

Síntese e Caracterização de Membranas Poliméricas Para Uso na Desidratação de Etanol por Pervaporação

Nobrega, R., Garcia, M. E. F. e Habert, A. C.

Resumo - No presente trabalho foram desenvolvidas membranas densas a partir de diferentes polímeros comerciais com vistas a desidratação de etanol pelo processo de pervaporação. Foram utilizados, entre outros, os seguintes polímeros: acetato de celulose; acetato butirato de celulose; polissulfona e poli (álcool vinílico), PVA, com diferentes graus de hidrólise. As membranas foram caracterizadas, em pervaporação, quanto a permeabilidade e seletividade para misturas etanol/água contendo 50% e 95% de etanol. Os melhores resultados com a mistura azeotrópica foram obtidos com a membrana de PVA (fluxo permeado de 1,5 l/h m² e fator de separação de 9,5). Quando o PVA foi reticulado com formaldeído o fator de separação aumentou para 12,5 sem comprometer o fluxo permeado. Numa segunda etapa foram estudados os efeitos do grau de hidrólise e do peso molecular do PVA na seletividade e permeabilidade das membranas, bem como o efeito das ligações cruzadas devido a tratamentos térmicos e químicos nestas membranas. Os resultados mostraram que o desempenho da membrana é bastante afetado por estas variáveis. A partir de um PVA com grau de hidrólise de 100% e usando-se ácido maleico como agente reticulador, foram preparadas membranas que apresentaram fatores de separação acima de 90. Os resultados obtidos foram interpretados com base nos dados de cristalinidade das membranas. Esta membrana foi utilizada no estudo da influência das variáveis de operação (temperatura entre 40°C e 70°C e composição da mistura de alimentação entre 80% e 95% de etanol) tendo em vista o desenvolvimento do processo de pervaporação. O estudo inclui, ainda, resultados de sorção das misturas etanol/água no PVA.

INTRODUÇÃO

Os Processos de Separação por Membranas.

Os processos de separação que utilizam membranas poliméricas como barreira seletiva se constituem, hoje, numa nova classe de operação unitária de separação, dentro da tecnologia química, com aplicações nos mais diferentes ramos da atividade econômica. Estas aplicações abrangem desde áreas como a petroquímica, com grandes unidades industriais de fracionamento de misturas gasosas, até a área médica, com o rim artificial, passando pelos setores da biotecnologia, química fina e da indústria alimentícia, entre outros.

O grande interesse nos processos de separação com

membranas se deve, principalmente, ao fato desses processos efetuarem separações sem mudança de fase, sendo, portanto, processos energeticamente mais vantajosos quando comparados com os processos térmicos tradicionais, como destilação, evaporação, criogenia e outros. Além disso, os equipamentos com membranas são mais compactos que os tradicionais e sua estrutura modular lhes confere maior flexibilidade operacional e de projeto. Os custos operacionais e de manutenção podem ser menores porque os sistemas com membranas têm menos partes móveis e exigem um menor número de operadores.

Processos de separação por membranas como a micro-filtração, ultrafiltração, osmose inversa, eletrodialise, já atingiram um estágio de otimização técnico-econômico

que permite competir, em alguns casos com vantagens, com os processos clássicos. A prática tem indicado, como mais conveniente, uma combinação entre os processos clássicos e os processos por membranas, cada qual atuando na faixa em que é mais eficiente ou mais econômico. Determinadas separações, no entanto, só se tornaram possíveis com o advento dos processos por membranas, isso graças à alta especificidade desses processos, que utilizam membranas com características cada vez mais definidas e controladas.

A membrana se constitui, pois, no elemento fundamental dessa classe de processo de separação e por este motivo, a maior parte dos investimentos de P e D, na área, se destinam à síntese de novos polímeros para serem utilizados como barreiras seletivas e ao desenvolvimento de novas técnicas para obtenção de membranas densas e compostas.

A Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação de misturas líquidas que ocorre pela sua vaporização parcial através de uma membrana polimérica. Neste processo, uma mistura líquida é colocada em contacto com um dos lados da membrana, se difunde através da mesma e é vaporizada do outro lado. Esta vaporização se dá pelo abaixamento da pressão parcial, obtido com o auxílio de uma bomba de vácuo ou de uma corrente de gás inerte. Em ambos os casos os vapores do permeado são condensados.

Diferente dos outros processos de separação com membranas, o fracionamento na pervaporação ocorre com mudança de fase e, portanto, necessita do calor latente de vaporização. Por não apresentar as vantagens energéticas dos demais processos com membranas, a pervaporação só se mostra competitiva, com os processos clássicos de separação de misturas líquidas, em condições muito específicas, como na quebra de azeótropos e no fracionamento de misturas relativamente diluídas (pela permeação preferencial do componente presente em menor concentração).

O termo pervaporação foi empregado pela primeira vez por Kober P.A. (1), em 1917. Ele observou que, quando uma mistura de tolueno e água era confinada em um pequeno saco confeccionado por uma membrana natural de "colloidium", e o conjunto era exposto a uma ventilação forçada, havia uma passagem preferencial da água através da membrana. A este fenômeno Kober chamou de PERVAPORAÇÃO, ou seja, permeação através da membrana, seguida de evaporação do permeante. Do ponto de vista histórico, outros dois trabalhos merecem registro. O de Fonseca (2), de 1942, intitulado "Pervaporação e Fenômenos Correlatos", por ser o primeiro estudo sobre pervaporação desenvolvido no Brasil, e o trabalho de Heisler (3), por ser o pioneiro no estudo da separação de misturas água/etanol por pervaporação.

Os estudos sobre pervaporação foram retomados com mais intensidade a partir dos anos 60. Neste período diversos trabalhos foram desenvolvidos sobre permeação de lí-

quidos orgânicos, puros e misturas, através de filmes poliméricos comerciais ou preparados em laboratório (4-7). Estes trabalhos incluíam estudos sobre solubilidade e difusão dos permeantes nos filmes poliméricos.

