etanol}} \times 10^{-3} (\text{Joule} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	25,0°C	60,0°C	25,0°C	60,0°C
	8,7	9,0	-5,6	-5,5
	17,4	16,5	-4,0	-4,0
	23,4	23,5	-3,2	-3,2
	33,0	32,7	-2,5	-2,7
	47,3	47,4	-1,9	-2,1
	69,3	69,3	-1,3	-1,5

A variação do fluxo de etanol com a diferença de potencial químico de etanol em solução e no estado padrão está representada no gráfico da figura 8 para 25,0°C e para 60,0°C na figura 9.

Figura 8. Variação do fluxo de etanol em função da diferença de potencial químico de etanol entre solução de etanol e etanol puro, a 25,0°C.

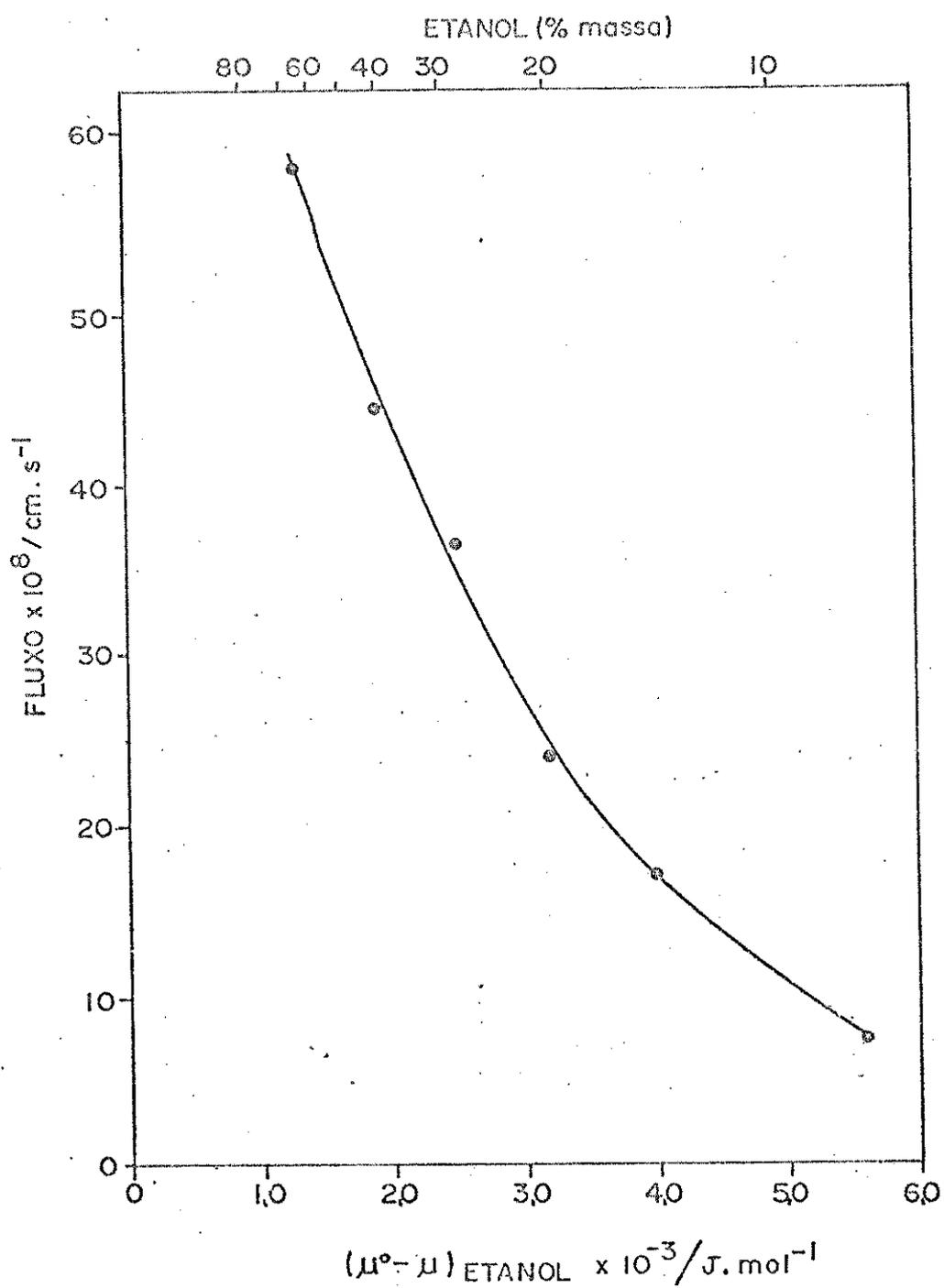
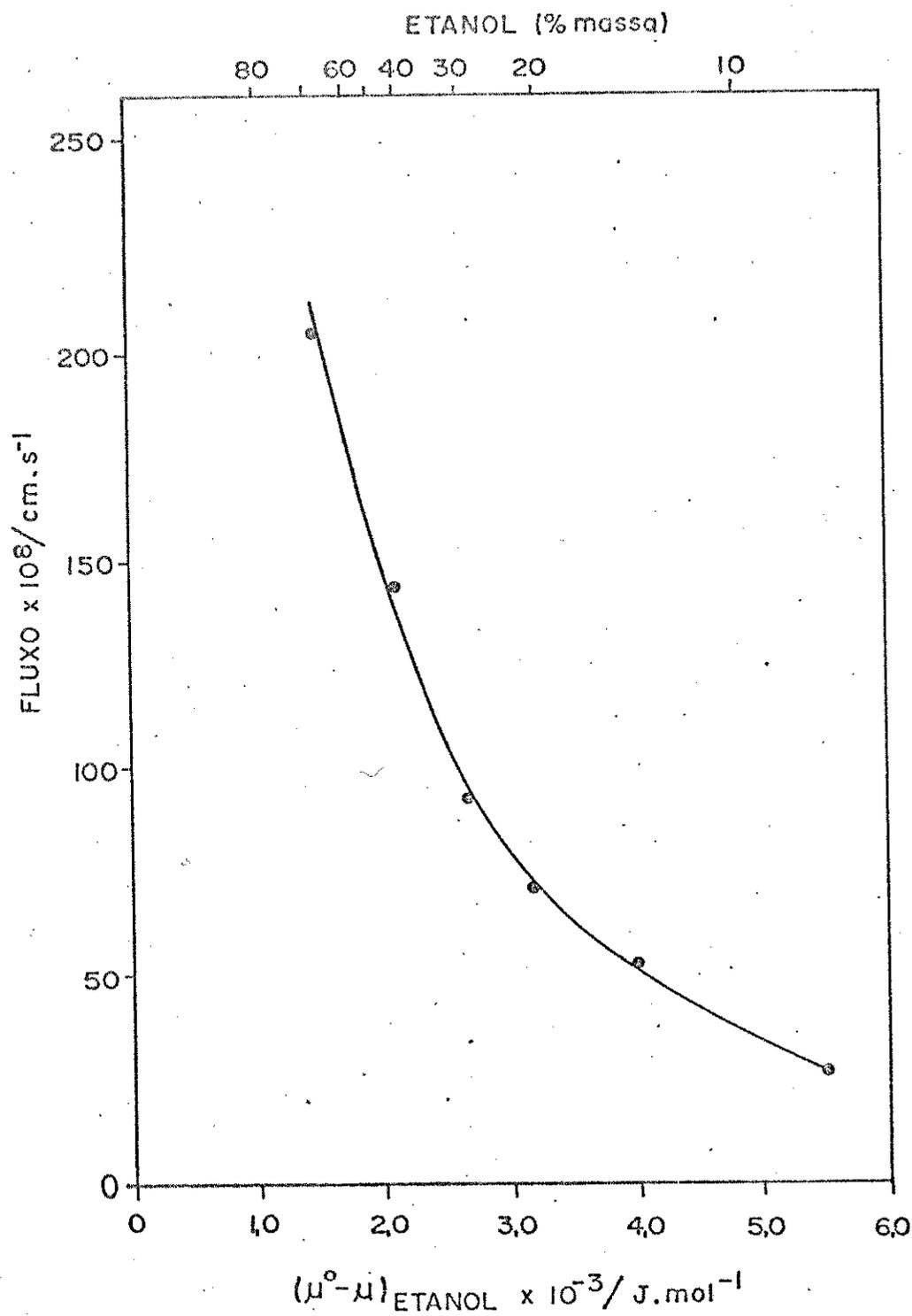


