



MEMBRANAS COMPOSTAS DE POLIURETANO PARA FRACIONAMENTO DE MISTURAS BENZENO/HEXANO POR PERVAPORAÇÃO

Laís de Oliveira Ramos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Alberto Claudio Habert

Rio de Janeiro

Março de 2012

MEMBRANAS COMPOSTAS DE POLIURETANO PARA FRACIONAMENTO
DE MISTURAS BENZENO/HEXANO POR PERVAPORAÇÃO

Laís de Oliveira Ramos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Dr. Valnei Smarçaro Cunha, D.Sc.

Dr. Carlos Alberto de Araújo Monteiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Ramos, Laís de Oliveira

Membranas compostas de poliuretano para fracionamento de misturas benzeno/hexano por pervaporação/ Laís de Oliveira Ramos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

X,102 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alberto Claudio Habert

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 87-96.

1. Membranas compostas. 2. Poliuretano. 3. Pervaporação. I. Habert, Alberto Claudio. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Para aprender a sabedoria e o ensino; para entender as palavras de inteligência; para obter o ensino do bom proceder, a justiça, o juízo e a equidade; para dar aos simples prudência e aos jovens, conhecimento e bom siso. Ouça o sábio e cresça em prudência; e o instruído adquira habilidade para entender provérbios e parábolas, as palavras e enigmas dos sábios. O temor do Senhor é o princípio do saber, mas os loucos desprezam a sabedoria e o ensino.”

Provérbios 1:2-7

*A Deus, meu amigo e mestre de todas as horas.
Aos meus pais, Neuma e Roberto, e a minha irmã Sheila
pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me sustentado durante todo esse tempo e, mesmo quando todas as circunstâncias diziam que não, Ele sempre falava em meu coração que tudo eu poderia realizar, pois era Ele quem me fortalecia.

A toda minha família, em especial aos meus pais, Neuma e Roberto, por me apoiarem sempre e não medirem esforços pra tornar meus sonhos possíveis; a minha irmã e meu cunhado, Sheila e Everaldo, pelo amor, pela paciência, pela motivação e pela cumplicidade de sempre. Amo muito vocês.

Ao meu orientador, Alberto Claudio Habert, por todos os ensinamentos, pelas longas conversas e principalmente por ter acreditado em mim. Mais que um professor, ele tornou-se um amigo.

A toda equipe do laboratório PAM, pela ajuda inestimável, pelos ensinamentos e pelos bons momentos. Aos amigos Jader, Joel, Aline (a melhor IC de todos os tempos!), Sandrinha, Mari, Beth, Bob (nenhuma tese do PAM seria concluída sem você!) e Felipe que me ajudaram diretamente na realização deste trabalho. Agradeço a minha amiga Catia pelas conversas e pelo incentivo. Em especial, agradeço a Liliane Pollo pela contribuição irrefutável para conclusão deste trabalho, pela orientação nos mais variados assuntos e pela amizade.

À turma de mestrado PEQ/2010, por tornar esses dois anos mais agradáveis e mostrar que, entre um ponto experimental e outro, ainda é possível se divertir. Aos meus amigos Luiz, Rodrigo e Thiago; obrigada por estarem sempre por perto quando precisei... cada um de vocês teve uma contribuição muito singular e especial na minha vida nesse período, seja com uma palavra de incentivo, compartilhando bons momentos ou com longas conversas nas horas difíceis. Tenho certeza de que tudo teria sido muito mais difícil sem vocês.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste meu projeto.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MEMBRANAS COMPOSTAS DE POLIURETANO PARA FRACIONAMENTO DE MISTURAS BENZENO/HEXANO POR PERVAPORAÇÃO

Laís de Oliveira Ramos

Março/2012

Orientador: Alberto Claudio Habert

Programa: Engenharia Química

No presente trabalho foram fabricadas membranas compostas nas formas plana e de fibra oca com espessura de pele variando de 1,0 a 17,5 μm . Em ambos os casos, a camada seletiva era composta de poliuretano e o suporte microporoso de poli(fluoreto de vinilideno). Avaliou-se o desempenho das membranas na pervaporação de misturas de benzeno e n-hexano. Para as membranas planas, foi avaliado o efeito da concentração de alimentação variando de 10% m/m a 90% m/m, gerando fluxo permeado na faixa de 0,31 a 4,58 $\text{kg/m}^2\text{h}$ e seletividade entre 8,1 e 2,8. O aumento da temperatura resultou em um aumento no fluxo permeado e na redução da seletividade. Foram produzidas membranas planas híbridas de poliuretano e α -ciclodextrina e observou-se uma melhora no desempenho da pervaporação gerando um fluxo permeado normalizado (J_{10}) de 0,09 $\text{kg/m}^2\text{h}$ e seletividade de 9,9 para uma alimentação de 8,4% m/m de benzeno. A pervaporação utilizando o módulo de fibras ocas gerou fluxo permeado de 0,12 $\text{kg/m}^2\text{h}$ e seletividade de 8,4. Os resultados apresentados mostraram que as membranas compostas permitem a obtenção de fluxos permeados mais elevados graças à redução de espessura, mantendo a seletividade inerente do poliuretano. A utilização de fibras ocas mostra-se como uma alternativa promissora para a melhora do desempenho do processo de pervaporação na separação de misturas orgânicas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

POLYURETHANE COMPOSITE MEMBRANES
FOR FRACTIONATION OF BENZENE/HEXANE MIXTURES
BY PERVAPORATION

Laís de Oliveira Ramos

March/2012

Advisor: Alberto Claudio Habert

Department: Chemical Engineering

In this work, composite membranes were manufactured in flat and hollow fibers geometries with skin thickness in a range of 1.0 μm to 17.5 μm . In both cases, the selective layer was composed of polyurethane and the microporous support of poly(vinylidene fluoride). The membranes performance was evaluated through pervaporation of mixed benzene and n-hexane. For flat membranes, the effect of feed concentration was evaluated in a range of 10 to 90 wt% resulting in permeate flow from 0.31 to 4.58 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ and selectivity from 8.1 to 2.8. Concerning non-isothermal experiments, increasing temperature resulted in higher permeate flow and lower selectivity. Hybrid polyurethane/ β -cyclodextrin flat membranes were also prepared. These last membranes showed better pervaporation performance, with a normalized permeate flow of 0.09 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ and selectivity of 9.9, for an 8.4wt% of benzene. A module of hollow fiber membranes generated a permeate flow of 0.12 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ and selectivity of 8.4. The results showed that the composite membranes provided higher permeated flows due to the reduced skin thickness, keeping the inherent selectivity of polyurethane. The use of hollow fiber shows itself as a promising alternative in improving the performance of pervaporation process.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Contextualização e justificativa.....	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Organização da dissertação	4
2. Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos	6
2.1. Fundamentos dos processos de separação com membranas	6
2.2. Membranas poliméricas.....	8
2.2.1. Técnicas de preparo de membranas poliméricas.....	11
2.2.1.1. Inversão de fases	11
2.2.1.1.1. Mecanismo de separação líquido-líquido e transferência de massa.....	13
2.2.1.2. Recobrimento	17
2.3. Módulos de membranas	17
2.4. Pervaporação	18
2.4.1. Descrição do processo de pervaporação.....	20
2.4.2. Aplicações da pervaporação.....	24
2.5. Separação de líquidos orgânicos por pervaporação	25
2.5.1. Separação de solventes polares e apolares.....	28
2.5.2. Separação de isômeros.....	29
2.5.3. Separação de aromático/alifático	29
2.5.3.1. Membranas híbridas: polímero-ciclodextrina	33
3. Materiais e métodos	36
3.1. Fabricação de filmes densos e de membranas compostas.....	36
3.1.1. Materiais.....	36
3.1.2. Preparo dos filmes poliméricos e das membranas compostas	37
3.1.2.1. Fabricação de filmes densos por evaporação total do solvente	38
3.1.2.2. Fabricação de membranas planas por espalhamento seguido de imersão- precipitação	38
3.1.2.3. Recobrimento de suporte.....	40
3.2. Caracterização de membranas.....	41
3.2.1. Solubilidade	41
3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	41
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
3.2.4. Medidas de permeabilidade.....	42

3.3. Pervaporação	43
3.3.1. Sistema de pervaporação	45
3.3.2. Operação da unidade de pervaporação para membranas planas	47
3.3.3. Operação da unidade de pervaporação para fibras ocas.....	49
3.4. Análise cromatográfica	50
4. Resultados e discussão.....	52
4.1. Fabricação de suportes microporosos e de filmes densos	52
4.1.1. Seleção do suporte microporoso.....	52
4.1.2. Fabricação e caracterização de filmes densos.....	53
4.1.2.1. Filmes densos contendo β -ciclodextrina	54
4.2. Fabricação e caracterização de membranas planas compostas	59
4.2.1. Membranas planas compostas com suporte de PES e camada seletiva de PU	59
4.2.1.1. Espalhamento simultâneo com uma frente de precipitação	60
4.2.1.2. Espalhamento simultâneo com duas frentes de precipitação	64
4.2.2. Membranas planas compostas com suporte de Nylon e PVDF.....	68
4.2.3. Resumo e avaliação dos resultados de síntese de membranas	71
4.3. Fabricação e caracterização de fibras ocas compostas.....	73
4.4. Pervaporação de misturas benzeno e n-hexano.....	75
4.4.1. Pervaporação com membranas planas compostas.....	75
4.4.1.1. Efeito da concentração sobre o desempenho da pervaporação.....	75
4.4.1.2. Efeito da temperatura sobre o desempenho da pervaporação	79
4.4.1.3. Pervaporação com membranas híbridas de PU e β -ciclodextrina	81
4.4.2. Pervaporação com fibras ocas compostas	82
5. Conclusões e sugestões	84
5.1. Conclusões	84
5.2. Sugestões	85
Referências bibliográficas	87
Apêndice A	97
Apêndice B.....	100
Apêndice C.....	101

1. Introdução

1.1. Contextualização e justificativa

Os processos de separação, concentração e purificação atualmente utilizados na indústria química e petroquímica são processos que demandam grande quantidade de energia. Além disso, o rigor das normas ambientais exige cada vez maior especificidade dos processos utilizados no tratamento de rejeitos industriais. Os Processos de Separação com Membranas (PSM) surgem como uma possível solução a estas deficiências industriais, pois demandam menos energia que os processos convencionais, em muitos casos têm maior seletividade na separação, são de operação relativamente simples e permitem conveniente ampliação de escala.