Nesta mesma época, com a criação do Laboratório de Permeação Através de Membranas-PAM, vinculado ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, tem início, no Brasil, as atividades sistemáticas de pesquisa na área de Processos de Separação por Membranas. Os primeiros trabalhos em pervaporação desenvolvidos pelo Laboratório se concentraram no estudo da permeação de isômeros de xilenos (puros e misturas binárias) em filmes de polietileno "virgens" ou modificados quimicamente (8-13).

A inexistência, na época, tanto no Brasil como no exterior, de membranas adequadas para estas separações específicas (os filmes comerciais existentes apresentavam baixo fluxo permeado e baixa seletividade) impediu que a pervaporação atingisse, durante os anos 70, o estágio de aplicação comercial conseguido por outros processos de separação por membranas.

Na década de 80 as pesquisas em pervaporação se concentraram na separação de misturas etanol/água. A força motriz que direcionou os pesquisadores para esta área de aplicação foi o seu grande mercado potencial, em particular no Brasil, com a implantação do Plano Nacional do Álcool. As pesquisas, tanto no Brasil (14-16) como no exterior (17-21), se concentraram no desenvolvimento de novas membranas, com características predominantemente hidrofílicas, que permitissem a passagem preferencial da água, tendo em vista que o objetivo maior era a desidratação do etanol.

Em termos de processo, o objetivo era substituir duas das três colunas de destilação existentes no processo de produção de etanol (a coluna de retificação e a coluna de recuperação do solvente que promove a quebra do azeótropo) por apenas uma etapa de pervaporação. Ao se eliminar estas duas colunas ficariam também eliminados os problemas de manipulação e contaminação com o benzeno ou hexano, compostos tóxicos, normalmente empregados na quebra do azeótropo etanol/água.

Mais recentemente, a literatura tem registrado diversos estudos sobre o desenvolvimento de membranas de características hidrofóbicas, capazes de permear preferencialmente o etanol (22-24). O objetivo, neste caso, é a retirada contínua do etanol durante o processo de fermentação, visando minimizar o problema de inibição da atividade celular, provocado pelo próprio álcool.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo principal desenvolver membranas poliméricas densas, a partir de polímeros comerciais, para serem utilizadas na desidratação de etanol pelo processo de Pervaporação. O trabalho inclui uma etapa de seleção de polímeros candidatos a membrana; um estudo de modificações físico-químicas do polímero selecionado, visando um melhor desempenho das membranas na pervaporação e um estudo sobre a influência das variáveis de operação (temperatura

e composição da mistura etanol/água), visando o desenvolvimento do processo. Os resultados aqui apresentados representam parte dos trabalhos desenvolvidos no projeto "Desenvolvimento de Membranas e Processos para o Fracionamento de Misturas Contendo Etanol e Outros Voláteis", o qual recebeu o apoio do PADCT-I no Sub-Programa de Química e Engenharia Química.

Fundamentos da Pervaporação.

O transporte de líquidos através de membranas poliméricas densas pode ser descrito pelo modelo da solução-difusão. Segundo este modelo, cada um dos componentes de uma mistura líquida se dissolve na membrana e se difunde através da matriz polimérica. O fluxo permeado é mantido enquanto for mantida a força motriz do processo, ou seja, a diferença de potencial químico ou de pressão parcial, do componente em questão, entre ambos os lados da membrana.

O fluxo permeado de uma membrana e sua capacidade seletiva, no caso de misturas, dependem das interações dos componentes da mistura entre si, e deles, com o polímero que constitui a membrana. Dependem, também, da resistência oferecida pela matriz polimérica ao transporte desses penetrantes. Em outras palavras, dependem de aspectos termodinâmicos e cinéticos do sistema em questão.

Normalmente, admite-se que as interfaces mistura penetrante/membrana se encontram em equilíbrio termodinâmico, nas condições de pressão e temperatura do sistema, e que este equilíbrio é rapidamente atingido. Por este motivo o fluxo permeado é controlado basicamente pela difusão do penetrante na matriz polimérica. Neste contexto, o termo pervaporação descreve o transporte global do penetrante, do lado da alimentação até o lado do permeado, enquanto o termo difusão se aplica somente ao transporte dos componentes no filme polimérico.

No caso de pervaporação de um componente puro o transporte através da membrana pode ser expresso por uma relação linear entre fluxo permeado, J_i , e força motriz (25), ou seja:

$$J_i = -L_i (d\mu_i/dx) \quad (1)$$

onde L_i é um coeficiente fenomenológico, μ_i , o potencial químico do componente i e x a distância medida ao longo da espessura da membrana. Como

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2)$$

onde a_i representa a atividade do componente i , tem-se:

$$J_i = -L_i \cdot RT \cdot (d \ln a_i / dci) \cdot (dci/dx) \quad (3)$$

onde c_i é a concentração do componente i na membrana. Definindo-se o coeficiente de difusão do componente i na matriz polimérica, $D_i(c)$, através da relação

$$D_i(c) = L_i \cdot RT \cdot (d \ln a_i / dci) \quad (4)$$

tem-se:

$$J_i = -D_i(c) \cdot (dc_i/dx) \quad (5)$$

que é uma das formas da lei da difusão de Fick.

O líquido penetrante provoca, em geral, o inchamento

da membrana. Este inchamento é anisotrópico uma vez que a concentração na membrana, no lado da alimentação, é máxima, e no lado do permeado é praticamente nula. Admitindo-se o equilíbrio termodinâmico nas interfaces, a atividade do líquido deve ser a mesma, na alimentação e na membrana. No caso de líquido puro $a_i=1$, no lado da alimentação, e próximo a zero no lado do permeado (pressão de vapor muito baixa). Nestas condições a atividade varia consideravelmente ao longo da espessura da membrana e, pela equação (4), o coeficiente de difusão será altamente dependente da concentração. Esta dependência do coeficiente de difusão com a concentração pode ser expressa através de uma equação do tipo:

$$D_i = D_{i0} \cdot \exp(\gamma_i \cdot c_i) \quad (6)$$

onde D_{i0} é o coeficiente de difusão na concentração zero e γ_i , uma constante que mede a ação plastificante do líquido na mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Admitindo-se que em $x=0$; $c_i = c_{im}$ e que em $x=\lambda$; $c_i = 0$, a integração da equação (5), resulta em:

$$J_i = (D_{i0}/\lambda) \cdot (\exp(\gamma_i \cdot c_{im}) - 1) \quad (7)$$

onde λ é a espessura da membrana. A equação (7) fornece o fluxo permeado de um líquido puro através de uma membrana. Como D_{i0} , λ , e γ são constantes, para um par penetrante/polímero, o fluxo permeado será função direta da concentração de equilíbrio na membrana, c_{im} , na interface líquido/membrana. Assim, quanto maior a interação entre o penetrante e o polímero, maior a concentração de equilíbrio, e maior será o fluxo permeado.