Figura 9. Variação do fluxo de etanol em função da diferença de potencial químico de etanol entre solução de etanol e etanol puro, a $60,0^{\circ}\text{C}$.

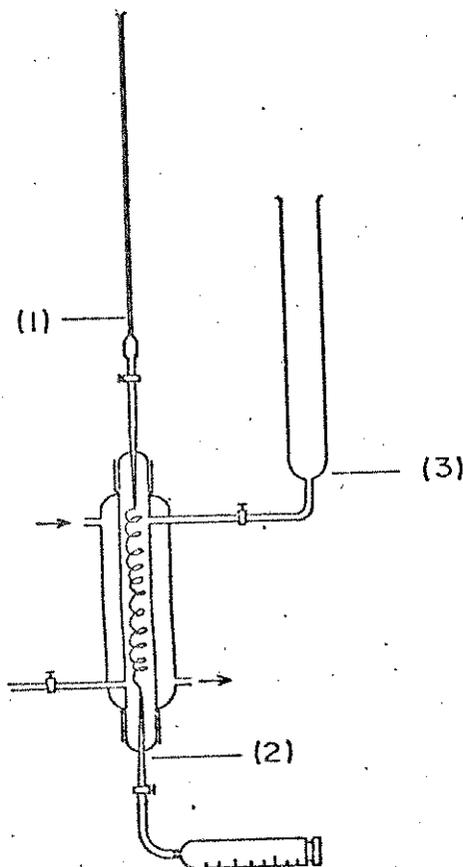


2.6. Estimativa dos Efeitos de Pressão Hidrostática no Interior do Sistema Osmótico

As experiências em sistema osmótico foram todas realizadas à pressão atmosférica, contudo procurou-se avaliar a contribuição da variação de pressão no sistema osmótico para verificar se não havia efeito sobre o potencial químico do etanol.

Para saber a variação de altura no sistema escolheu-se, conforme figura 10, um ponto qualquer que se encontrava na pressão atmosférica (ponto 1) e mediu-se a diferença entre ele e o ponto (2), o qual se encontrava no interior do sistema. Em seguida mediu-se a diferença de altura entre este ponto e a altura da solução no recipiente de entrada da mesma (ponto 3). Sabendo-se essas duas alturas medidas, calculou-se a diferença entre elas.

Figura 10. Diferença de altura de líquido no interior do sistema osmótico.



Conhecida a variação de altura de líquido no sistema foi possível calcular a variação de pressão no interior do mesmo, usando a equação usual

$$\Delta P = \rho \times g \times \Delta h$$

onde, ρ = densidade da água a 25°C, g = aceleração da gravidade e $\Delta h = 26 \times 10^{-2}$ m, variação de altura.

Desta forma, $\Delta P = 2.541$ Pa (0,0251 atm).

Este resultado foi utilizado para determinar a diferença entre o potencial químico do etanol em solução e no estado padrão, considerando-se a variação de pressão no sistema osmótico. Por exemplo, para osmose de etanol 8,7 %V/V contra água a 25,0°C, temos

$$\Delta\mu_{\text{etanol}} = RT a + \bar{V}\Delta P$$

onde, $RT a = -5,6 \times 10^3$ Joule.mol⁻¹, valor apresentado na tabela 13 e $\bar{V} = 53 \times 10^{-6}$ m³ mol⁻¹ (31), volume parcial molar de etanol na mistura etanol-água 8,7 %V/V.

$$\text{Então, } \Delta\mu_{\text{etanol}} = (-5,6 \times 10^3 + 0,00014 \times 10^3) \text{ Joule.mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu_{\text{etanol}} = -5,6 \times 10^3 \text{ Joule.mol}^{-1}$$

Verificou-se, portanto, que a variação de potencial químico devido a variação de pressão no interior do sistema é desprezível não afetando as correntes de líquido através da membrana.