Os PSM ganharam um lugar importante nos processos de separação, possuindo uma ampla gama de aplicações. A propriedade chave que é explorada nesses processos é a capacidade de controlar a taxa de permeação de uma espécie química através de uma membrana; em termos práticos, o objetivo é permitir que um componente de uma mistura permeie mais facilmente a membrana, enquanto a permeação de outros componentes é dificultada (BAKER, 2004).

Por definição membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe o transporte de várias espécies químicas de uma maneira bastante específica; além disso, ela pode ser classificada de acordo com sua composição química como homogênea ou heterogênea, conforme sua morfologia como simétrica ou assimétrica, pode ser sólida ou líquida e eletricamente neutra ou não (PORTER, 1990).

Os estudos sistemáticos sobre membranas começaram no século XVIII, porém a primeira aplicação significativa foi ao término da segunda guerra mundial em 1945, quando foram desenvolvidos filtros para a produção de água potável; mais tarde esta tecnologia viria a ser explorada e desenvolvida pela Millipore Corporation, a primeira e maior produtora de membranas de microfiltração dos EUA (BAKER, 2004). Da década de 60 o desenvolvimento de membranas assimétricas por LOEB e SOURIRAJAM (1962) incentivou o estudo dos PSM, porém estes ainda eram considerados pouco competitivos e confiáveis tendo em vista apresentarem problemas como baixa seletividade, alto custo e baixo fluxo permeado (MULDER e SMOLDERS, 1984). No

entanto investimentos em pesquisa e desenvolvimento permitiram avanços nesta tecnologia tornando os processos de separação com membranas mais comuns.

A pervaporação (PV) tem sido conhecida pelo mundo científico desde o início do século XX quando em 1906, KAHLENBERG (1906) relatou algumas observações qualitativas sobre o transporte seletivo de misturas de hidrocarbonetos e álcoois através de filmes de borracha. Desde então outros trabalhos foram desenvolvidos, até que em 1942 foi publicada a primeira pesquisa de pervaporação no Brasil (FONSECA, 1942). Mais tarde, ao término da década de 60, atividades sistemáticas de pesquisa foram iniciadas com a criação do Laboratório de Permeação através de Membranas (PAM), vinculada ao Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ (HABERT, 1971; LEITÃO e SANTOS, 1972 e 1973).

No processo de pervaporação, uma mistura líquida é posta em contato com uma membrana polimérica densa e, devido a um gradiente de potencial químico, ocorre o transporte seletivo de componentes que são recolhidos em fase vapor à jusante da membrana. Por se tratar de uma membrana densa, o mecanismo de transporte é sorção-difusão; desta forma o enriquecimento do permeado em determinado componente está intrinsecamente relacionado à afinidade deste pelo polímero (sorção) e à mobilidade permitida no interior da matriz polimérica (difusão).

A separação de misturas orgânicas é um dos problemas industriais para o qual tem se buscado soluções mais satisfatórias visto que a separação de componentes com características físico-químicas semelhantes exige processos altamente dispendiosos e, muitas das vezes, pouco eficientes. Mais especificamente, a separação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos é de extrema importância em diversos processos de refinarias e petroquímicas, como por exemplo a reforma catalítica da nafta, produção de ciclo-hexano e remoção de compostos sulfurosos da gasolina (BRIISCHKE, 1995; HAMID e ALI, 1996; WHITE e WILDEMUTH, 2006, LIN *et al*, 2009). Os processos convencionais como destilação e extração líquido-líquido são processos altamente dispendiosos em termos de consumo energético, além de serem pouco eficientes para esse tipo de separação quando a concentração de aromáticos na corrente de alimentação é menor que 20% (MEIDERSMA *et al*, 2005; WHITE, 2006; VILLALUENGA e MOHAMMADI, 2000). A pervaporação é um dos PSM que se inserem bem neste contexto, representando uma boa alternativa para a separação de líquidos orgânicos com composição azeotrópica ou pontos de ebulição próximos. Como vantagem, o processo

de pervaporação apresenta melhor desempenho em baixas concentrações além da redução do consumo de energia se comparado a processos convencionais (NAKATANI et al, 1991).

Apesar do grande interesse na separação de líquidos orgânicos, principalmente para a produção de solventes com baixa concentração de aromáticos, ainda são necessárias pesquisas para o desenvolvimento de membranas adequadas para a pervaporação, com alto desempenho em termos de fluxo e seletividade (CUNHA *et al*, 2002) e para o desenvolvimento de módulos mais adequados a realidade industrial. Assim como nos demais PSM que utilizam membranas densas, a busca por novos materiais tem sido um dos principais focos de estudo no processo de pervaporação.

Existem três tipos de membranas usadas em pervaporação, são elas: membranas hidrofílicas, membranas hidrofóbicas e membranas organofílicas (LI *et al*, 2008). No presente trabalho utilizou-se uma membrana de poliuretano, considerada uma membrana organofílica por ser capaz de separar solventes orgânicos entre si.

O grande desafio é desenvolver membranas de pervaporação que sejam altamente seletivas e permeáveis, mas também robustas e estáveis para aplicações industriais. Apesar de um dos fatores determinantes para garantir a seletividade consistir na interação entre o material polimérico da membrana e os componentes da mistura a ser separada, a eficiência do processo de pervaporação pode ser consideravelmente melhorada em termos de fluxo pelo uso de membranas compostas (ULBRICHT e SCHWARZ, 1997). Nestas membranas é possível obter camadas densas com espessuras reduzidas depositadas sobre um suporte microporoso, aumentando o fluxo permeado e mantendo-se a seletividade e a resistência mecânica. Algumas formas de se produzir estes tipos de membranas são abordadas na literatura tais como laminação de filme, revestimento de polímero, polimerização de cura ou enxerto de radiação (HIROTSU, 1991; ZHANG e DRIOLI, 1995), além da foto-polimerização (PARTHASARATHY *et al*, 1994).

A seletividade da pervaporação pode ser esquematicamente decomposta em duas partes: seletividade por sorção (α_S) e a seletividade difusiva (α_D). Segundo CHEM *et al* (1985), α_S constitui a principal contribuição da seletividade quando se trata do fracionamento de líquidos orgânicos, tendo em vista que α_D é considerada muito baixa, a julgar pelo tamanho molecular dos penetrantes. No entanto, quando o polímero utilizado na síntese da membrana é um polímero vítreo, α_D apresenta valores mais

expressivos. Quando há afinidade excessiva entre o polímero e um componente ocorre um significativo inchaço das membranas resultando em perda de seletividade e de resistência mecânica (TANIHARA *et al.*, 1995). Este tem sido uma dos principais desafios encontrados nesta linha de pesquisa.

1.2. Objetivos

Esta dissertação foi desenvolvida no Laboratório de Processos com Membranas e Polímeros (PAM) do PEQ/COPPE/UFRJ e está inserida na linha de pesquisa de síntese de membranas aplicáveis ao processo de pervaporação. Desta forma, esta dissertação dá continuidade às dissertações de mestrado (CUNHA, 1997) e doutorado (CUNHA, 2001) desenvolvidas no PAM que utilizaram filmes poliméricos densos a base de poliuretano para separação de líquidos orgânicos. Mais especificamente o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de membranas compostas com camada seletiva de poliuretano, aplicadas a separação de benzeno e n-hexano por pervaporação. Pretende-se melhorar o desempenho do processo de pervaporação aliando-se o alto fluxo permeado, decorrente do uso de membranas compostas com camadas seletivas de espessuras reduzidas, à seletividade a compostos aromáticos, característica do poliuretano.

1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, sendo o primeiro uma introdução sobre os processos de separação com membranas, contendo um breve histórico e um resumo sobre o uso de membranas na pervaporação.

O segundo capítulo apresenta os fundamentos teóricos dos PSM e do processo de pervaporação. Além disso, é apresentada também a revisão bibliográfica com o estado da arte do processo de pervaporação e sua aplicação na separação de líquidos orgânicos, mais especificamente na separação de compostos aromáticos e alifáticos.

No terceiro capítulo constam todos os materiais e metodologias utilizados nos experimentos e no quarto capítulo os resultados obtidos são apresentados, discutidos e comparados com dados da literatura.

Finalmente, o Capítulo 5 expõe as conclusões alcançadas através da análise dos experimentos e algumas sugestões para trabalhos futuros. Nos apêndices são expostos os dados gerados durante a realização deste trabalho (gráficos e tabelas).

2. Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos

2.1. Fundamentos dos processos de separação com membranas

Os processos de separação, concentração e purificação constituem etapas vitais para a maioria das indústrias químicas e petroquímicas. Considerando a grande diversidade de processos existentes, é necessário que haja um critério de escolha dos processos de separação a fim de otimizar o desempenho e garantir o lucro dessas indústrias; alguns desses critérios são:

- Eficiência → - seletividade
- produtividade
- Custo operacional → minimização de consumo energético
- Impacto ambiental → geração mínima de resíduos
- Viabilidade econômica
- Propriedades dos componentes a serem separados

Considerando estes critérios, pode-se situar os processos de separação com membranas como sendo processos energeticamente favoráveis; ambientalmente mais adequados, pois podem operar em condições brandas de pressão e temperatura; são processos de fácil escalonamento por serem utilizados equipamentos modulares; podem ser combinados com outros processos de separação convencionais e podem ser ajustadas para diversos tipos de aplicação. A Figura 2.1 representa de forma simplificada os PSM sendo Q_a , Q_p e Q_c as vazões das correntes de alimentação, permeado e concentrado respectivamente, e C_a , C_p e C_c suas respectivas concentrações.