A permeabilidade, P_i , de uma membrana para um dado componente é definida pelo produto do fluxo permeado pela espessura da membrana. Pela equação (7) tem-se:

$$P_i = J_i \cdot \lambda = D_{i0} \cdot (\exp(\gamma_i \cdot c_{im}) - 1) \quad (8)$$

O transporte de misturas líquidas através de membranas poliméricas é, em geral, muito mais complexo. Neste caso, haverá uma forte influência de um componente no fluxo permeado dos demais, o que caracteriza o fenômeno conhecido como fluxo acoplado, decorrente dos efeitos de plastificação da membrana. O que ocorre, normalmente, é que o componente da mistura que apresenta uma maior interação com o polímero, incha a membrana e facilita o transporte dos demais componentes.

Por este motivo, ao contrário do que ocorre na separação de misturas de gases por permeação através de membranas, as características seletivas de uma membrana, em pervaporação, não podem ser estimadas a partir dos resultados de permeabilidade dos componentes puros. Para tanto, no caso particular de misturas binárias, utiliza-se o chamado fator de separação, $\alpha_{a/b}$, definido por:

$$\alpha_{a/b} = (Y_a/Y_b)/(X_a/X_b) \quad (9)$$

onde Y_a , Y_b , X_a e X_b representam as frações molares dos componentes a e b no permeado e na alimentação, respectivamente.

Experimentalmente, a permeabilidade, P , de uma membrana para uma dada mistura pode ser calculada pela equação:

$$P = J \cdot \lambda = (V/t \cdot A) \cdot (\lambda) \quad (10)$$

onde, J é o fluxo permeado da mistura; V, o volume permeado da mistura durante o tempo t e A, a área da membrana.

MATERIAIS E MÉTODOS

a) Polímeros

As membranas densas foram preparadas pelo espalhamento de soluções de polímeros comerciais, seguido de evaporação total do solvente. O espalhamento foi efetuado em placas de vidro ou acrílico previamente limpas, com o auxílio de uma faca de aço inox de espessura controlada. Em alguns casos foi necessário submeter as membranas a tratamentos adicionais, de modo a restringir o inchamento das mesmas na mistura permeante. Os polímeros e soluções empregadas no preparo das membranas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 — Soluções Poliméricas Utilizadas no Preparo das Membranas

Polímero	Fabricante	Solução de Espalhamento (% de Polm.)	Solvente
acetato de celulose (CA1)	Aldrich	15 e 25	acetona
acetato de celulose (CA2)	Rhodia	15	acetona
acetato-butirato de celulose (CAB)	Aldrich	15	acetona
celofane	filme com.	—	—
polissulfona (PSf)	Union Carbide	20	CH ₂ Cl ₂
poliuretana (PU) ^(a)	Uniroyal	26	DMF
poli (ác. acrílico) (PAA) ^(b)	Primal	13	DMF
poli (álcool vinílico) ^(c)			
PVA-1, 100%, 115.000	Aldrich	12,5	água
PVA-2, 80%, 72.000	Vetec	20	água

(a) Ver a referência (14).

(b) Ver a referência (15).

(c) PVA-1 e PVA-2 representam poli(álcool vinílicos) obtidos a partir da hidrólise total (100%) e parcial (80%) do poli (acetato de vinila), respectivamente. O PVA-2', referido neste trabalho, é o PVA-2 que foi totalmente hidrolisado.

b) Tratamentos das membranas

Tendo em vista a elevada solubilidade do PVA em água, as membranas preparadas a partir deste polímero foram submetidas a tratamentos térmico e/ou químico, com o objetivo de promover ligações cruzadas na matriz polimérica. O tratamento térmico foi efetuado a 150°C durante 30 minutos.

O tratamento químico foi efetuado com dois agentes de reticulação distintos: o formaldeído, empregado para reticular o PVA-2, e o ácido maleico para reticular o PVA-1, PVA-2 e PVA-2'. No primeiro caso, as membranas foram tratadas termicamente (150°C, 30 min.), seguida da imersão em uma solução de formaldeído (20% de H₂SO₄; 20% de Na₂SO₄; e 4% de HCHO) por 7 horas à temperatura ambiente (25°C). A seguir, as membranas foram lavadas com água destilada e secas a 60°C. Para o tratamento químico com ácido maleico, foram preparadas soluções de PVA

com o agente reticulante, em concentrações que variaram de 2 a 10% em mol/mol de mero do polímero. Após espalhamento e secagem, as membranas foram submetidas ao tratamento térmico (150°C durante 30 minutos) para completar as reações de reticulação. As reações que, provavelmente, devem ocorrer com estes tratamentos são esquematizadas na figura 1.

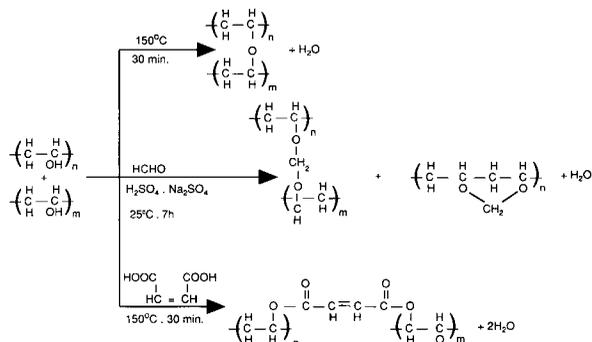


Fig. 1 - Esquema reacional para os tratamentos térmico e químico.

c) Caracterização do PVA

Determinação do grau de hidrólise do PVA

O grau de hidrólise foi determinado dissolvendo-se 1 g do polímero em 25 ml de metanol, 10 ml de água destilada e 25 ml de solução 0,5 N de NaOH. A solução foi refluxada e, após resfriamento, o excesso de base foi neutralizado com HCl. A quantidade de NaOH consumido foi usada para calcular a quantidade de grupos acetato residuais e, conseqüentemente, o grau de hidrólise do polímero. Este mesmo procedimento foi utilizado para a hidrólise total do PVA-2 à PVA-2'.