2.7. Sistema Osmótico. Solução de Glicose 1 M Contra Água

2.7.1. Medida de volume x tempo

Com o objetivo de determinar valores de correção pa-

ra os fluxos de etanol, no caso da água também permear a borracha de silicona, foram realizadas experiências em sistema osmótico de solução de glicose 1 M contra água. As experiências foram feitas a 25,0 e 60,0°C, sendo que nestes casos a água se encontrava fora do tubo de silicona e a solução de glicose 1 M dentro do mesmo.

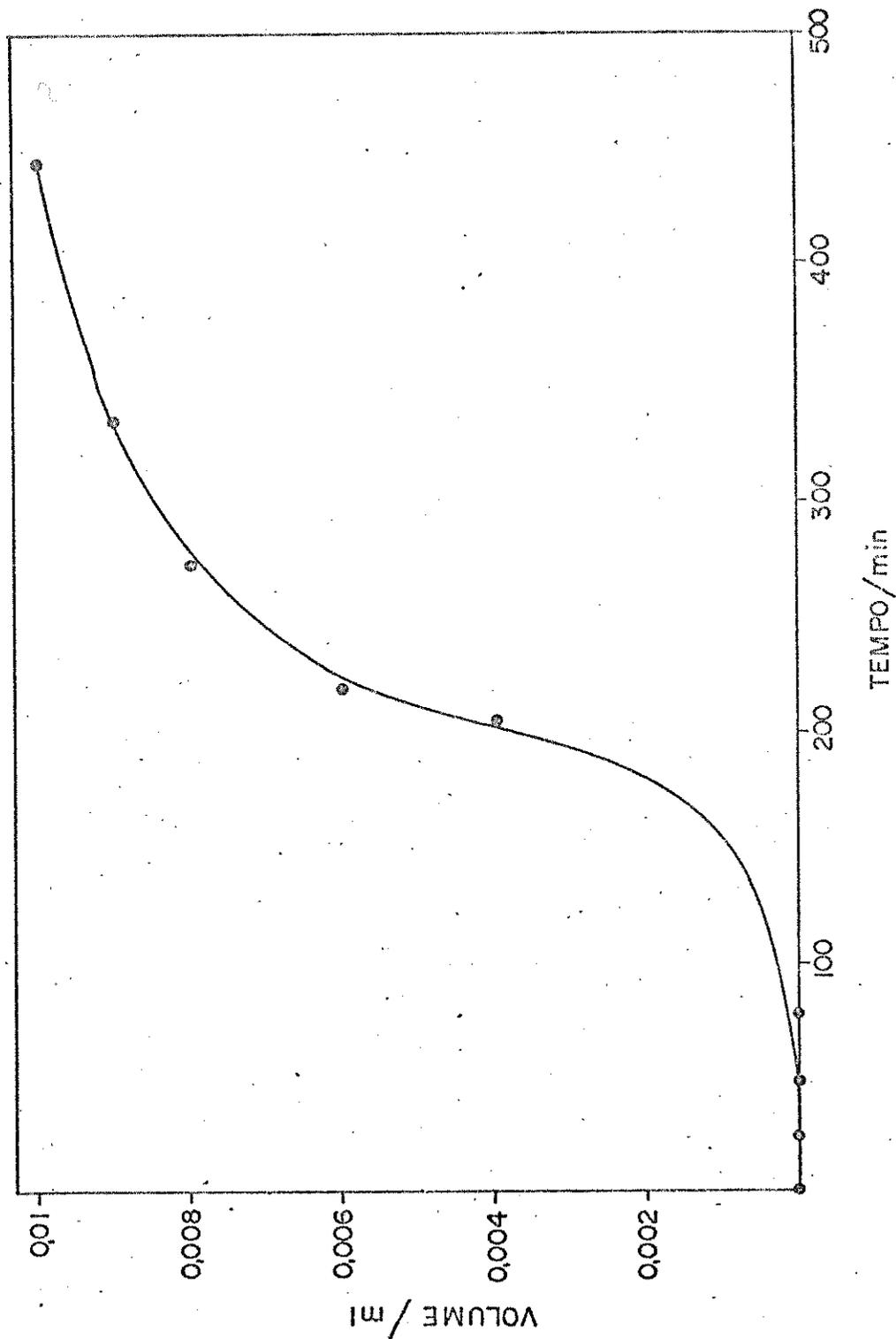
Os valores obtidos para as medidas realizadas a 25,0°C encontra-se na tabela 14 e a representação em gráfico destes valores está na figura 11.

TABELA 14. Variação de volume em função do tempo para experiência realizada em sistema osmótico. Água contra solução de glicose 1 M, a 25,0°C.

Volume (ml)	Tempo (minutos)
0	25
0	50
0	80
0,004	205
0,006	220
0,008	274
0,009	335
0,010	445

Na experiência realizada a 60,0°C ocorreu um problema até então não observado. O volume da solução de glicose 1 M logo após a solução ser introduzida no tubo de silicona caia, não estabilizando no ponto tomado como inicial para a medida, mesmo depois de passado algum tempo. Tentou-se então resolver o problema tomando-se alguns cuidados antes de iniciar a experiência. 1º) A solução só era colocada dentro do tubo de silicona após a água, que

Figura 11. Variação de volume em função do tempo para experiência realizada em sistema osmótico. Água contra solução de glicose 1M, a 25,0°C.



se encontrava dentro do tubo de vidro interno circundando o tubo de silicona, ter atingido a temperatura de $60,0^{\circ}\text{C}$. Este ítem juntamente com a precaução de ferver previamente a água destilada para evitar a formação de bolhas também foram utilizados para todas as experiências anteriores realizadas em sistema osmótico no caso de soluções etanol-água contra água, a temperatura de $60,0^{\circ}\text{C}$. 2º) A solução de glicose antes de ser introduzida no tubo de silicona era aquecida em banho maria a $60,0^{\circ}\text{C}$. 3º) Foi também realizado vácuo na solução de glicose para evitar a formação de bolhas, quando esta fosse introduzida na borracha de silicona.