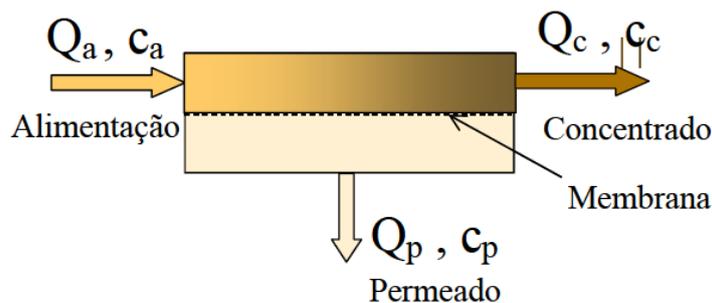


Figura 2.1: Representação esquemática do PSM

O fluxo permeado (equação 2.1) é um parâmetro de desempenho normalmente utilizado nos PSM e expressa de forma quantitativa o rendimento da operação. Ele é calculado pela razão entre a massa permeada através da membrana e o produto da área de permeação com o tempo de operação. A seletividade, o fator de separação, o coeficiente de rejeição e o grau de recuperação são parâmetros que expressam a qualidade do permeado (equações 2.2, 2.3, 2.4, 2.5).

$$J^P = \frac{m_P}{A_m \times t_{op}} \quad (2.1) \quad \alpha_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2.2) \quad \beta_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.3)$$

$$R = \frac{C_{A,i} - C_{P,i}}{C_{A,i}} \quad (2.4) \quad GR = \frac{Q_P}{Q_A} \quad (2.5)$$

J^P – fluxo permeado (kg/m²h)

m_P – massa permeada (kg)

A_m – área de membrana disponível para permeação (m²)

t_{op} - tempo de operação (h)

i, j – componentes

$\alpha_{i,j}$ – seletividade

β_i – fator de separação

x – fração mássica dos componentes na alimentação

y – fração mássica dos componentes no permeado

R – coeficiente de rejeição

$C_{A,i}$ – concentração do componente i na corrente de alimentação

$C_{P,i}$ – concentração do componente i na corrente de permeado

GR – grau de recuperação

Q_P – vazão da corrente de permeado (kg/h)

Q_A – vazão da corrente de alimentação (kg/h)

A escolha do PSM adequado deve ser feita considerando-se as características dos componentes e as propriedades que serão exploradas para se promover a separação. A Tabela 2.1 lista de forma simplificada esta correlação.

Tabela 2.1: Diferença de propriedades dos componentes de uma mistura que define a aplicação de alguns PSM

Propriedade dos componentes	PSM
Tamanho molecular	Microfiltração, Diálise, Ultrafiltração
Pressão de vapor	Pervaporação
Afinidade (solubilidade)	Pervaporação, Permeação Gasosa, Osmose Inversa
Carga elétrica	Eletrodialise

2.2. Membranas poliméricas

RAUTENBACH (1989) define membrana como uma barreira seletiva ao transporte de matéria e energia entre duas fases. Uma definição complementar seria a apresentada pelos autores HABERT, BORGES e NOBREGA (2006) que definem membrana como uma barreira entre duas fases e que, em presença de um gradiente de potencial, permite a passagem das espécies presentes com velocidades distintas.

Alguns fatores podem ser apontados como prioritários na escolha da membrana, são eles: seletividade, permeabilidade, estabilidade mecânica, estabilidade térmica, resistência química, hidrofobicidade e custo (MALDONADO, 1991). Desta forma é de se esperar que o bom desempenho dos PSM esteja intrinsecamente relacionado ao material da membrana e sua morfologia.

As membranas utilizadas são normalmente membranas sintéticas, produzidas a partir de um polímero ou material inorgânico. De modo geral a morfologia dessas membranas pode ser classificada em dois grandes grupos: isotrópicas, que possuem características morfológicas constantes ao longo da espessura, e anisotrópicas, que tem

morfologia variável ao longo da espessura (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Estes grupos ainda podem ser subdivididos em membranas porosas e membranas densas, integrais e compostas. Na Figura 2.2 são representadas de forma simplificada as diversas morfologias de membranas sintéticas.

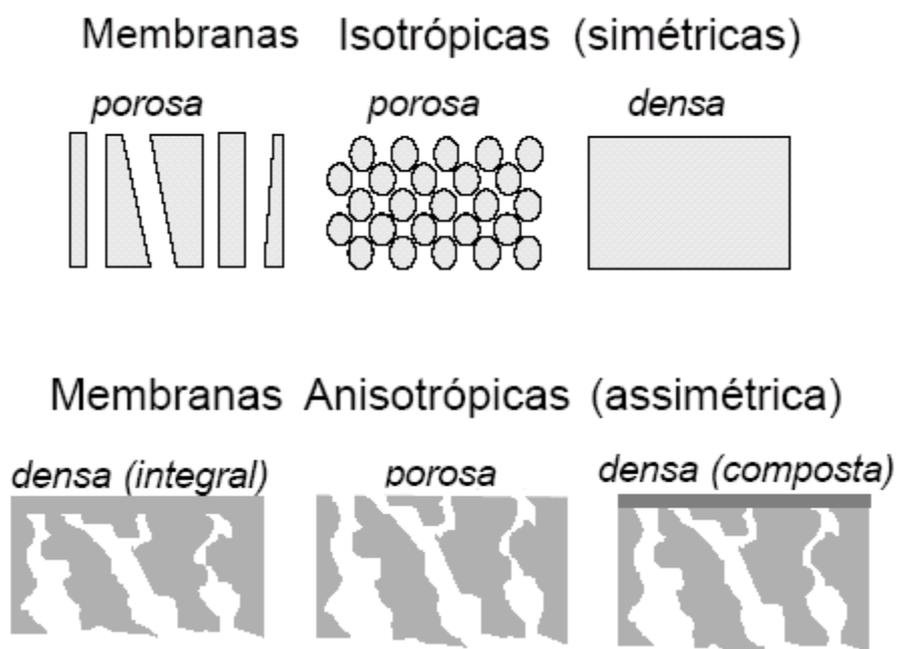


Figura 2.2: Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O mecanismo de transporte de materiais depende diretamente da estrutura da membrana. Para membranas porosas o transporte é dito convectivo e se dá predominantemente por exclusão de tamanho. Já para as membranas densas o transporte é difusivo, passando pelas etapas de sorção e difusão.

Em processos que utilizam membranas densas, a escolha do material da membrana é de suma importância, isto porque nesses casos não basta apenas ser resistente mecânica e quimicamente, é necessário também que haja afinidade entre o material da membrana e o componente a ser permeado. Essa afinidade refere-se à solubilidade do componente no polímero e pode ser expressa em termos do parâmetro binário de interação de Flory-Huggins (equações 2.6 e 2.7), sendo que quanto mais próximo estiver do valor de 0,5, maior a afinidade entre o componente e o polímero.

$$\chi_{ij} = \frac{1}{\phi_j^2} \left[\ln \frac{1}{\phi_i} - \phi_j \right] \quad (2.6) \qquad \phi_k = \frac{x_k / \rho_k}{\sum_k x_k / \rho_k} \quad (2.7)$$

χ_{ij} – parâmetro binário de interação de Flory-Huggins

ϕ_k – Fração volumétrica do componente na mistura

x – fração mássica

ρ – densidade

i – penetrante

j – polímero

k – componente (1-penetrante, 2-polímero)

Um fenômeno que é usualmente observado nos PSM que utilizam membranas densas é a plastificação do polímero. Conforme afirmou-se anteriormente, é importante que haja a interação entre polímero e penetrante, porém o excesso de afinidade faz com que ocorra uma incorporação deste componente dentro da matriz polimérica (inchamento) aumentando a mobilidade segmental das cadeias de polímero e modificando as propriedades mecânicas e a permeabilidade da membrana. Quando isso ocorre, o componente que originalmente ficava retido passa a ter maior facilidade para permear a matriz polimérica (acoplamento de fluxos), mesmo tendo baixa afinidade. Desta forma observa-se a competição dos seguintes efeitos antagônicos: o aumento do fluxo gerado pela maior afinidade polímero-penetrante e a redução da seletividade, gerada pelo inchamento. A reticulação do polímero é uma das maneiras de prevenir o efeito da plastificação, porém existem técnicas de preparo de membrana que ajudam a restringir o inchamento do polímero.

A operação dos PSM depende da aplicação de uma força motriz e, nos casos dos processos que utilizam membranas densas, o mecanismo de transporte é a sorção-difusão. A etapa de sorção é uma etapa termodinâmica que ocorre na superfície da membrana e está intimamente relacionada à afinidade entre penetrante e polímero. A etapa de difusão é uma etapa cinética e refere-se à mobilidade dos componentes no interior da matriz polimérica. Existem diversos modelos, mecanicistas e

fenomenológicos, que descrevem bem a etapa de difusão; porém devido à grande complexidade do sistema de pervaporação, os modelos fenomenológicos são quase que exclusivamente utilizados (CUNHA, 1997). A lei de Fick, por exemplo, é um modelo simples que descreve bem a etapa difusiva do processo de transferência de massa; de modo geral ela utiliza uma constante de proporcionalidade, a difusividade, para descrever a relação entre o fluxo permeado e a força motriz, potencial químico (μ), permitindo ainda a expressão deste em termos de gradiente de concentração (ΔC) ou de pressão (ΔP).

2.2.1. Técnicas de preparo de membranas poliméricas

A morfologia da membrana polimérica está diretamente relacionada à técnica de preparo da mesma. As principais técnicas são: a sinterização, estiramento, irradiação, inversão de fases, extrusão de polímero fundido e recobrimento de suporte poroso. Como neste trabalho foram utilizadas as técnicas de inversão de fases e de recobrimento, estas serão mais detalhadas.

2.2.1.1. Inversão de fases

A maioria das membranas poliméricas comercialmente disponíveis é produzida pela técnica de inversão de fases (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Esta técnica consiste na indução da separação de fases em uma solução polimérica homogênea, sendo esta indução promovida por uma mudança de temperatura, pela imersão da solução polimérica em um banho de não solvente ou pela exposição a uma atmosfera de não solvente (ou inerte) (NUNES e PEINEMANN, 2001). Em termos termodinâmicos pode-se dizer que o objetivo é modificar a condição de equilíbrio do sistema polímero/solvente através da desestabilização do mesmo, passando por um estado de supersaturação até alcançar a nova condição de equilíbrio com o polímero já precipitado. No estado de supersaturação ocorre a separação da solução polimérica em duas fases líquidas, sendo a fase mais concentrada em polímero a precursora da estrutura da membrana e fase menos concentrada responsável pela formação dos poros (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

No processo de indução térmica, o preparo da solução polimérica se dá em altas temperaturas e em seguida é resfriada. Durante a redução de temperatura, a solução pode tornar-se instável, iniciando o processo de separação de fases (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Frequentemente, neste caso a membrana formada é microporosa isotrópica (NUNES e PEINEMANN, 2001).

A utilização de um banho de não solvente permite gerar membranas anisotrópicas densas ou porosas. Nesta técnica, também conhecida como precipitação por imersão, a instabilidade da solução polimérica é causada pela imersão da mesma em um banho de não solvente seguido do processo de transferência de massa entre a solução e o banho devido ao gradiente de potencial químico. Desta forma inicia-se o fluxo difusivo dos componentes de baixa massa molar e, dependendo da relação entre estes fluxos, diferentes morfologias de membrana serão geradas.

A última técnica de indução citada refere-se à precipitação devido à exposição da solução a uma atmosfera de não solvente ou a uma atmosfera inerte. O processo de separação de fases está diretamente relacionado à volatilidade do solvente de modo que à medida que este evapora, o sistema polímero/solvente torna-se instável e mais concentrado em polímero até que ocorra a precipitação devido à presença do não solvente. Esta técnica também é chamada de precipitação por evaporação total do solvente.