Sorção de misturas H₂O/EtOH

A sorção de misturas água/etanol nas membranas de PVA foi medida por testes de inchamento. As amostras eram imersas nas misturas água / etanol, de composição conhecida, à temperatura de 25°C. A cada 24 horas as amostras eram retiradas, o excesso de líquido removido com papel absorvente e, a seguir, eram pesadas. Esta operação era repetida até que duas pesagens sucessivas apresentassem o mesmo valor. A quantidade de líquido sorvido, na condição de equilíbrio, foi estimada por extrapolação, ao tempo zero, da curva de dessorção. A solubilidade foi então calculada e expressa em massa de mistura sorvida / massa membrana seca.

Cristalinidade de membranas de PVA

O grau de cristalinidade de membranas de PVA foi determinado por calorimetria diferencial de varredura (Perkin-Elmer, modelo DSC-2). As amostras eram pesadas em panelinhas de alumínio, seladas e colocadas na célula do instrumento, sob fluxo de um gás inerte (nitrogênio). As análises foram efetuadas na faixa de temperatura de 160-240°C, a uma velocidade de aquecimento constante de 10°C / min. O equipamento foi previamente calibrado com

padrão de Índio (P.F.=156,60°C). A cristalinidade, X_c , de uma amostra de PVA foi calculada a partir de sua entalpia de fusão, ΔH_a , e da entalpia de fusão de um PVA 100% cristalino, ΔH_f , através da relação:

$$X_c = \Delta H_a / \Delta H_f \quad (11)$$

Devido à impossibilidade de se conseguir amostrar de PVA 100% cristalinas, neste trabalho foi utilizado o valor da entalpia média de fusão empregada por Spitzen (19) para estimar a cristalinidade das membranas ($\Delta H_f = 37,5$ cal/g). Este valor foi calculado com base no peso molecular de uma unidade monomérica de PVA totalmente hidrolisada.

d) Pervaporação

O sistema de pervaporação utilizado neste trabalho é mostrado na figura 2. Ele é constituído de uma célula de permeação (área de permeação de 64 cm²); um tanque de alimentação (água/etanol) com controle de temperatura; uma bomba peristáltica para promover a circulação da alimentação; uma bomba de vácuo e cristalizadores para recolher o permeado, resfriados externamente com nitrogênio líquido.

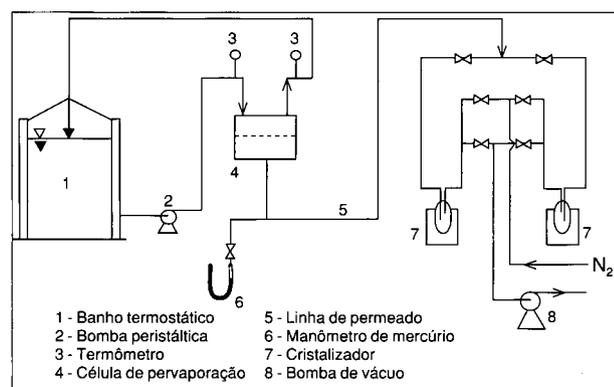


Fig. 2 - Aparelhagem de pervaporação

As concentrações da alimentação e do permeado foram determinadas por cromatografia gasosa (cromatógrafo de gás, Perkin-Elmer modelo 3920, coluna de Porapak-Q). Os fluxos permeados foram medidos pesando-se os cristalizadores antes e depois de cada amostra de permeado recolhida. Para comparar os fluxos permeados de membranas com espessuras diferentes, os resultados foram normalizados para uma espessura de 10 μ m, admitindo-se um comportamento linear do fluxo permeado com o inverso da espessura. A seletividade das membranas foram calculadas através da equação (9), a partir dos resultados das análises cromatográficas da alimentação e do permeado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seleção de Polímeros.

As membranas densas, preparadas a partir das soluções especificadas na tabela 1, foram caracterizadas quanto a seletividade e permeabilidade, em testes de pervaporação a 25°C, com misturas água/etanol. Os resulta-

dos obtidos com misturas contendo 50% e 95% de etanol na alimentação são apresentados nos gráficos a e b da figura 3, respectivamente.

Conforme pode ser observado a água permeou preferencialmente em todas as membranas, ($\alpha > 1$), independente da composição da carga. Além disso, com exceção da membrana de PAA, todas as demais apresentaram uma maior seletividade e um menor fluxo permeado nos testes com a mistura contendo 95% de etanol (figura 3b) do que com a mistura a 50% (figura 3a). Isso se deve, provavelmente, ao maior inchamento das membranas na composição de 50%, conforme verificado em trabalho anterior (26).

Dentre os polímeros celulósicos, o CAB foi o que apresentou as maiores seletividades (6,0 e 8,6 na concentração de 50% de água e na mistura azeotrópica, respectivamente). As menores seletividades foram obtidas com as membranas de acetato de celulose e de celofane devido as características mais hidrofílicas apresentadas por estes polímeros.