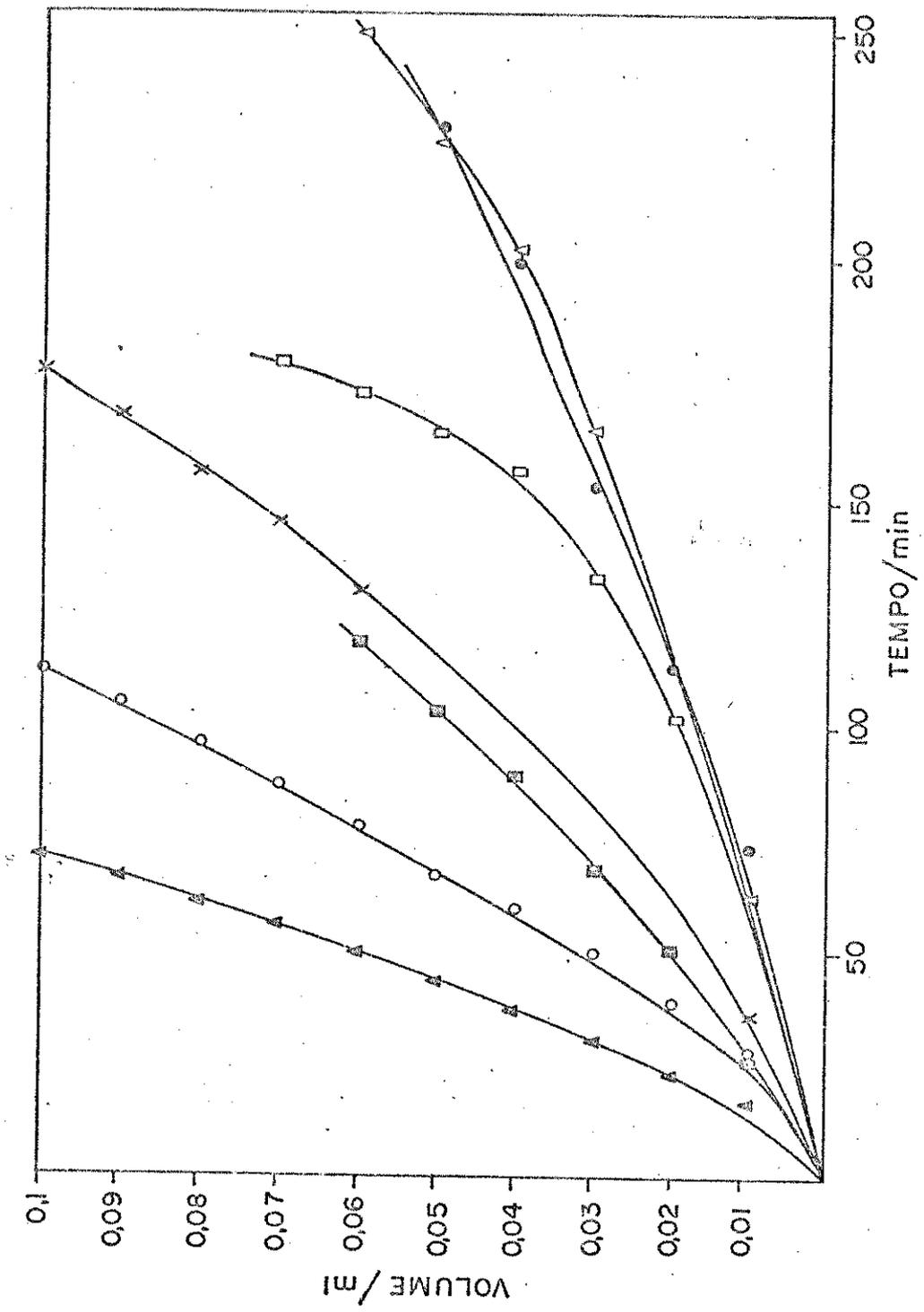
Apesar de todas as tentativas para resolver o problema, a solução de glicose demorava a estabilizar quando introduzida no sistema, sendo necessário reajustar seu volume inicial várias vezes antes de poder começar a medida. Por esta razão foram realizadas várias medidas, resultando num total de 7. Contudo não houve reprodutibilidade entre elas sendo os resultados muito ruins. A tabela 15 apresenta os resultados das medidas e na figura 12 encontram-se as curvas construídas com estes valores.

Foi então determinada a tangente correspondente a cada curva e calculada a média das tangentes juntamente com seu desvio padrão. O valor obtido $(16,67 \pm 10,67) \times 10^{-6} \text{ ml. seg}^{-1}$, será em seguida usado para a determinação do fluxo de água a $60,0^{\circ}\text{C}$.

TABELA 15. Variação de volume em função do tempo para experiência realizada em sistema osmótico. Água contra solução de glicose 1 M, a 60,0°C.

Volume (ml)	Tempo (minutos)						
	1	2	3	4	5	6	7
0,01	27,67	73,54	35,34	61,70	15,54	61,78	25,89
0,02	39,06	114,00	-	113,97	23,44	102,14	51,22
0,03	49,94	153,46	-	164,76	30,04	132,56	68,00
0,04	60,20	199,49	-	202,59	37,09	155,60	88,57
0,05	67,10	229,92	-	225,50	44,19	164,98	103,64
0,06	77,85	-	129,59	250,63	50,43	173,64	118,58
0,07	87,32	-	144,88	-	55,80	180,23	-
0,08	96,29	-	156,07	-	60,63	-	-
0,09	104,70	-	168,46	-	66,15	-	-
0,10	113,39	-	177,74	-	71,00	-	-

Figura 12. Variação de volume em função do tempo para experiência realizada em sistema osmótico. Água contra solução de glicose 1M, a 60,0°C.



O fluxo de água e a diferença de potencial químico da mesma para as experiências realizadas em sistema osmótico, para água contra solução de glicose 1 M, a 25 e 60°C foram determinadas a partir dos resultados das tabelas 14 e 15 e encontram-se na tabela 16.

TABELA 16. Fluxos e diferenças de potencial químico da água para experiências realizadas em sistema osmótico, para água contra solução de glicose 1 M a 25,0 e 60,0°C.