A morfologia obtida nas membranas geradas pelo processo de inversão de fases está intrinsecamente relacionada ao mecanismo de transferência de massa. O diagrama de fases ternário de um sistema polimérico permitiria uma análise preliminar das regiões de equilíbrio, do mecanismo de separação e da morfologia final da membrana. No entanto, devido à complexidade inerente ao processo de inversão de fases e aos diversos fenômenos de transporte envolvidos, não é possível obter diagramas ternários para todos os sistemas estudados.

2.2.1.1.1. Mecanismo de separação líquido-líquido e transferência de massa

Através de uma análise termodinâmica do processo de inversão de fases, é possível descrever os mecanismos responsáveis pela formação de membrana através da equação 2.8.

$$\Delta G_m = -T \cdot \Delta S_m + \Delta H_m \quad (2.8)$$

Onde: ΔG_m – variação da energia livre de Gibbs de mistura

T – temperatura

ΔS_m – variação da entropia de mistura

ΔH_m – variação da entalpia de mistura

Sabendo-se que a obtenção de um ΔG_m mínimo é um critério de estabilidade termodinâmica, é possível estabelecer duas premissas que permitirão ou não a separação de fases em um sistema polimérico. São elas:

- a) Se a separação de fases conduzir o sistema a um $(\Delta G_m)_{2f}$ menor que o $(\Delta G_m)_{1f}$ de um sistema homogêneo, haverá separação de fases;

$$(\Delta G_m)_{2f} < (\Delta G_m)_{1f} \quad (2.9)$$

- b) A segunda derivada do (ΔG_m) deve ser positiva.

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta G_m)}{\partial n_i^2} \right]_{T,P,n_j \neq n_i} > 0 \quad (2.10)$$

Desta forma é possível construir gráficos que relacionem estas propriedades à fração volumétrica de mistura, de modo a estabelecer três regiões distintas de estabilidade que darão origem a diferentes morfologias de membrana (Figura 2.3).

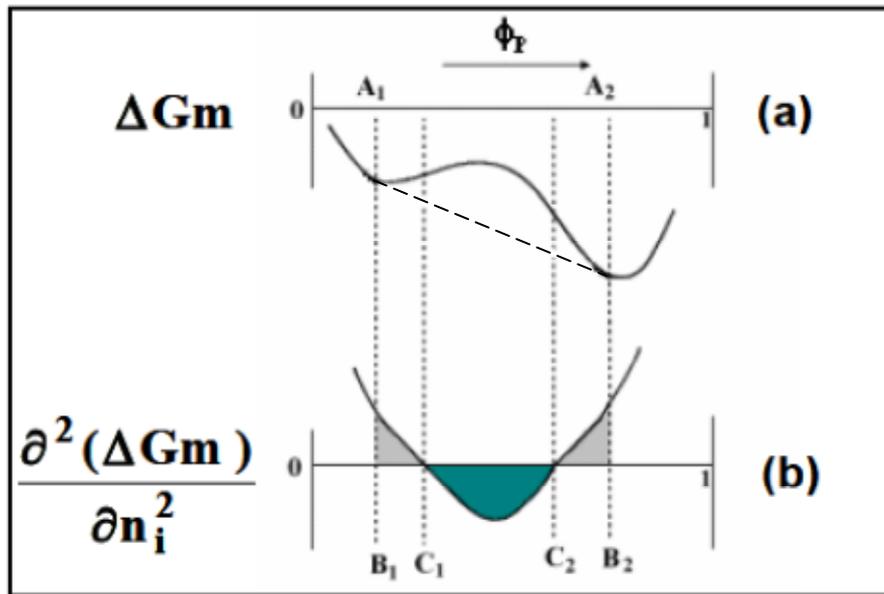


Figura 2.3: (a) Variação da energia livre de Gibbs (a) e propriedade parcial molar do potencial químico (b) para um sistema polimérico parcialmente miscível. ϕ_p é a fração volumétrica de polímero (CARVALHO, 2005)

Na Figura 2.3, os pontos A, B e C representam pontos de mínimo, tangente e pontos de inflexão respectivamente, e delimitam as regiões de estabilidade. Antes de A_1 e depois de A_2 encontra-se a região na qual há apenas uma fase presente; note que os critérios estabelecidos pelas equações 2.9 e 2.10 indicam que nestas condições não ocorre separação de fases. As regiões entre B_1 e C_1 e entre C_2 e B_2 são ditas metaestáveis e levam à separação do sistema polimérico em uma fase rica em polímero e uma fase pobre em polímero; neste caso ocorre a formação de membrana pelo mecanismo de nucleação e crescimento, gerando uma morfologia com poros em forma de células fechadas. Finalmente, entre os pontos C_1 e C_2 encontra-se a região dita instável, na qual há separação de fases, porém não há formação de núcleos; o mecanismo de formação é espinodal e gera uma membrana com poros interconectados.

Ainda na Figura 2.3 é possível observar que os pontos A_1 e A_2 representam composições de equilíbrio na separação de fases, com ΔG_m mínimo e igualdade de potencial químico. Além disso, a reta tangente à curva de ΔG_m nestes pontos, chamados pontos binodais, é uma linha de amarração do sistema e permite conhecer a composição das fases em equilíbrio. Os mecanismos de formação de membrana são apresentados mais claramente do diagrama de fases ternário (Figura 2.4) onde cada vértice representa

um componente puro e P, S e NS representam polímero, solvente e não solvente, respectivamente. No diagrama estão representadas as curvas binodal e espinodal, entre as quais o mecanismo de formação é nucleação e crescimento e a composição pode ser obtida por uma linha de amarração.

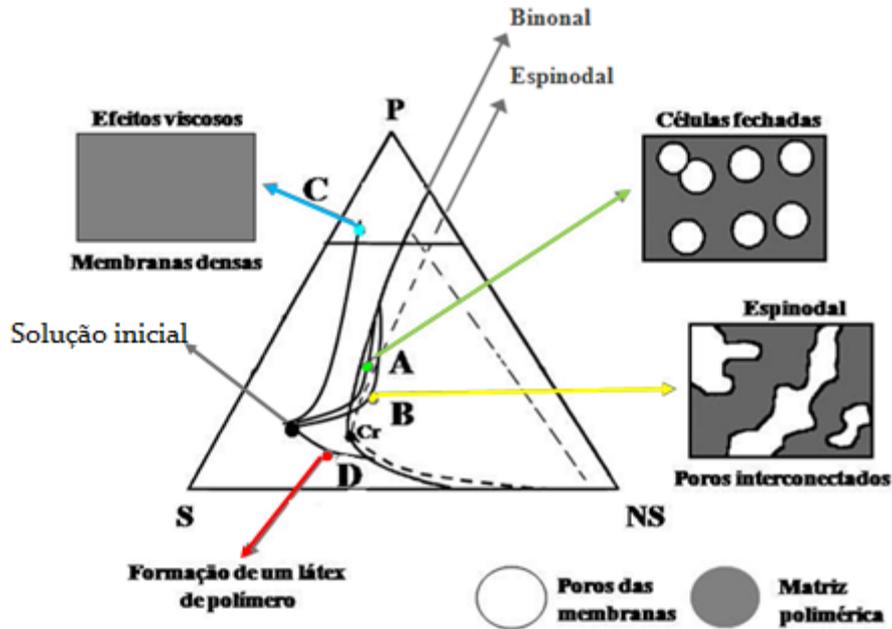


Figura 2.4: Esquema simplificado dos possíveis caminhos cinéticos do diagrama ternário (CARVALHO, 2005)

Partindo-se de uma solução polimérica com concentração conhecida, há pelo menos quatro caminhos possíveis até atingir a nova condição de equilíbrio, a depender da composição inicial e do fluxo dos componentes de baixa massa molar.

Na Figura 2.4, a solução inicial pode seguir o caminho até o ponto A e a membrana será formada pelo mecanismo de separação por nucleação e crescimento, no qual ocorre a formação de núcleos na fase pobre em polímero e, devido aos gradientes de potencial químico, inicia-se o processo de transferência de massa entre a fase mais concentrada e menos concentrada. À medida que a concentração de polímero aumenta em uma das fases, o sistema é conduzido à região de efeitos viscosos e, ao atingi-la, ocorre a precipitação. Note que o ponto A situa-se na região metaestável, entre a curva binodal e espinodal.

No mecanismo de separação espinodal, a solução é levada diretamente à região de instabilidade e a precipitação ocorre de forma instantânea, sem a formação de núcleos (PEISINO, 2009). Os poros formados são altamente interconectados (ponto B). Existe ainda a possibilidade de a solução passar direto para a região de efeitos viscosos (ponto C). Neste caso, não há separação de fases e ocorre a formação de uma membrana densa (isotrópica ou anisotrópica).

Os pontos A, B e C são casos onde a região de separação de fases foi atingida acima do ponto crítico (ponto de interseção entre as curvas binodal e espinodal), representado no diagrama por Cr. Quando a solução percorre um caminho abaixo de Cr (ponto D), a fase a ser nucleada é a fase rica em polímero e resulta na formação de um látex ao invés da formação de uma membrana (DUARTE, 2003).

Existem situações onde a utilização de um aditivo na solução polimérica é necessária, a fim de modificar as características morfológicas na membrana obtida. Entretanto, a presença de um quarto componente promove mudanças nas interações entre os componentes da solução alterando as características de separação de fases do sistema. Nesses casos, pode-se representar o sistema por um diagrama de fases quaternário, porém, devido à complexidade do mesmo, frequentemente utiliza-se um diagrama pseudo-ternário, onde polímero e aditivo são considerados como um único componente (PEISINO, 2009; DUARTE, 2003).

O fluxo de componentes de baixa massa molar, solvente e não solvente, depende da interação entre os componentes presentes no diagrama ternário. A boa interação entre solvente e não solvente é favorável ao processo de precipitação, pois nestes casos há um aumento da região de instabilidade e a presença de polímero na fase menos concentrada torna-se menos expressiva (PEISINO, 2009). Deve haver interação entre polímero e solvente para que ocorra a formação da solução polimérica, todavia sua estabilidade deve ser suficientemente sensível às mudanças de composição causada pela presença do não solvente. A interação polímero e não solvente deve ser baixa a fim de promover a rápida separação de fases e consequente precipitação polimérica.