As membranas obtidas a partir dos polímeros não celu-

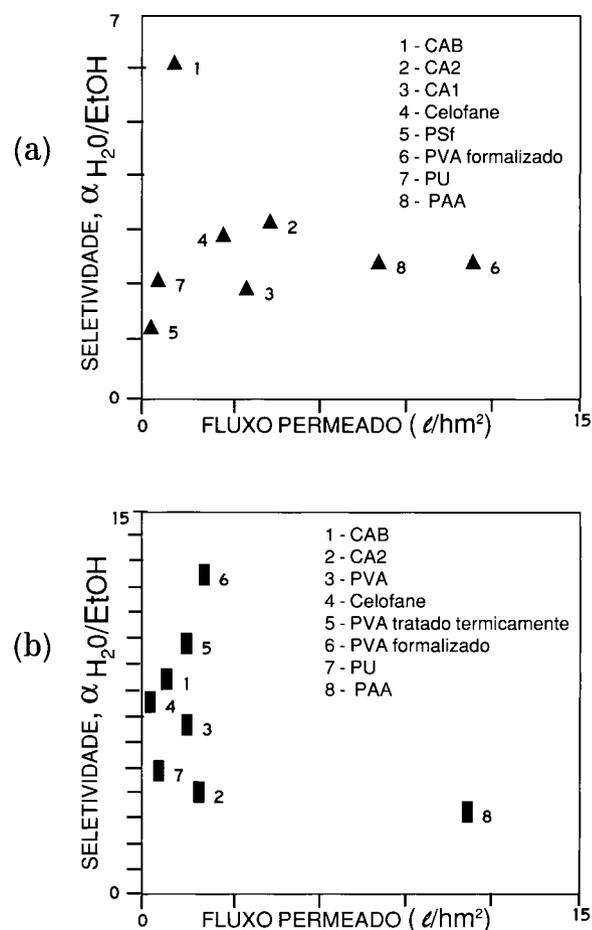


Fig. 3 - Seletividades e fluxos permeados membranas diferentes a 25°C; (a) 50% Et OH na mistura; (b) 95% de EtOH na mistura.

lósicos são de natureza química distinta: duas hidrofóbicas (PU e PSf) e duas hidrofílicas (PAA e PVA). Apesar das membranas de PU e PSf incharem preferencialmente em etanol absoluto (26), elas permeiam preferencialmente a água, quando submetidas ao fracionamento de misturas água/etanol por pervaporação. O efeito de plastificação da membrana, provocado pelo etanol, pode justificar este transporte preferencial da água.

Nos testes efetuados com a mistura na composição azeotrópica os melhores resultados, em termos de fluxo permeado, foram obtidos com a membrana de PAA ($J = 11,0 \text{ l/h.m}^2$), ao passo que, em termos de seletividade, as membranas de PVA-2 se mostraram mais eficientes ($\alpha = 9,5$). Após tratamento térmico/químico com formaldeído foi possível se obter membranas de PVA-2, mais estáveis e ainda mais seletivas ao etanol ($\alpha = 12,5$ para a mistura azeotrópica).

Do ponto de vista da aplicação da pervaporação na desidratação de etanol, as características seletivas da membrana são mais importantes do que sua permeabilidade. Por este motivo, o PVA foi selecionado para um estudo detalhado, com vistas a influência da estrutura química, de modificações introduzidas na cadeia polimérica, bem como das variáveis operacionais, na separação de misturas de água / etanol por pervaporação.

Tratamento Térmico e Químico em membranas de PVA.

a) Resultados de Pervaporação

Nesta etapa do trabalho foram preparadas membranas a partir de três tipos diferentes de PVA (PVA-1, PVA-2 e PVA-2'), cujas especificações são apresentadas na tabela 1, item II. Estas membranas foram submetidas a tratamentos térmico e/ou químico e testadas em pervaporação com misturas água/etanol. Os resultados, em termos de seletividade e fluxo permeado, são apresentados nas tabelas 2 e 3.

TABELA 2—INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE DE RETICULAÇÃO^(a)

Conc. de Ácido Maleico ^(b)	^o H ₂ O/ Et OH	Fluxo Permeado ^(c)
2,7	39,6	0,56
5,0	53,5	0,51
10,0	65,0	0,21

(a) Conc. da alimentação: 20/80% em peso de H₂O/EtOH; Temperatura dos testes: 70°C.

(b) % mol do ácido / mol do mero de PVA.

(c) Fluxo normalizado para uma espessura de 10 μm (kg/h.m²).

Conforme pode ser observado na tabela 2 a concentração de ácido maleico na solução-mãe afeta as propriedades de transporte das membranas. Verifica-se um aumento de seletividade e uma queda no fluxo permeado, o que se deve, provavelmente, a um aumento do número de ligações cruzadas com o aumento da concentra-

ção do agente reticulante. O aumento de ligações cruzadas diminui a mobilidade das cadeias poliméricas provocando a queda no fluxo permeado e tornando a membrana mais seletiva.

TABELA 3 — INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO NAS MEMBRANAS DE PVA SOBRE AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE^(a)

Polímero	Sem Tratamento		Com Tratamento Térmico		Com Tratamento Químico ^(b)	
	α A/B ^(c)	J ^(d)	α A/B ^(c)	J ^(d)	α A/B ^(c)	J ^(d)
PVA-1	65,6	0,23	65,9	0,05	87,5	0,15
PVA-2	7,2	1,40	9,4	1,60	19,3	0,86
PVA-2'	—	—	—	—	78,6	0,14

(a) PVA-1 e PVA-2': conc. H₂O nas misturas = 15% em peso; temp. dos testes = 40°C. PVA-2: composição azeotrópica; temp. dos testes = 30°C.

(b) Ácido maleico, 5% mol do ácido / mol do mero de PVA.

(c) A — água, B — etanol.

(d) Fluxo normalizado para uma espessura de 10 μm (1/h.m²).

Na tabela 3 observa-se para as membranas preparadas a partir do PVA-1, que o tratamento térmico, isoladamente, não altera a seletividade da membrana, embora reduza, consideravelmente, o fluxo permeado. Por outro lado, a seletividade aumenta para as membranas tratadas com ácido maleico, sendo este aumento mais acentuado para as membranas preparadas com o PVA-2. Este comportamento será interpretado, posteriormente, em termos da cristalinidade do polímero. Pode ser observado, ainda, uma grande diferença entre os resultados obtidos com as membranas preparadas com o PVA-1 e o PVA-2, quando submetidas ao mesmo tratamento. Estas diferenças podem ser atribuídas, principalmente, ao grau de hidrólise desses dois polímeros. Os grupos acetato remanescentes no PVA-2 interferem na cristalinidade do polímero e induzem um maior inchamento da membrana, provocando um aumento no fluxo permeado e uma queda na seletividade. Os resultados obtidos com a membrana preparada com PVA-2' (PVA-2 100% hidrolisado) comprovam que o grau de hidrólise do PVA é uma variável extremamente importante para o desempenho da membrana em pervaporação. Por outro lado, a diferença entre os pesos moleculares dos dois polímeros 100% hidrolisados (PVA-1, PM 115000 e PVA-2', PM72000) aparentemente não afeta os resultados de pervaporação.