T (°C)	$\Delta\mu_{H_2O}$ (Joule.mol ⁻¹)	Fluxo x 10 ⁸ (cm.sec ⁻¹)
25,0	-50	0,45
60,0	-56	20,0 ± 13,0

Em seguida, a diferença de potencial químico da água e os respectivos fluxos para as experiências de osmose entre solução etanol-água e água foram calculados para as diversas concentrações analisadas, nas duas temperaturas estudadas. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 17.

- Correções dos fluxos de etanol

A quantidade de água que permeia a silicona foi encontrada como sendo comparável à do álcool, a 60°C. Portanto, o fluxo real de etanol é igual ao fluxo de etanol que permeia a borracha mais o fluxo de água que atravessa a borracha no sentido oposto ao do etanol. Este fluxo de água corresponde a quantidade de etanol que permeou a silicona e se encontra no lugar da água dentro do tubo.

TABELA 17. Fluxos de água estimados a partir das diferenças de potencial químico da água para experiência realizada em sistema osmótico, para solução etanol-água contra água a 25,0° e 60,0°C.

Temperatura	Concentração (%V/V)		$\Delta\mu_{H_2O}$ (Joule.mol ⁻¹)		Fluxo x 10 ⁸ (cm.seg ⁻¹)	
	25,0°C	60,0°C	25,0°C	60,0°C	25,0°C	60,0°C
	8,7	9,0	-72,8	-78,0	0,65	2,8±1,8 x 10
	17,4	16,5	-142,0	-146,5	1,28	5,2±3,4 x 10
	23,4	23,5	-207,8	-205,3	1,87	7,3±4,8 x 10
	33,0	32,7	-287,5	-271,1	2,58	9,7±6,3 x 10
	47,3	47,4	-415,0	-389,1	3,73	13,9±9,0 x 10
	69,3	69,3	-639,9	-660,1	5,75	23,6±15,3 x 10

Os valores dos fluxos de etanol para a temperatura de 25,0°C foram corrigidos. Esta correção não é rigorosa, pois ela ignora, por exemplo, a modificação da membrana pelo etanol sorvido. Além disso, foi admitido que não há termos cruzados no transporte de água e álcool. Ou seja, tomou-se

$$J_1 = L_{11}\Delta\mu_1$$

ao invés de

$$J_1 = L_{11}\Delta\mu_1 + L_{12}\Delta\mu_2 \quad (32)$$

Na tabela 18 encontram-se os valores dos fluxos de etanol corrigidos, para a temperatura de 25,0°C.

TABELA 18. Fluxos de etanol corrigidos, para as experiências realizadas em sistema osmótico para diversas concentrações etanol-água contra água, a 25,0°C.

Concentração (%V/V)	Fluxos x 10 ⁸ (cm.seg ⁻¹)
8,7	8,15
17,4	18,28
23,4	25,87
33,0	39,08
47,3	48,23
69,3	63,75

3. DISCUSSÃO

Nos processos de permeação com membranas, como foi descrito na introdução, os coeficientes de sorção e difusão das moléculas penetrantes no polímero são os fatores que determinam a permeabilidade da membrana a um determinado componente de uma mistura.

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 2 e 3, não há mudanças significativas nos índices de refração iniciais e finais das soluções submetidas à sorção em amido de milho e sephadex, a diferentes temperaturas, o que indica que a sorção da água e do etanol, tanto no amido de milho como em sephadex, não devem diferir muito. Estes polímeros são hidrofílicos, o que levou à suposição inicial de uma permeação preferencial com relação à água.

Nos estudos realizados com tubos de borracha de silicóna como membrana, em sistema de pervaporação, os resultados apresentados na tabela 5 mostram grandes diferenças entre os índices de refração iniciais e finais das soluções, todos tendendo a aproximarem-se do índice de refração da água. Este resultado indica que o líquido remanescente no tubo de silicóna após pervaporação possui um teor de álcool muito menor do que no início da experiência, evidenciando uma eliminação de etanol muito superior a da água, através da membrana, para o ambiente. Verifica-se portanto que a silicóna é permeada preferencialmente por etanol.

Segundo Huang e Lin (4), na permeação de membranas por líquidos de mesma natureza química, diferenças de forma e tamanho são as que podem levar à separação. Entretanto, moléculas com grandes diferenças de natureza química têm suas características de permeação afetadas não só por sua forma e tamanho, mas dependem mais de parâmetros

como, por exemplo, a solubilidade, que está relacionada com a natureza química da molécula e do polímero. Portanto, no presente caso o principal fator para a permeação é a interação entre o etanol e o polímero, independente do fato das moléculas ou agregados de água terem dimensões inferiores ou não as de etanol. As causas da permeação preferencial de silicona pelo etanol não são ainda conhecidas, necessitando-se de estudos específicos sobre as interações entre etanol e silicona, e água e silicona.

Um dos parâmetros importantes que contribuem para uma melhor previsão sobre interações solvente-polímero é o parâmetro de solubilidade.

O parâmetro de solubilidade foi definido por Hildebrand como (33, 34)

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_v}{\text{Volume Molar}} \right)^{1/2}$$

onde, ΔE_v é a energia molar de vaporização. A solubilidade mútua de um par solvente-polímero será maior quanto mais próximos forem os parâmetros de solubilidade dos mesmos.

No entanto, o entumescimento de um polímero através da sorção de um solvente pode ser melhor predito conhecendo-se além dos parâmetros de solubilidade, os índices de pontes de hidrogênio (hydrogen bonding index) do polímero e do solvente (33,35).

Valores de parâmetros de solubilidade (35,36) e índices de pontes de hidrogênio (35), para etanol e água são apresentados abaixo.

	Parâmetro de solubilidade (cal/cm ³) ^{1/2}	Pontes de hidrogênio (Gordy)
Etanol	12,7	18,7
Água	23,4	39,0

A silicona possui parâmetros de solubilidade e índices de pontes de hidrogênio aproximadamente de 7 a 10 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ e de 0 a 18 Gordys respectivamente (35). Portanto, a maior solubilidade no polímero é esperada para etanol, o que confirma a maior sorção e conseqüente permeação de etanol observada experimentalmente.