2.2.1.2. Recobrimento

A técnica de recobrimento é relativamente mais simples se comparada à inversão de fases. Nesta técnica um suporte microporoso obtido comercialmente ou sintetizado em laboratório é recoberto com uma solução polimérica que dará origem à pele densa da membrana anisotrópica final. A formação da camada seletiva se dá por evaporação total do solvente e pode ser feita com exposição direta ao ambiente ou em atmosfera inerte.

2.3. Módulos de membranas

As membranas podem ser produzidas na forma plana ou cilíndrica e, a depender da forma de apresentação, podem ser dispostas em diferentes módulos de permeação.

A densidade de empacotamento fornece a relação entre a área superficial da membrana disponível para permeação e o volume do módulo (A/V) (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Para a realidade industrial é importante que essa relação seja a maior possível, pois desta forma torna-se viável a obtenção de alto fluxo permeado utilizando-se um equipamento que ocupe pouca área. Pelos dados da Tabela 2.2 verifica-se que o módulo de fibra oca é o mais adequado para ser utilizado na indústria.

Tabela 2.2: Densidade de empacotamento de diferentes módulos de membranas (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006)

Tipo de Módulo	Densidade de empacotamento (m²/m³)
Tubular	30
Placa/Quadro	500
Espiral	900
Capilar	1.000
Fibra oca	10.000

2.4. Pervaporação

O termo pervaporação foi introduzido por KOBER (1917) quando publicou um artigo onde relatava que quando uma mistura de tolueno e água era confinada em um pequeno saco confeccionado por uma membrana natural de “collodium” (nitrato de celulose), sendo em seguida exposto a ventilação forçada, havia uma passagem preferencial de água; por esta observação KOBER percebeu que havia neste experimento um potencial para separar misturas líquidas de difícil separação em condições moderadas através de uma membrana (NUNES e PEINEMANN, 2001).

No final da década de 50, estudos voltados para síntese de membranas e aplicação do processo de pervaporação foram desenvolvidos por BINNING e JAMES (1958) visando às separações de líquidos orgânicos pertinentes à indústria petroquímica; mais tarde, este mesmo autor viria a submeter a primeira patente relacionada ao tema (BINNING, 1961).

Embora as pesquisas em pervaporação datem do início do século XX, apenas na década de 80 o avanço na tecnologia de membranas permitiria a construção de sistemas de pervaporação economicamente viáveis. Paralelamente, o avanço nas pesquisas sobre pervaporação pode ser constatado pelos dados apresentados na Figura 2.5, que mostram o crescente número de artigos publicados na área. No início da década de 80 foi desenvolvido e comercializado pela GFT (atual Sulzer) o primeiro sistema de pervaporação para remover água de líquidos orgânicos, sendo implantada no Brasil uma planta piloto em uma usina de açúcar e álcool. A partir de 1989, a GFT implantou algumas unidades industriais na Europa (NUNES e PEINEMANN, 2001). Em 1999 cientistas da Petro Sep. Membrane Technologies Inc. produziram um novo tipo de membranas de pervaporação, mais robusta e quimicamente mais resistente, disponíveis na forma de membrana plana e fibra oca (LI *et al*, 2008).

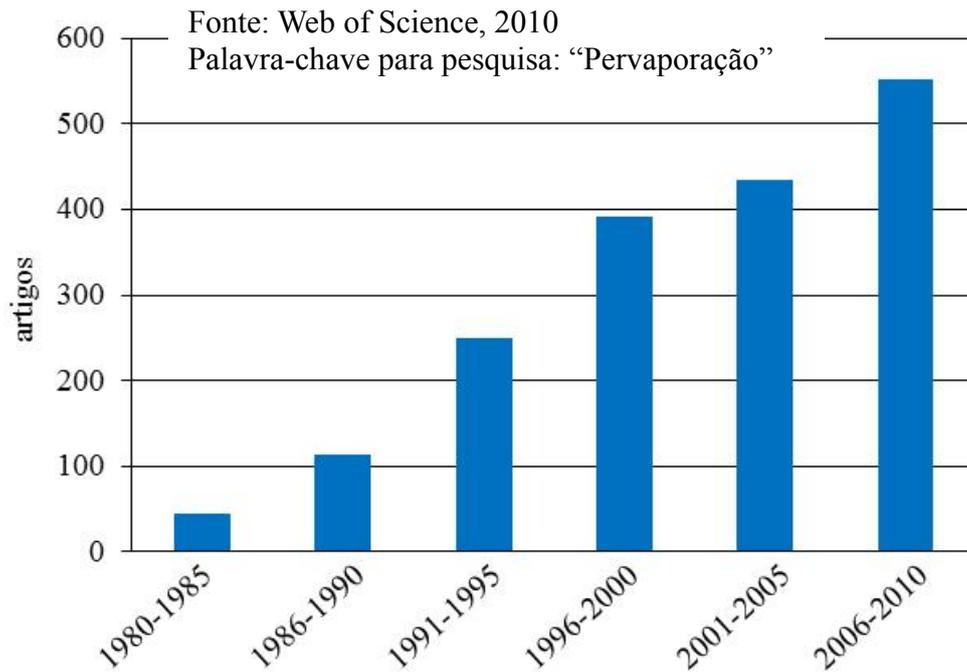


Figura 2.5: Artigos científicos publicados desde a década de 80

No Brasil os estudos relacionados aos processos de separação com membranas tiveram início no final da década de 60 com a criação do Laboratório de Permeação através de Membranas (PAM), vinculado ao programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Desde então, muitos estudos voltados para permeação de gases e pervaporação foram desenvolvidos como, por exemplo, os trabalhos de HABERT (1971), PIERZINSKI (1973) e CAMPELLO (1981), voltados para o fracionamento de líquidos orgânicos. Outros trabalhos de grande relevância foram os de PEREIRA (1995), que avaliou o mecanismo de transferência de massa no processo de pervaporação, e de PESSOA (1983), que testou membranas de poliuretano para o fracionamento de misturas etanol/água. Foram utilizadas também técnicas para modificação superficial da membrana nos trabalhos de VILLANI (2006) e VIDAURRE (2001) que propuseram modificações pela tecnologia de irradiação por plasma. Em 1995 CHAMBERLAIN *et al* (1995) propuseram o uso da pervaporação em processos híbridos para desidratação de óleo fúsel de correntes industriais. Mais tarde, SHEPHERD (2000) desenvolveu um estudo para aplicação do processo de pervaporação na recuperação de aromas de suco de laranja. Algumas pesquisas foram desenvolvidas para aplicação do processo de pervaporação na área ambiental como foi o caso do trabalho de ALMEIDA (2007). Trabalhos mais recentes foram desenvolvidos

por FERNANDES (2010) no sentido de buscar em polímeros naturais novos materiais para síntese de membranas para desidratação de etanol por pervaporação. CUNHA (1997 e 2001) desenvolveu filmes densos a base de poliuretano para separação de misturas de líquidos orgânicos bicomponentes e multicomponentes. Ainda na separação de líquidos orgânicos têm-se os trabalhos de FIGUEIREDO (2004) e de OLIVEIRA (2008) que propuseram o uso da pervaporação associada à esterificação para purificação de ácidos orgânicos.

As membranas hidrofílicas foram as primeiras a serem utilizadas no processo de pervaporação, sendo a desidratação de solventes a área mais difundida industrialmente (SHEPHERD, 2000). A maioria das membranas hidrofílicas comerciais é à base de poli(álcool vinílico) (PVA), reticulado ou não, sendo esta uma boa opção para extração de água de solventes orgânicos.

As membranas hidrofóbicas por sua vez permitem o tratamento de efluentes para retirada de espécies orgânicas. Atualmente o principal campo de aplicação destas membranas encontra-se na recuperação de componentes de aromas; o processo de pervaporação constitui uma alternativa promissora devido à alta seletividade e possibilidade de operação em temperaturas moderadas. Este último aspecto, em particular, é especialmente importante no caso de compostos de aroma sensíveis ao calor, além de implicar um menor consumo de energia. (AROUJALIAN e RAISI, 2007; BAUDOT *et al.*, 1999).

2.4.1. Descrição do processo de pervaporação

Pervaporação é um processo que envolve a transferência de massa de uma fase líquida para uma fase gasosa através de uma membrana densa, sendo o único processo com membranas onde ocorre mudança de fase quando os componentes da mistura passam da alimentação para o permeado. Tal processo só é possível devido a uma diferença de pressão parcial entre as fases separadas pela membrana, sendo necessário que a pressão aplicada ao permeado seja menor que a pressão de vapor dos componentes da mistura.

Atualmente utilizam-se três métodos para provocar a remoção do permeado (NIJHUIS, 1990). São eles:

- A) Utilização de uma bomba de vácuo no lado permeado, fazendo com que a pressão relativa seja menor que a pressão de saturação dos componentes;
- B) Passagem de gás inerte no lado permeado da membrana de forma transversal ao fluxo;
- C) Aumento de temperatura da alimentação. Neste caso, o aumento de temperatura provocará um aumento do coeficiente de atividade dos componentes e facilitará a passagem dos compostos menos solúveis na solução de alimentação para a forma vapor.

Os três métodos apresentados acima possuem um custo energético. No entanto é possível obter uma melhor relação custo/eficiência na utilização de bomba de vácuo. Embora esta possua um custo operacional mais elevado, os fluxos alcançados nesta técnica são bem maiores e não há resistência adicional na etapa de condensação dos permeantes (o gás inerte dificulta a transferência de calor tornando a etapa de condensação mais onerosa) (NIJHUIS, 1990). Em escala laboratorial usualmente utiliza-se uma bomba de vácuo acoplada à saída da célula de permeação; industrialmente é realizado um resfriamento no vapor permeado que, devido à condensação espontânea, estabelece um vácuo parcial (BAKER, 2004).

A força motriz do processo de pervaporação é representada pela diferença de potencial químico entre as fases da alimentação e do permeado. Na pervaporação a principal contribuição ao potencial químico está relacionada à atividade do componente e o aumento da pressão da alimentação pouco contribui para a alteração da força motriz, ou seja, na atividade em líquidos (NIJHUIS, 1990). No entanto, a utilização de vácuo no lado permeado intensifica a diferença de pressão parcial dos componentes, ou seja, intensifica o gradiente de atividade.

Usualmente os fluxos permeados no processo de PV são relativamente baixos (de 0,1 a 5 kg/m²h) tornando-o mais atrativo quando a solução de alimentação possui pequenas quantidades do componente a ser removido da fase líquida (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

As membranas utilizadas são membranas do tipo densas e o mecanismo de transporte se dá por sorção-difusão. Inicialmente ocorre a sorção dos componentes que

possuem maior afinidade com a membrana. Nesta etapa, devem ser considerados alguns parâmetros como solubilidade que representam uma medida de “afinidade” do componente pelo material polimérico que constitui a membrana. A próxima etapa corresponde à difusão na membrana; este mecanismo considera parâmetros como coeficiente de partição e coeficiente de difusão, além do gradiente de concentração (potencial químico) nas superfícies da membrana. A terceira e última etapa corresponde a dessorção dos componentes na forma de vapor; nesta etapa as moléculas que chegam à “jusante” da membrana deparam-se com uma pressão mais baixa que sua pressão de vapor e por isso vaporizam.