b) Resultados de Cristalinidade

O poli(álcool vinílico) é um polímero semi-cristalino e, dependendo do tipo de tratamento a que for submetido, sua cristalinidade pode variar consideravelmente. Por outro lado, na pervaporação e na permeação de gases em filmes poliméricos semi-cristalinos, admite-se que as regiões cristalinas são impermeáveis ao transporte de massa. Assim, com o objetivo de se correlacionar os resultados de pervaporação, apresentados na tabela 3, com a cristalinidade, foram efetuadas medidas de cristalinidade das di-

ferentes membranas de PVA empregadas neste trabalho, conforme metodologia descrita no item Materiais e Métodos. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.

Conforme pode ser verificado na tabela 4 o PVA-1 (pó) apresenta uma maior cristalinidade do que o PVA-2 (pó), o que se deve, provavelmente, ao fato do PVA-1 ser totalmente hidrolisado, apresentando uma estrutura química mais regular. A presença dos grupamentos acetato, no PVA-2, interfere nesta regularidade dificultando a cristalização. Verifica-se, também, que o fato do PVA-1 se encontrar na forma de pó ou de membrana (sem tratamento) não afeta muito sua cristalinidade. Por outro lado, observa-se que a cristalinidade das membranas de PVA-1 varia sensivelmente com a temperatura do tratamento térmico. Até 100°C a cristalinidade permaneceu inalterada, em torno de 40%, mas aumentou para 63% quando o tratamento foi efetuado a 150°C. Como a região cristalina da membrana é considerada impermeável, este aumento na cristalinidade pode justificar a queda do fluxo observada entre as membranas de PVA-1, sem tratamento (0,23 l/m².h) e com tratamento térmico a 150°C (0,05 l/m².h.). Por outro lado, a presença de cristalinidade na membrana não deve, em princípio, afetar a sua seletividade, o que de fato ocorre, conforme se observa na tabela 3.

Verifica-se, ainda na tabela 4, que a cristalinidade da membrana de PVA-1 tratada quimicamente com ácido maleico, a 150°C, foi de 36%, portanto, bem menor do que a obtida com a membrana, preparada com o mesmo polímero, submetida apenas ao tratamento térmico a 150°C (63%). Isso se deve, provavelmente, a reação de esterificação entre o grupo carboxílico do ácido maleico e o grupo hidroxílico do PVA, que dificulta a cristalização do polímero, mesmo quando a membrana é tratada termicamente a 150°C. A queda na cristalinidade explica o aumento de fluxo observado (de 0,05 para 0,15 l/m².h — ver tabela 3). O aumento da seletividade de 65,9 para 87,5 pode ser atribuído às alterações químicas sofridas pela membrana, devido às reações com o ácido maleico. Este mesmo comportamento pode ser observado na tabela 3 para as membranas preparadas com o PVA-2.

TABELA 4 — CRISTALINIDADE DAS DIFERENTES MEMBRANAS DE PVA^(a).

Amostra	ΔH_a	Xc (%)
PVA-1 (pó)	14,45	38,5
PVA-2 (pó)	11,21	30,0
PVA-1 s/tratamento	15,79	42,0
PVA-1 c/trat. térmico (100°C)	14,15	38,0
PVA-1 c/ trat. térmico (150°C)	23,69	63,0
PVA-1 c/ác. maleico / 150°C	13,60	36,0
PVA-2 c/ác. maleico / 150°C	8,07	21,5
PVA-2' c/ác. maleico / 150°C	8,66	23,0

(a) PVA-1, grau de hidrólise 100%, PM 115.000; PVA-2, grau de hidrólise 80%, PM 72.000; PVA-2, grau de hidrólise 100%, PM 72.000.

c) Resultados de Sorção

Os resultados de sorção de misturas etanol/água nas

membranas preparadas a partir do PVA-1, sem tratamento e tratadas térmica e quimicamente, são apresentados nos gráficos da figura 4, em função da percentagem de água na mistura. Pode ser observado, em todos os casos, um aumento da solubilidade com a percentagem de água na mistura. Este aumento se deve a grande afinidade da água com o PVA — a água é solvente para o PVA. Daí os elevados valores de sorção verificados para as membranas sem tratamento. Já os baixos valores de sorção verificados com as membranas tratadas térmica e quimicamente devem estar relacionados a formação de ligações cruzadas, provocadas por estes tratamentos, e conseqüente perda de mobilidade das cadeias poliméricas. A diferença entre os valores de solubilidade obtidos com as membranas submetidas a tratamento térmico e tratamento químico, mostram que a presença dos grupos diésteres, provenientes do ácido maleico, aumentam o espaço intermolecular das cadeias poliméricas, facilitando a sorção, em toda faixa de composição estudada. Apesar desse maior inchamento observado com a membrana tratada quimicamente, sua seletividade, em pervaporação, é sempre maior do que a membrana tratada termicamente. Um aumento na seletividade de sorção (19), devido a presença dos grupos diésteres, pode ser a causa deste comportamento.

Na figura 5 são apresentados os resultados de sorção obtidos com as membranas preparadas a partir do PVA-2 (80% hidrolisado) e do PVA-2'(100% hidrolisado), ambos reticulados com ácido maleico. A maior solubilidade obtida com a membrana de PVA-2, em toda faixa de composição, é devido a presença dos grupos acetato remanescentes na estrutura do polímero quando da hidrólise do poli (acetato de

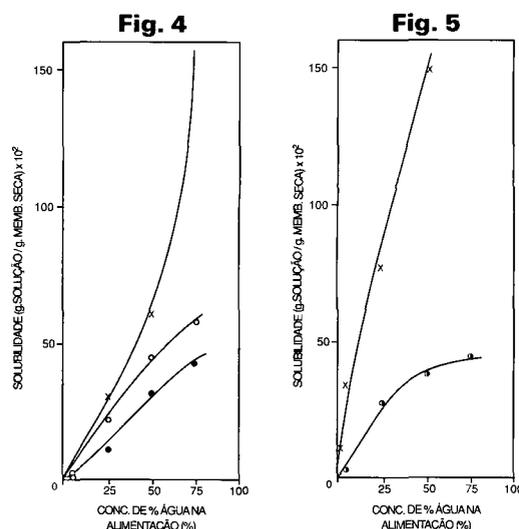


Fig. 4 - Influência da conc. de alimentação sobre a solubilidade em membranas de PVA - 1. (X) sem tratamento; (o) tratamento químico (ácido maleico); (•) tratamento térmico. Temperatura 25°C.