As tabelas 6 e 7 apresentam resultados de pervaporação em borracha de silicona das misturas acetona-água e metanol-água, respectivamente. Os resultados observados evidenciam que a silicona é permeada preferencialmente por acetona e metanol.

Os parâmetros de solubilidade e índices de pontes de hidrogênio do metanol e acetona são: 14,5 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ e 18,7 Gordys para metanol e 10,0 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ e 9,7 Gordys para acetona (35,36). Comparando-se com os valores da água, observa-se que estes se encontram, como no caso do etanol, bem mais próximos da faixa de valores destes parâmetros para a silicona. Portanto, uma maior solubilidade no polímero é esperada para metanol e acetona do que para água, o que concorda com os dados obtidos nos experimentos de pervaporação.

Experiências realizadas em sistema osmótico, cujos resultados estão apresentados nas tabelas 8 e 9, mostram mais uma vez a passagem de etanol através da borracha de silicona, portanto como já foi descrito na parte experimental, na análise da equação 9 ($J_V = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi)$) com relação à água, tem-se que $\pi_{\text{solução}} > \pi_{\text{água}}$, o que indica que $(\sigma \Delta \pi)$ tem o mesmo sinal que ΔP , devendo-se observar fluxo da água para a solução de etanol. Na análise desta equação com relação ao etanol, tem-se que $\pi_{\text{água}} > \pi_{\text{solução}}$, logo $(-\sigma \Delta \pi)$ tem sinal oposto a ΔP , podendo provocar fluxo de solução para a água.

O aumento do nível de líquido na pipeta observado experimentalmente, comprova que há transferência de massa da solução para a

água, ou seja, no sentido oposto ao fluxo devido à diferença de pressão hidrostática entre a água e a solução de etanol ou etanol puro, o que evidencia uma transferência seletiva de etanol através da borracha de sílica. Estes resultados estão de acordo com os resultados de sorção de soluções etanol-água em sílica descritos em publicação deste laboratório (37). Verifica-se, destes dados, que o etanol encharca a sílica mais que a água, indicando que há uma maior afinidade da sílica por etanol. Portanto, o etanol deve apresentar um coeficiente de permeação superior ao da água, em sílica.

Efeitos de Concentração e Temperatura

Os efeitos de concentração e temperatura foram estudados através das experiências realizadas em sistema osmótico. Os resultados observados mostram que a elevação da temperatura aumenta a velocidade de transferência de etanol através da borracha de sílica; ver figuras 6 e 7. Os resultados dos efeitos de concentração e temperatura sobre os fluxos e potenciais químicos do etanol e da água são mostrados nas tabelas 12, 13 e 17. O aumento da temperatura como foi descrito na introdução, aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e favorece a formação de cavidades maiores entre elas. Há um aumento dos coeficientes de solubilidade e difusão, crescendo tanto os fluxos de etanol como de água. Portanto, a 60°C a seletividade da membrana diminui notavelmente. Neste sentido, os resultados obtidos através dos experimentos descritos nesta Tese confirmam outros, em experimentos de pervaporação e diálise (29,37,38).

O aumento da temperatura para 60°C, introduziu alguns problemas durante as medidas realizadas em sistema osmótico com solução de

glicose 1 M e água. Estes problemas já descritos na parte experimental são atribuídos a causas mecânicas, como a dilatação (lenta) da borracha de silicona com a elevação da temperatura, resultando na baixa reprodutibilidade das medidas realizadas, mostradas na figura 10.

O aumento da concentração de etanol na solução aumenta os fluxos de etanol (para a água) e, provavelmente, também da água (para a solução de etanol). O fator principal da variação do fluxo de etanol, da solução para a água, é o aumento da variação do potencial químico entre a solução de etanol e a água ($\Delta\mu$). Observa-se porém, nas figuras 8 e 9, que a transferência de etanol não é uma função linear do potencial químico do etanol na solução, o que é provavelmente devido a maior solubilidade de etanol na silicona com o aumento de sua concentração, acarretando um aumento da mobilidade do etanol, na borracha. A presença do etanol tende a tornar os segmentos da cadeia polimérica mais móveis permitindo uma maior difusão do etanol e da água.

Dados de sorção de soluções de etanol em função do tempo em borracha de silicona foram descritos na Dissertação de Tese de Mestrado de M. do Carmo Gonçalves (29). Foi verificado neste trabalho, que a sorção de solução de etanol em borracha de silicona é bastante lenta, necessitando-se de um período de sorção de aproximadamente 200 horas para o equilíbrio. A reprodutibilidade dos resultados de volume x tempo apresentados na presente Dissertação (figura 12), é provavelmente prejudicada por esta lentidão na sorção de água em silicona.

Coefficiente de Difusão de Água em Silicona

A maneira mais comum de medir o coeficiente de difusão de um gás é através da experiência de "time lag". Nessa experiência, um gás é mantido sob pressão P_2 no lado da alimentação da membrana e a pressão no outro lado da membrana é mantida muito reduzida. A quantidade de gás que passa através da membrana é medida como uma função do tempo (6). O gás que está em contato com um dos lados da membrana, aparece no outro lado após um curto intervalo de tempo. Então a pressão aumenta e a curva $P = f(t)$ torna-se uma linha reta, tal como é mostrado na figura 13. Continuando esta linha reta até o eixo da abscissa, nós obtemos o segmento τ , que é conhecido como tempo de retardamento. O coeficiente de difusão é obtido da equação

$$D = \frac{l^2}{6\tau}$$

onde l é a espessura da membrana (39-42).

Os sistemas que obedecem a segunda lei de Fick são observados quando D é uma função somente da concentração, e não depende do tempo. Porém em muitos sistemas a lei de Fick não é obedecida, e uma das formas observadas na curva de pressão versus tempo, é a de um S (39).

A experiência realizada em sistema osmótico de solução de glicose 1 M contra água, a 25°C, nos deu uma curva, apresentada na figura 11, cuja forma é semelhante à das curvas obtidas de sistemas que não obedecem a segunda lei de Fick.

Por causa dessa semelhança, estudou-se a possibilidade de aplicar a equação usada para gases na determinação do coeficiente de difusão de água em silicona, devido a não se encontrar nenhuma infor-

mação sobre o assunto.