Na Figura 2.6, onde é apresentado o mecanismo de sorção-difusão, o gradiente de potencial químico estabelecido entre as duas superfícies da membrana é representado graficamente por uma linha contínua e indica que o transporte vai da região de maior para o menor potencial. No entanto quando este mesmo potencial é expresso em termos de concentração, há uma descontinuidade na interface de ambas as fases com a membrana isto porque os coeficientes de atividade dos componentes nas fases envolvidas são diferentes.

As etapas de sorção e difusão determinam o fluxo através da membrana e por isso a permeabilidade dos componentes resulta de contribuições dessas duas etapas. Já a etapa de dessorção não representa uma resistência significativa ao processo e só é considerada no equacionamento dos modelos de transporte quando a pressão do permeado é maior que a pressão de vapor dos componentes.

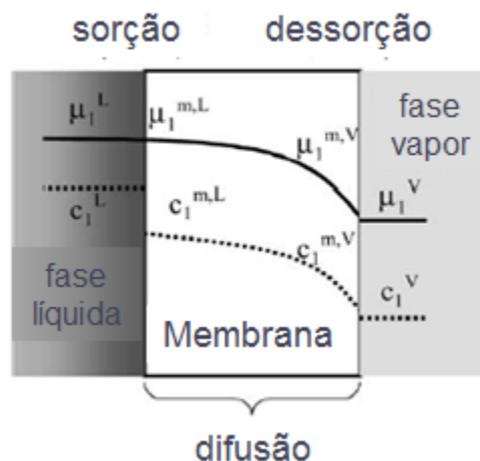


Figura 2.6: Representação do mecanismo de sorção-difusão no processo de pervaporação

Os principais fatores que afetam o desempenho da membrana no processo de pervaporação são (SMITHA, 2004):

- i. Composição e concentração da alimentação, que afetam diretamente o mecanismo de sorção;
- ii. Gradiente de pressão parcial dos componentes na alimentação e no permeado (força motriz do processo);
- iii. Temperatura (T) – considera-se que o fluxo permeado aumenta exponencialmente, seguindo uma variação tipo Arrhenius, sendo positiva a influencia de T no fluxo e negativa na seletividade;

$$J = J_0 \cdot \exp(-E_p/RT) \quad (2.11)$$

J_0 – parâmetro da equação

E_p – energia de ativação para a permeação

R – constante universal dos gases

- iv. Concentração de polarização

O processo de pervaporação possui algumas peculiaridades que influenciam diretamente o seu desempenho. Dois parâmetros são importantes para avaliar o desempenho do processo: o fluxo permeado e a seletividade (equações 2.1 e 2.2).

O fenômeno da polarização de concentração (formação de um gradiente de concentração entre o seio da mistura líquida e a superfície da membrana) influencia diretamente esse fluxo. Ocorre durante o período inicial do processo, denominado de regime transiente, onde irá acontecer a formação de um perfil de concentração perpendicular à superfície da membrana. Ele é decorrente da permeação preferencial dos componentes e promove, próximo à superfície da membrana, um aumento da concentração da espécie retida e a diminuição da concentração do componente que permeia preferencialmente pela membrana. O estabelecimento de um gradiente de concentração provoca uma resistência adicional à transferência de massa, levando à diminuição do fluxo permeado. Uma forma de reduzir este efeito está relacionada às condições de escoamento dentro da célula de permeação; quanto maior o número de Reynolds (proporcionado por vazões de alimentação mais elevadas) menor o efeito da polarização de concentração.

2.4.2. Aplicações da pervaporação

As aplicações do processo de pervaporação podem ser divididas em três grandes grupos:

- **Desidratação de solventes orgânicos**

É a área de aplicação mais difundida do processo de pervaporação, podendo se subdividir em desidratação de misturas binárias, desidratação de misturas orgânicas multicomponentes e remoção de água de misturas reacionais (CUNHA, 2001).

Pelo número de publicações na área, constata-se que a desidratação de misturas binárias do tipo álcool/água é a aplicação mais importante, o que pode ser comprovado também pelo número de unidades de pervaporação em funcionamento para este fim (ZHANG e DRIOLI, 1995).

- **Remoção de compostos orgânicos voláteis (COV)**

Embora seja uma área de aplicação recente, tem mostrado grande evolução e interesse por parte das indústrias devido à rigidez nas normas ambientais. O processo de pervaporação mostra-se eficiente nesse tipo de remoção principalmente por se tratar de efluentes com baixa concentração de compostos a serem removidos (na faixa de mg/L).

De acordo com NIJHUIS (1990), esta técnica mostra-se mais economicamente viável que os processos tradicionalmente utilizados. Em 1992, BORGES (1993) estudou a remoção de COV de soluções aquosas por pervaporação. Em 2011, BRAGA JUNIOR. (2011) mostrou em seu trabalho bom desempenho para recuperação de hidrocarbonetos voláteis através de permeação em membranas compostas com camada seletiva de poliuretano e suporte de poli(éter-sulfona).

- **Separação orgânico-orgânico**

A separação de líquidos orgânicos representa um grande potencial de uso da pervaporação devido à formação de misturas com composição azeotrópica ou características físico-químicas muito semelhantes. Embora o uso industrial deste processo ainda não seja aplicado para este fim, vem sendo realizados diversos estudos no intuito de obter membranas com desempenho adequado em termos de seletividade e

fluxo, a fim de promover a separação de líquidos orgânicos de modo mais eficiente e econômico que os processos utilizados atualmente (HUANG, 1991).

2.5. Separação de líquidos orgânicos por pervaporação

Os produtos derivados da indústria química e petroquímica são de extrema importância para a sociedade em sua totalidade. Essas indústrias são caracterizadas principalmente por serem indústrias de transformação e por isso tem como etapas vitais processo de separação, concentração e purificação.

A separação de líquidos orgânicos está inserida neste contexto, sendo a destilação, absorção e extração os processos mais utilizados para este fim. Esses processos convencionais, embora amplamente utilizados, apresentam desvantagens como alto custo energético, grande esforço em termos de projeto, alto impacto ambiental, além de que parte das misturas de líquidos orgânicos não é processada de forma eficiente devido à formação de azeótropo ou por seus componentes possuírem pontos de ebulição muito próximos (BAKER, 2004). A pervaporação mostra-se como uma alternativa para viabilizar esse tipo de separação, podendo ser aplicada de forma isolada ou em processos híbridos (PSM e processo convencional). A maioria das pesquisas nessa área tem como objetivo principal a procura de novos materiais poliméricos para uma separação específica, visto que há muitas possibilidades de aplicação (CUNHA, 2001).

As misturas orgânicas podem ser divididas em três grandes categorias: polar/apolar, aromático/alifático e isômeros. Em todas as categorias encontram-se compostos importantes para a indústria, como é o caso do metil terc-butil-éter (MTBE), composto amplamente utilizado para aumento da octanagem da gasolina e que, durante sua síntese, resulta na formação de azeótropo com o metanol (CUNHA, 1997).

A indústria de refino de petróleo utiliza atualmente uma gama de processos chamados “Complexo aromático” para produzir os intermediários petroquímicos básicos (BTX – benzeno, tolueno, xileno) que darão origem aos produtos finais; o benzeno, por exemplo, é um dos aromáticos mais versáteis utilizados para gerar mais de 250 produtos (MEYERS, 2003). O Complexo mais simples utilizado para produzir BTX consiste em três processos: Hidrotratamento da nafta, para remoção de compostos sulfurados e nitrogenados; Reforma catalítica, onde são produzidos os compostos

aromáticos; e Extração de aromáticos, para a extração de BTX (MEYERS, 2003). Além da obtenção de BTX representado na Figura 2.7, outras rotas mais complexas são utilizadas na indústria petroquímica e todas elas passam por etapas onde a separação de líquidos orgânicos é essencial, reforçando assim a necessidade de processos cada vez mais eficientes.

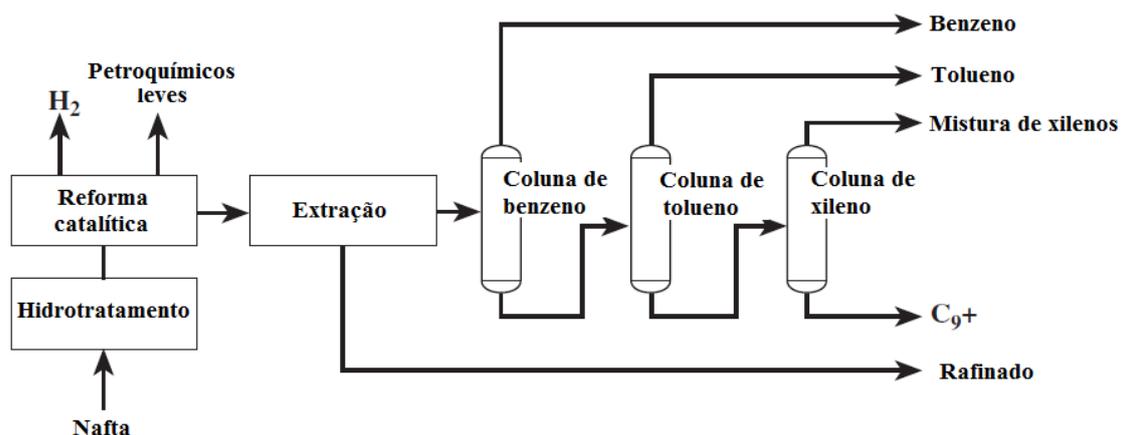


Figura 2.7: Complexo aromático simples para obtenção de BTX (MEYERS, 2003)

Conforme apresentado nos fundamentos teóricos, a seleção do material da membrana é de extrema importância para o bom funcionamento do processo de pervaporação. Nas últimas décadas um grande número de produção bibliográfica foi gerado com o intuito de produzir membranas adequadas para separação de hidrocarbonetos por pervaporação; porém a baixa representatividade no número de patentes nesta bibliografia (apenas um terço do total) mostra que as pesquisas ainda são predominantemente de cunho científicos e não comercial (SEMENOVA, 2004).