Fig. 5 - Influência da conc. de alimentação sobre a solubilidade em membranas de PVA - 2 reticuladas com ácido maleico. (X) 80% hidrolisado; (•) 100% hidrolisado.

vinila) para a obtenção do PVA. Conforme discutido anteriormente, estes grupos dificultam a cristalização do polímero o que possibilita um maior inchamento do mesmo. Estes grupos acetato foram completamente hidrolisados no PVA-2'.

Uma análise comparativa das figuras 4 e 5 mostra que foram obtidos, praticamente, os mesmos valores de solubilidade com a membrana de PVA-1 (100% hidrolisado, PM 115000) e com a membrana de PVA-2' (100% hidrolisado, PM 72000), ambas reticuladas com ácido maleico. Estes resultados indicam que a diferença de peso molecular entre os dois polímeros também não produz mudanças significativas no comportamento de sorção para as misturas etanol/água.

Influência das Variáveis de Operação.

Tendo em vista o desenvolvimento do processo, foram efetuados estudos sobre a influência da temperatura e da composição da mistura de alimentação na permeabilidade e seletividade das membranas de PVA-1, reticuladas quimicamente com ácido maleico. Esta membrana foi selecionada por ter apresentado as melhores características de transporte nas etapas anteriores deste trabalho. A faixa de composição estudada foi de 80 a 95% de etanol e os testes de pervaporação foram efetuados entre 40 e 70°C. Os resultados, em termos de fluxo permeado e seletividade, são apresentados nos gráficos da figura 6, em função da temperatura, e da figura 7, em função da composição da alimentação.

Pode ser observado na figura 6, conforme esperado, um grande aumento no fluxo permeado com a temperatura (cerca de 5 vezes). Ao mesmo tempo, para a mesma faixa de temperatura, verificou-se uma queda na seletividade de apenas 25%. Esta redução, relativamente pequena na seletividade, se deve, provavelmente, ao fato da mobilidade das cadeias poliméricas ser menos afetada pela temperatura em polímeros com ligações cruzadas, como no presente caso (19).

Pode ser observado na figura 7 que o fluxo permeado aumenta com o teor de água na mistura de alimentação, em toda faixa de composição estudada. Este comportamento está relacionado com o aumento do inchamento da membrana

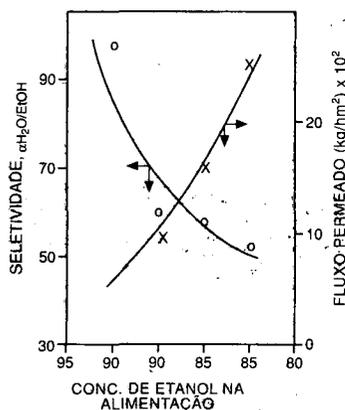


Fig. 6 - Influência da temperatura sobre os resultados de pervaporação. Membrana: PVA-1 reticulada com ácido maleico. Conc. de Et OH na alimentação = 80%.

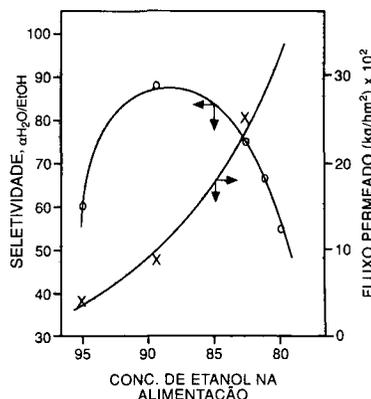


Fig. 7 - Influência da concentração de etanol na alimentação sobre os resultados de pervaporação. Membrana: PVA-1 reticulada com ácido maleico. Temperatura = 70°C.

pela água, devido a sua grande afinidade com o PVA. Esta afinidade também pode explicar o aumento da seletividade na faixa de baixa concentração de água. No entanto, para misturas com teor de água superior a 10% observou-se uma queda na seletividade. Um decréscimo na seletividade de sorção, devido ao inchamento da membrana, pode explicar os resultados obtidos. Comportamento semelhante foi verificado por Spitzgen (19) trabalhando com membranas de PVA, 100% hidrolisadas, sem nenhum tratamento especial.

CONCLUSÕES

Dentre os polímeros estudados, tendo em vista o desenvolvimento de membranas densas para a desidratação de misturas etanol/água por pervaporação, o poli (álcool vinílico) foi o que apresentou o melhor desempenho em termos de seletividade. Os melhores resultados foram obtidos com membranas de PVA reticuladas com ácido maleico.

Verificou-se que a cristalinidade do PVA é fortemente dependente do grau de hidrólise do polímero e das condições de tratamento térmico e/ou químico a que a membrana é submetida. Assim, a cristalinidade do PVA aumenta com o grau de hidrólise do polímero, uma vez que a presença dos grupos acetato interfere na regularidade das cadeias dificultando a cristalização. Os tratamentos térmico e químico, por sua vez, provocam uma queda na cristalinidade do PVA. A formação das ligações cruzadas, que ocorrem em ambos os tratamentos, diminui a mobilidade das cadeias dificultando a cristalização do polímero. A queda na cristalinidade é mais sensível no caso do tratamento químico devido a presença dos grupos diésteres provenientes do ácido maleico.