Aqui trabalhou-se com tubo de borracha de silicona como membrana, portanto utilizou-se uma membrana tubular, cujo coeficiente de difusão de acordo com Barrer e Chio (43), é dado pela equação

$$D = \frac{a^2 - b^2 + (b^2 + a^2) \ln(b/a)}{4 \tau \ln(b/a)}$$

onde a = raio interno e b = raio externo.

Através da curva da figura 11, encontra-se que o tempo de retardamento foi $(101 \pm 2) \times 10^2$ seg. O raio interno da membrana é 0,075 cm e o raio externo 0,13 cm. A aplicação destes dados na equação acima nos fornece o valor de $0,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ para o coeficiente de difusão da água em silicona.

Dados obtidos por Barrer e Chio (43) para o coeficiente de difusão de gases em tubos de borracha de silicona com 0,350 cm de raio interno e 0,574 cm de raio externo são mostrados na tabela 19.

Figura 13. Gráfico típico da pressão versus tempo para uma experiência de "time lag"

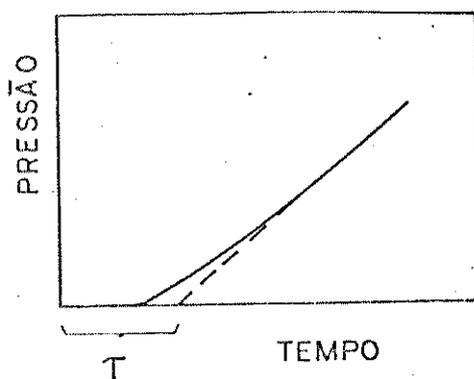


TABELA 19. Coeficiente de difusão de gases em tubo de borracha de silicona (43).

T-0°C	D x 10 ⁶ (cm ² .seg ⁻¹)
He	43,6
Ne	20,8
Kr	6,64
H ₂	28,5
O ₂	10,6

Comparando-se estes resultados com o coeficiente de difusão da água, verifica-se portanto que o coeficiente de difusão da água, é muito menor do que os dos gases apresentados.

O método não foi aplicado para determinação do coeficiente de difusão de etanol (a partir de soluções etanol-água) em silicona, devido as curvas de volume versus tempo para quase todas as concentrações analisadas, serem praticamente uma linha reta não sendo possível a determinação dos tempos de retardamento das mesmas, pois a passagem de etanol através da borracha era feita quase que imediatamente após a introdução da solução de etanol e da água dentro do sistema. Um limite inferior estimado para o coeficiente de difusão de etanol em silicona foi $17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$, obtido a partir do gráfico da figura 7, para solução etanol-água 16,5% V/V.

A separação de misturas etanol-água é de grande interesse industrial e a sua importância já foi discutida na introdução.

A pervaporação em borracha de silicona pode ser possivelmente usada para eliminar álcool facilmente de soluções aquosas; por exemplo, na eliminação de álcool de uma solução aquosa de sal de ferro,

para evitar interferência em titulação; a remoção do álcool, por per vaporação, é uma experiência extremamente simples de ser realizada, como foi visto na parte experimental deste trabalho. Um outro exemplo da aplicação deste método seria a remoção de álcool de sucos de frutas que tivessem sofrido fermentação parcial. A silicona provavelmente também será permeada por outros solventes orgânicos, além de metanol e acetona, de modo que poderia ser amplamente utilizada na resolução de problemas práticos em que seja necessário remover se letivamente um determinado solvente presente em uma solução aquosa com vários componentes.

Outra possível aplicação da borracha de silicona utilizando a técnica de pervaporação seria a concentração parcial do etanol durante a fermentação no processo de produção de etanol. Tanto a per vaporação como a diálise poderiam servir como método de recuperação de álcool, a partir de fermentados.

Através do supracitado verifica-se que a utilização da borracha de silicona como membrana, cria novas perspectivas na separação de soluções etanol-água dependendo do aperfeiçoamento destas membranas para uma possível utilização em escala industrial. A característica das membranas que mais requer aperfeiçoamento é a redução de sua espessura. O ideal seria conseguir-se membranas assimétricas de silicona, em que uma camada filtrante muito fina fosse suportada por uma estrutura esponjosa, tal como se consegue com acetato de celulose, e outros polímeros.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos concluiu-se que: 1) dentre os polímeros analisados, a borracha de sílica foi o mais adequado para separação de etanol e água; 2) o experimento de pervaporação é bastante útil na avaliação do fracionamento de um sistema líquido por um filme polimérico, por ser extremamente simples de ser realizado e possuir um amplo potencial de aplicação prática; 3) a seletividade da membrana diminui bastante com o aumento da temperatura; este aumento também causa problemas nas determinações de fluxos osmóticos através da sílica; 4) as membranas de sílica poderiam ser usadas para recuperação e concentração de etanol a partir de fermentados, dependendo esta aplicação do aperfeiçoamento das membranas. Trabalho, neste sentido, está sendo realizado no laboratório em que foi realizada a parte experimental desta Dissertação.

5. REFERÊNCIAS

1. Rogers, C.E. & Sternberg, S.. Transport Through Permselective Membranes. *Journal of Macromolecular Science*. B5(1): 189-206, 1971.
2. Encyclopaedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1976. V.8, 9 e 12, p. 620-638, 794-807, 679-700 e 464-569.
3. Strathmann, H.. Membrane Separation Processes. *Journal of Membrane Science*. 9: 121-189, 1981.
4. Huang, R.Y.M. & Lin, V.J.C.. Separation of Liquid Mixtures by Using Polymer Membranes. I. Permeation of Binary Organic Liquid Mixtures Through Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 12: 2615-2631, 1968.
5. Li, N.N., Long, R.B. & Henley, E.J.. Membrane Separation Processes. *Industrial and Engineering Chemistry*. 57(3): 18-29, 1965.
6. Rogers, C.E. et alii. Separation by Permeation Through Polymeric Membranes. In: Li, Norman N., editor. *Recent Developments in Separation Science*. Cleveland. Chemical Rubber, 1975. V.2, p. 107-155.
7. Long, R.B.. Liquid Permeation Through Plastic Filmes. *Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals* 4(4): 445-451, 1965.
8. Lane, J.A. & Riggle, J.W.. Dialysis. *AIChE Chemical Engineering Progress. Symposium*. 55(24): 127-143, 1959.