A separação de líquidos orgânicos tem sido tema de estudo de diversos artigos científicos. Muitos autores focam suas pesquisas em busca de novos materiais para fabricação de uma membrana com desempenho adequado tendo em vista que o uso das membranas poliméricas comercialmente disponíveis não tem atendido às necessidades industriais devido ao alto grau de inchamento da membrana e a sua degradação (FENG e HUANG, 1997).

Uma alternativa é a síntese de membranas inorgânicas com maior controle do tamanho de poros; neste tipo de membrana a camada seletiva polimérica governa o

mecanismo de separação enquanto o suporte inorgânico é responsável pela integridade mecânica da mesma (YOSHIDA e COHEN, 2003). Este tipo de membrana composta é reconhecido por apresentar estabilidade mesmo quando em contato com líquidos nos quais o polímero puro seria completamente solúvel isto porque ocorrem reações de reticulação entre o material orgânico e inorgânico no momento da síntese da membrana (SMITHA *et al*, 2004).

Outro tipo de membrana que vem sendo explorada em diversos trabalhos são membranas contendo zeólitas. Estes materiais são conhecidos por facilitar a separação de orgânicos devido ao mecanismo de sorção preferencial, difusão preferencial ou peneira molecular (MOHANTY e MCCORMICK, 1999).

Embora tradicionalmente o PVA seja utilizado para desidratação, MANDAL e BHATTACHARYA (2008) aplicaram este material para fracionamento de líquidos orgânicos. Neste trabalho os autores verificaram que houve uma sorção preferencial do PVA por benzeno e que, apesar do baixo fluxo permeado obtido (0,06 kg/m²h), a seletividade pode alcançar valores em torno de 30 a partir de uma alimentação de 40% de aromático. Considerando que neste trabalho foi utilizado um filme denso, é justificável o baixo fluxo obtido.

Outra abordagem muito comum no uso de materiais poliméricos é tentar melhorar as propriedades de determinado polímero através da técnica de copolimerização. Utilizando-a é possível aliar as melhores características dos polímeros envolvidos de modo a evidenciá-las na membrana produzida. MATSUI e PAUL (2002, 2003) produziram filmes densos a partir de poli (metacrilato de metila-co-ácido acrílico) e conseguiram reduzir o inchamento da membrana sem afetar significativamente o desempenho da mesma.

A técnica de reticulação também é muito utilizada, pois para fracionamento de líquidos orgânicos, o problema do inchamento é frequentemente constatado. ROIZARD *et al* (2001) sintetizaram filmes de poliuretano reticulado a fim de reduzir o efeito da plastificação na pervaporação de mistura tolueno/ n-heptano; embora tenha verificado o efeito do acoplamento de fluxo dos componentes ocasionado pelo inchamento, o autor alcançou bom desempenho nos experimentos.

O uso de membranas compostas vem sendo abordado na literatura visando aumentar o fluxo permeado sem prejudicar a seletividade da membrana. Ainda neste

contexto, alguns autores optam por fazer modificações na camada seletiva dessas membranas de modo a otimizar o desempenho das mesmas.

Encontram-se também registrados na literatura alguns trabalhos que propõem a fabricação de membranas compostas pela técnica de preenchimento de poros. LI *et al* (2011) propuseram o preenchimento dos poros de uma membrana de ultrafiltração de poliacrilonitrila (PAN) através da técnica de irradiação por plasma de monômeros de polietilenoglicol (PEG); além de ter controlado o efeito de inchamento, obteve-se um bom desempenho na pervaporação de uma mistura tolueno/n-heptano, conseguindo um fator de separação de 7,8 e fluxos permeados maiores que 1,62 kg/m²h.

2.5.1. Separação de solventes polares e apolares

A primeira aplicação da pervaporação para este tipo de separação data da década de sessenta e foi desenvolvida por BINNING *et al* (1961). Neste trabalho foram utilizadas membranas hidrofóbicas de polietileno (PE) e polipropileno (PP) para separar álcool e tolueno. No entanto os resultados obtidos não foram satisfatórios, pois a membrana selecionada não possuía nenhum grupo funcional que permitisse a sorção preferencial de um dos componentes.

Outras pesquisas foram realizadas no intuito de obter bom desempenho da pervaporação para separação de compostos polares e apolares e obtiveram resultados promissores. APTEL *et al* (1976) utilizaram membranas de politetrafluoretileno (PTFE) enxertado para separar metanol de tolueno e obtiveram boa seletividade porém baixo fluxo permeado.

MANDAL e PANGARKAR (2002, 2003) avaliaram o desempenho de membranas de celulose e PVA para a separação de misturas metanol/benzeno e metanol/tolueno obtendo bons resultados de fluxo e seletividade.

Outro tipo de mistura muito comum e de grande interesse por parte da indústria é a separação de MTBE/metanol para a qual vem sendo estudado o uso de diversos materiais poliméricos (DOGIHERE *et al*, 1994; SANO *et al*, 1995), inclusive polímeros naturais (YONG e LEE, 1999), para viabilizar sua separação por pervaporação.

2.5.2. Separação de isômeros

Na área de isômeros de xilenos várias pesquisas foram realizadas após o trabalho pioneiro de BINNING (1961), no entanto sem registro de fatores de separação que estimulassem a aplicação industrial. Destaca-se entre as pesquisas recentes o uso de β -ciclodextrina em membranas de PVA para o fracionamento de misturas de p-xileno/m-xileno por pervaporação (CHEM *et al*, 2000); neste trabalho o uso da β -ciclodextrina tinha como principal objetivo aumentar a seletividade das membranas de PVA.

2.5.3. Separação de aromático/alifático

A mistura de aromático/alifático representa um dos grandes desafios no processo de separação por pervaporação, haja vista o número de trabalhos publicados com esse foco. A separação de benzeno/ciclo-hexano, benzeno/n-hexano e tolueno/n-heptano são frequentemente utilizadas para representar esse tipo de mistura.

Neste trabalho a mistura padrão utilizada foi benzeno/n-hexano tendo em vista o grande número de processos onde esses solventes estão envolvidos. O n-hexano é utilizado como solvente, na indústria de tintas e borracha, e na extração de óleo vegetais, na indústria alimentícia. Atualmente o n-hexano é obtido a partir da etapa catalítica de hidrogenação de uma corrente oriunda do processo de destilação do petróleo. Esta etapa é altamente dispendiosa em termos de capital e de energia além de requerer alta eficiência na conversão dos compostos aromáticos, principalmente para o uso na indústria alimentícia onde é exigido grau zero de benzeno.

É possível também encontrar um padrão no que tange aos polímeros que constituem a membrana. De modo geral eles se dividem em duas categorias (MATSUI e PAUL, 2002):

- Polímeros vítreos como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de etileno)-glicol (PETG) (SARTORI e HO, 1990), policarbonato (PC) (SARTORI *et al*, 1991) e poliimidas (HAO *et al*, 1997; FANG *et al*, 1999)
- Copolímeros com segmentos rígidos e flexíveis como uretano, amida, imida, ligações éster (SCHUCKER, 1991; THALER *et al*, 1991; HO *et al*, 1990; HO *et al*, 1991)

As pesquisas nessa área começaram no início da década de sessenta, com muitos estudos voltados para a separação de benzeno e ciclo-hexano. Em 1961, MARTIN e KELLY (1961) usaram uma membrana a base de ésteres de celulose modificada com 20% m/m de éster polifosfonado para separar uma mistura com 50% m/m de benzeno chegando a uma concentração de 73% m/m deste componente no permeado com fluxo de 1 kg/m²h. Os bons resultados obtidos serviram de base para outros autores que utilizando a mesma membrana porém contendo 50% de éster polifosfonado e chegaram a uma concentração de 90% de aromáticos no permeado e fluxo de 1,6 a 2 kg/m²h (CABASSO *et al*, 1974).

A separação de benzeno e n-heptano pelo uso de membranas à base de polímeros elastoméricos, como a borracha polibutadieno-acrilonitrila (NBR) e polibutadieno-estireno (SBR), foi proposta por BRUN (1976). Os autores obtiveram altos valores de seletividade (70% de aromáticos no permeado) e fluxo de 0,5 kg/m²h. Desta forma despertou-se o interesse no meio científico pelo uso de elastômeros e outras misturas com polímeros elastoméricos.

O uso de membranas de poliuretano foi introduzido por ELFRET *et al* (1978) quando propuseram o uso de um filme de PU com 10 µm de espessura para separar aromático de alifático por pervaporação; partindo-se de uma solução com 20% de aromáticos, chegaram a fluxos de 0,3 kg/m²h e uma concentração de 58% de aromático no permeado. CUNHA (1997) também utilizou filmes densos de poliuretano para fracionar misturas de benzeno e n-hexano, obtendo fluxo permeado de 0,42 kg/m²h e seletividade de 4,6 para uma alimentação de aproximadamente 50% de aromáticos, operando em temperatura ambiente.

Considerando o efeito do inchamento neste tipo de processo, iniciou a busca por técnicas de preparo de membrana que inibissem ou limitassem este efeito e assim fossem obtidos melhores fluxos permeados e seletividades. CABASSO *et al* (1974) e INUI *et al* (1999) utilizaram a técnica de copolimerização e obtiveram excelentes valores de seletividade.

AOUINTI *et al* (2009) investigaram o uso de uma membrana híbrida a base de policloreto de vinila (PVC) para separação de tolueno e n-heptano. Neste trabalho, o autor comparou o desempenho de uma membrana densa de PVC (polímero comercialmente disponível e com grande afinidade para solventes aromáticos) com uma membrana híbrida contendo nanopartículas de argila (NANOCOR 130) objetivando

aumentar a área superficial de sorção para compostos aromáticos. Partindo de uma alimentação de 50% m/m de tolueno a 74°C, observou-se que o fluxo permeado aumentou aproximadamente seis vezes após a adição da nano-partícula, chegando a 1,4 kg/m²h.

O desempenho da pervaporação para a mesma solução de tolueno e n-heptano foi estudada por SCHWARZ e MALSCH (2005), utilizando uma membrana híbrida com polieletrólitos. Foi avaliado o desempenho de uma membrana composta com uma pele densa SEC (sulfo-etil celulose) reticulada com surfactante catiônico, suportada por uma membrana de ultrafiltração de poliacrilonitrila (PAN). Para uma alimentação de 20% m/m de tolueno a 80°C obteve-se um fluxo de 0,98 kg/m²h e seletividade de 4,2. É importante destacar que a alta temperatura de operação contribui positivamente para obtenção de alto fluxo permeado.

Na Tabela 2.3 encontram-se os dados da literatura para comparação dos resultados.