Os dados de cristalinidade foram utilizados na interpretação dos resultados de permeabilidade e seletividade das membranas de PVA, obtidos nos testes de pervaporação com misturas etanol/água, bem como dos resultados de sorção dessas misturas no polímero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – KOBER, P.A. – “Pervaporation, Perstillation and Percrystallization”; *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 944 (1917).
- 2 – FONSECA, P.G. – “Pervaporação e Fenômenos Correlatos”; *Rev. Bras. de Química*, **14**, 197 (1942).
- 3 – HEISLER, E.G. et alli – “Solute and Temperature Effects in Pervaporation of Aqueous Alcoholic Solutions”; *Science*, **124**, 77 (1956).
- 4 – BINNING, R.C. et alli – “Separation of Liquid Mixtures by Pervaporation”; *Ind. and Eng. Chemistry*, **53**, 45 (1961).
- 5 – KUCHARSKI, M., and STELMASZEK, J. – “Separation of Liquid Mixtures by Pervaporation”; *Ind. Chem. Eng.*, **7**, 618 (1967).
- 6 – HUANG, R.Y.M. and FELLS, M. – “Separation of Organic Mixtures by Pervaporation Process with Graft Copolymer Membranes”; *Chem. Eng. Prog., Symp. Series*, **65**, 52 (1969).
- 7 – MICHELS, A.S. et alli – “Conditioned Polyethylene as a Perm-selective Membrane: Separation of Isomeric Xilene”; *Ind. & Eng. Chemistry, Proc. Des. and Development*, **1**, 14 (1962).
- 8 – LEITÃO, D.M. and SANTOS, M.L. – “Correlations to Evaluate Permeation of Vapor and Liquid Hydrocarbons Through Polymer Membranes”; *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 1 (1972).
- 9 – LEITÃO, D.M. e SANTOS, M.L. – “Separação de Hidrocarbonetos Aromáticos por Permeação (II) – Comportamento dos Hidrocarbonetos Puros e Seleção de Membranas”; *Boletim Técnico da Petrobrás*, **16**(3), 169 (1973).
- 10 – HABERT, A.C. e SANTOS, M.L. – “Permeação de Misturas de Xilenos em Membranas Poliméricas. I – Influência da Têmpera e da Irradiação do Polietileno de Alta Densidade”; *Boletim Técnico da Petrobrás*, **17**(1), 85 (1974).
- 11 – SANTOS, M.L. e LEITÃO, D.M. – “Separação de Hidrocarbonetos Aromáticos por Permeação (III) – Comportamento das Misturas”; *Boletim Técnico da Petrobrás*, **16**(4), 275 (1973).
- 12 – PIERZINSKI, B.T., NOBREGA, R. e SANTOS, M.L. – “Separação de Isômeros de Xilenos por Permeação Através de Membranas Poliméricas”; *Revista Brasileira de Tecnologia*, **5**, 25 (1974).
- 13 – CAMPELO, A.E.F., e NOBREGA, R. – “Separação de Hidrocarbonetos Aromáticos de uma Nafta de Reforma pelo Processo de Pervaporação”; *Revista Brasileira de Engenharia*, **1**(2), 49 (1983).
- 14 – PESSOA, L.T.G.; NOBREGA, R. and HABERT, A.C. – “Synthesis of Polyurethane Membranes for the Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures”; *Membranes and Membrane Processes*, Ed. by Drioli, E. and Nakagaki, M.; Plenum Press, N.Y., 549 (1986).
- 15 – FERNANDES, F.G. and HABERT, A.C. – “Water/Ethanol Pervaporation Through Ionically Crosslinked Poly (Acrylic Acid) Membranes”; *IV Japan-Brazil Symposium on Science and Technology*, Vol. 5, Academia de Letras do Estado de São Paulo (1988).
- 16 – NOBREGA, R.; HABERT, A.C.; GARCIA, M.E.F. et alli – 26
“Separation of Ethanol/Water Mixtures By Pervaporation Through Poly (vinyl Alcohol) Membranes”; *Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Ed. Bakish, R., 326 (1988).
- 17 – MULDER, M.H.V.; HENDRIKMAN, J.O. et alli – “Ethanol-Water Separation by Pervaporation”, *J. Membr. Sci.*, **16**, 269 (1983).
- 18 – BELL, C.M.; GERNER, F.J. and STRATHMANN, H. – “Separation of Polymers by Pervaporation Membranes”; *J. Membr. Sci.*, **36**, 315 (1988).
- 19 – SPITZEN, J.W.F. – “Pervaporation Membranes and Models for the Dehydration of Ethanol”; *Tese de Doutorado, Universidade de Twente, Enschede, Holanda*, (1988).
- 20 – HUANG, R.Y.M. and YEOM, C.K. – “Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Crosslinked Poly (vinyl alcohol) – PVA. II. Pervaporation of Ethanol-Water Mixtures”; *J. Membr. Sci.*, **48**, 273 (1990).
- 21 – RAPIN, J.L. – “The Betheniville Pervaporation Unit. The First Large-Scale Production Plant for the Dehydration of Ethanol”; *Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Ed. Bakish, R., 364 (1988).
- 22 – RADOVANOVIC, T., THIEL, S.W. and HWANG, S.T. – “Transport of Ethanol/Water Dimers in Pervaporation Trough a Silicone Rubber Membrane”; *J. of Membr. Sci.*, **48**, 55 (1990).
- 23 – MASUDA, T.; TAKATSUKA, M. et alli. – “Pervaporation of Organic Liquid – Water Mixtures Through Substituted Polyacetylene Membranes”; *J. Membr. Sci.*, **49**, 69 (1990).
- 24 – GARCIA, M.E.F.; HABERT, A.C. and NOBREGA, R. – “Use of PDMS and EVA Membranes to Remove Ethanol During Fermentation.”, *Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Ed. Bakish, R., 319 (1990).
- 25 – MULDER, M.H.V., – “Basic Principles of Membrane Technology”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
- 26 – HABERT, A.C.; NOBREGA, R.; GARCIA, M.E.F. et alli. – “Selection of Polymers for Separation of Water / Ethyl Alcohol Mixture by Pervaporation”; *VI SEM-POL*, Rio de Janeiro, 90 (1988).

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento do presente trabalho só foi possível graças ao apoio recebido do PADCT-I, sub-programa de Química e Engenharia Química, através do Convênio FINEP número 43.87.1013.00. ●