9. Lonsdale, H.K.. The Growth of Membrane Technology. *Journal of Membrane Science*. 10: 81-181, 1982.
10. Michaels, A.S.. Syntheric Polymeric Membranes: Practical Applications- Past, Present and Future. *Pure and Applied Chemistry*. 46: 193-204, 1976.
11. Stannett, V.T. et alii. Recent Advances in Membrane Science and Technology. *Advances in Polymer Science*. 32: 69-121, 1979.
12. Neel, J. et alii. Application of the Pervaporation Process to Separate Azeotropic Mixtures. *Journal of Membrane Science*. 1: 271-287, 1976.
13. Neel, J. et alii. Liquid Transport Through Membranes Prepared by Grafting of Polar Monomers onto Poly(tetrafluoroethylene) Filmes. I. Some Fractionations of Liquid Mixtures by Pervaporation. *Journal of Applied Polymer Science*. 16: 1061-1076. 1972.
14. Neel, J. Separation Techniques Using Polymeric Membranes. 28th *Macromolecular Symposium*. Massachusetts, 1982, p. 744.
15. Shaw, Duncan J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. São Paulo. Edgard Blücher, Editora da Universidade de São Paulo, 1975, p. 23-25.
16. Sourirajan, S. & Matsuura, T.. Science of Reverse Osmosis-An Essential Tool for the Chemical Engineer. Membrane Separation Processes. *The Chemical Engineer*. October, 1982.

17. Mehta, Gurmukh D.. Comparison of Membrane Processes with Distillation for Alcohol/Water Separation. *Journal of Membrane Science*. 12: 1-26, 1982.
18. Munari, S. et alii. Water-Ethanol Permeation Through Grafted PTFE Membranes. *Journal of Membrane Science*. 9: 191-196, 1981.
19. Hoover, K.C. & Hwang, S.T.. Pervaporation by a Continuous Membrane Column. *Journal of Membrane Science*. 10: 253-271, 1982.
20. Saunders, K.J.. *Organic Polymer Chemistry*. London. Chapman and Hall Ltd., 1973, p. 347-369.
21. Silicones, Uso Crescente nas Indústrias (editorial). *Divigente Industrial*. 24(2): 32-34, 1983.
22. Smith, A.L.. *Analysis of Silicones*. New York. John Wiley and Sons, 1974, cap. 3. p. 8 e 9.
23. Billmeyer Jr., F.W.. *Textbook of Polymer Science*. New Jersey. Ed. John Wiley and Sons, Inc., 1971, p. 482-4.
24. Kammermeyer, K.. Silicone Rubber as a Selective Barrier. *Industrial and Engineering Chemistry*. 49: 1685, 1957.
25. Barrer, R.M. et alii. Solution and Diffusion in Silicone Rubber. I-A Comparison with Natural Rubber. *Polymer*. 3(4): 595, 1962.
26. Barrer, R.M. et alii. Solution and Diffusion in Silicone Rubber. II- The Influence of Fillers. *Polymer* 3(4): 605, 1962.

27. Robb, W.L.. Thin Silicone Membranes- Their Permeation Properties and Some Applications. *Annals, New York, Academy of Sciences*. 146: 119-137, 1967.
28. Weast, R.C. & Astle, M.J., editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 60 ed. Florid. CRC Press, 1979, p. D-236.
29. Gonçalves, M. do Carmo. Pervaporação e Diálise de Soluções Água-Etanol. Tese de Mestrado, Campinas, 1983, p.20.
30. Larkin, J.A. and Pemberton, R.C.. Thermodynamic Properties of Mixtures of Water and Ethanol. *National Physical Laboratory. NPL Report Chemistry*. 43: 1-52, 1976.
31. Moore, W.J.. *Físico-Química*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 1976. v.1, p. 215.
32. Katchalsky, A. & Curran, P.F.. *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*. Massachusetts. Harward University Press, 1975, p. 86-88.
33. Rodriguez, F.. *Principles of Polymer Systems*. New York. McGraw Hill, 1982. p. 24-30.
34. Hildebrand, J.H. & Scott, R.L.. *The Solubility of Nonelectrolytes*. 3 ed. New York. Reinhold, 1950. p. 129.
35. Beerbower, A., Kaye, L.A. & Pattison, D.A.. Picking the Right Elastomer to Fit your Fluids. *Chemical Engineering*. 74: 118, 1967.
36. Brandrup, J. & Immergut, E.H., editors. *Polymer Handbook*. 2 ed.. New York. John Wiley and Sons, 1975, cap. 4, p. 337-343.

37. Gonçalves, M.C., Marques, G.S.S. & Galembeck, F.. Pervaporation and Dialysis of Water-Ethanol Solutions using Silicone Rubber Membranes. *Separation Science and Technology*. 18(10): 893-904, 1983.
38. Galembeck et alii.. Silicone Rubber Membranes: Use in Water-Alcohol Pervaporation and Dialysis. *IV Seminário de Polímeros*. Rio de Janeiro, 1984.
39. Tager, A.. *Physical Chemistry of Polymers*. 2 ed. Moscow. Mir Publishers, 1978, cap. 21, p. 635.
40. Rabek, J.F.. *Experimental Methods in Polymer Chemistry. Physical Principles and Applications*. Stockholm. John Wiley and Sons, 1980, cap. 37, p. 614.
41. Lee, C.H.. Time Lag and Permeation Rate in Liquid/Liquid Dialysis. *Journal of Applied Polymer Science*. 19: 3087-3091, 1975.
42. Stannett, V.T.. The Effect of Structure on the Performance of Synthetic Membranes. *Structural Order in Polymers*. Lectures Presented at the International Symposium on Macromolecules. Florence. Ed. Pergamon Press-Oxford, 1980.
43. Barrer, R.M. & Chio, H.T.. Solution and Diffusion of Gases and Vapors in Silicone Rubber Membranes. *Journal of Polymer Science*. 10(Part C): 111-138, 1965.