Tabela 2.3: Dados da literatura para pervaporação de misturas aromático/alifático

Referência	Camada seletiva	Alimentação (% m/m)	Temperatura (°C)	J_{10} (kg/m ² h)	Seletividade (α)
MARTIN e KELLY (1961)	éster de celulose + éster fosfonado (50%)	50% benzeno – ciclohexano	80	10	2,7
CABASSO <i>et al</i> (1974)	éster de celulose + éster fosfonado (50%)	50% benzeno – ciclohexano	80	0,16	9,0
BRUN (1976)	NBR e SBR	20% benzeno – n-heptano	30	0,5	9,3
ELFRET <i>et al</i> (1978)	PU	20% benzeno – ciclohexano	25	0,3	5,5
CUNHA (1997)	PU	50% benzeno – n-hexano	28,5	3,26	4,6
INUI <i>et al</i> (1999)	DSDA-DDBT	60% benzeno – ciclohexano	78	0,09	32
AOUINTI <i>et al</i> (2009)	PVC + nanopartícula de argila	50% tolueno – n-heptano	74	1,4	2,0
SCHWARZ e MALSCH (2005)	SEC + polieletrólito	18,9% tolueno – n-heptano	80	0,49 - 1,5	4,2

2.5.3.1. Membranas híbridas: polímero-ciclodextrina

Em vias de melhorar o desempenho das membranas poliméricas, vem sendo utilizados misturas entre os materiais poliméricos e outros compostos que viriam a aumentar a superfície de sorção ou a seletividade inerente do material. A ciclodextrina (CD) vem sendo utilizada com esse fim, pois as características morfológicas desta molécula favorecem a captura de compostos aromáticos.

Atualmente, além dos processos de separação com membranas, as ciclodextrinas são utilizadas em inúmeras áreas, incluindo as indústrias agroquímica, farmacêutica, cosmética, alimentar, têxtil, entre outras (OLIVEIRA *et al*, 2009). Ciclodextrinas são carboidratos cíclicos de origem natural que possuem uma estrutura tridimensional com uma cavidade hidrófoba, permitindo a formação de complexos de inclusão com uma grande variedade de moléculas (ANDREAUS *et al*, 2010). A formação destes complexos está diretamente relacionada à capacidade de ajuste (polaridade, tamanho, geometria) da molécula hóspede na cavidade da ciclodextrina. Compostas por unidades de glicose, as CD's podem receber diferentes nomenclaturas a depender do número de meros de glicose presente (Figura 2.8).

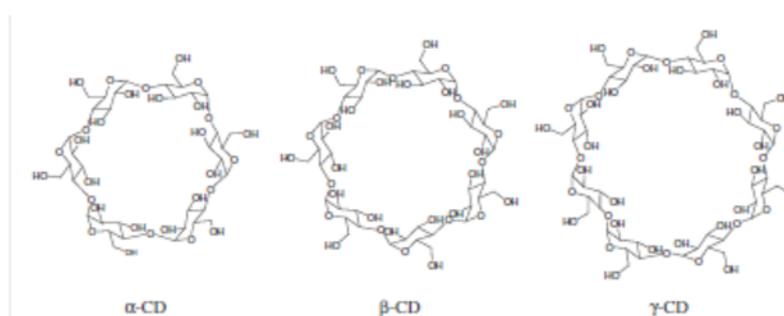


Figura 2.8: Estrutura química da α , β e γ -ciclodextrinas com 6, 7 e 8 unidades de glicose respectivamente (ANDREAUS *et al*, 2010)

Existem duas formas de funcionalizar a superfície de um polímero pelo uso das CD's, são elas: a fixação temporária que ocorre geralmente através de interações fracas como interações iônicas e forças de Van der Waals, e normalmente podem ser rompidas em presença de água devido à hidrossolubilidade da molécula de CD; a fixação permanente que depende da formação de ligações mais fortes como ligações covalentes

que poderiam ser estabelecidas pelo processo de reticulação, por exemplo (ANDREAUS *et al*, 2010).

A CD mais utilizada nos trabalhos de separação de compostos aromáticos e alifáticos é a β -ciclodextrina devido ao fato de seu diâmetro interno ser muito próximo ao diâmetro cinético da molécula de benzeno (5,85 Å) como é mostrado na Tabela 2.4. No entanto o uso de outros tipos de CD's também é verificado na literatura, dependendo especificamente do tipo de aplicação e do tamanho da molécula a ser complexada.

Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas das ciclodextrinas

CD	Nº de unidade de glicose	Diâmetros da cavidade interna (Å)
α -CD	6	4,7 – 5,3
β -CD	7	6,0 – 6,5
γ -CD	8	7,5 – 8,3

Outra abordagem também muito utilizada é o uso da ciclodextrina modificada ou reativa. Estas modificações, que podem ser feitas pela inclusão de diferentes radicais na molécula de CD, podem diminuir as interações entre uma molécula e outra de CD, alterar sua solubilidade em água e em diferentes solventes orgânicos (ANDREAUS *et al*, 2010). A presença de grupos catiônicos ou aniônicos pode facilitar o “ancoramento” desta molécula em diversos polímeros.

LUE e PENG (2003) propuseram a síntese de uma membrana de poliuretano híbrida com uma β -ciclodextrina hidroxipropilada (HP- β -CD) para separação de benzeno e ciclo-hexano por pervaporação. Para uma alimentação de 50% m/m, observou-se que o fluxo permeado aumentou 5 vezes e a seletividade aumentou aproximadamente 75% em relação a membrana de PU pura, isenta de CD.

Em 2005, PENG *et al* (2006) estudaram o desempenho da pervaporação de benzeno/ciclo-hexano utilizando membranas reticuladas de PVA/ β -ciclodextrina e

obtiveram um aumento de aproximadamente 62% no fator de separação e de 34% no fluxo permeado.

Outro trabalho mais recente para a separação de aromáticos e alifáticos foi desenvolvido por RÖLLING *et al* (2010) que estudaram o fracionamento de misturas de tolueno e ciclo-hexano por pervaporação, utilizando membranas reticuladas formadas a partir de acrilato de ciclodextrina. Os resultados obtidos mostraram que para 10% m/m de aromáticos na alimentação, obteve-se seletividade de 14, aproximadamente o triplo da seletividade para membranas sem ciclodextrina.

Desta forma, os resultados obtidos na literatura mostram-se promissores quanto ao uso da ciclodextrina associada a membranas poliméricas no processo de pervaporação.

Os dados obtidos na literatura mostram que o fracionamento de compostos aromáticos e alifáticos por pervaporação ainda precisa ser estudado em vias de se obter um melhor desempenho do processo. Neste trabalho pretende-se desenvolver membranas anisotrópicas compostas com camada seletiva de poliuretano, sendo a obtenção de fluxos permeados mais elevados o principal objetivo a ser alcançado pela espessura de pele reduzida proporcionada por membranas compostas.

Sendo assim, a partir da revisão bibliográfica realizada e da fundamentação teórica apresentada, foi estabelecida a metodologia a ser utilizada na realização deste trabalho.

3. Materiais e Métodos

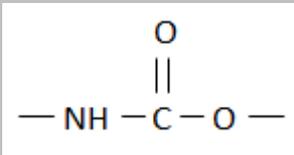
Neste capítulo serão apresentados todos os materiais e metodologias utilizadas na fabricação e na caracterização das membranas poliméricas. Serão descritos também os procedimentos realizados nos ensaios de pervaporação utilizando membranas planas compostas e fibras ocas compostas.

3.1. Fabricação de filmes densos e de membranas compostas

3.1.1. Materiais

Foi utilizado no preparo das membranas um copolímero em bloco na forma de grânulos, pertencente à classe dos poliuretanos elastoméricos e de nome comercial Elastollan C70A15W (fornecido pela Sociedade Fabricadora de Elastômeros-Cofade). Este copolímero tem como base o polioli poliéster linear (poliadipato) e bifuncional, MDI (4-4'-di-isocianato de difenil metileno) e 1,4-butanodiol como extensor de cadeia. Algumas de suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do poliuretano Elastollan C70A15W

Polímero	Ligação uretano	Densidade (kg/m ³)	MM	Viscosidade intrínseca [η]
Poliuretano		1,18	180000	0,85

A escolha deste polímero deve-se às fortes interações existentes entre ele e compostos aromáticos, sendo esta a principal justificativa para o bom desempenho obtido em diversos trabalhos que utilizaram membranas de poliuretano (PU) para separação de aromáticos e não aromático (CUNHA, 1997 e 2000; CUNHA *et al*, 2002; LUE e PENG, 2003; VILLANI, 2006).

Os filmes densos eram constituídos apenas por PU. Já as membranas anisotrópicas compostas tinham a camada seletiva (pele) constituída de PU e a camada microporosa (suporte) de outro polímero. Tendo em vista o tipo de separação pretendida, era importante garantir que não só o PU, mas que também os suportes seriam resistentes a compostos aromáticos. Desta forma tornou-se necessário avaliar a resistência do suporte ao ataque químico de compostos aromáticos, visto que um dos componentes a ser separado era o benzeno. Verificou-se também a aderência entre o suporte e a camada seletiva, a resistência mecânica e a morfologia, a fim de garantir a obtenção de uma membrana composta adequada ao processo de pervaporação e que não oferecesse resistência ao transporte durante a permeação.

Para a síntese de membranas anisotrópicas planas compostas foram estudados quatro tipos de suporte, dois produzidos a partir de soluções dos polímeros poli(éter-sulfona) (PES, fornecido pela BASF) e polissulfona (PSf, fornecido pela Solvay Veradel 3000P), e outros dois a partir de membranas microporosas de Nylon (marca GE Healthcare, nome Amersham Hybond-N, diâmetro de poro de 0,45 μm) e de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF, Koch Flat Sheet Membranes, HFM-180). Nos testes realizados com fibras ocas utilizaram-se como suporte apenas fibras de PVDF adquiridas de um módulo da Motimo[®]. Para o preparo das soluções foi necessário o uso de polivinilpirrolidona como aditivo (PVP tipo K90, fornecido por Sigma Aldrich), além dos solventes tetrahidrofurano (THF, fornecido pela Tedia) e N-metil-2-pirrolidona (NMP, fornecido pela Vetec). Para algumas técnicas de preparo de membranas, foi utilizado etanol 95% e hexano (mistura de isômeros), ambos da Vetec.

Para as membranas híbridas, além do poliuretano utilizou-se a β -ciclodextrina fornecida pela Sigma-Aldrich.

3.1.2. Preparo dos filmes poliméricos e das membranas compostas

Todos os polímeros utilizados na fabricação das membranas foram mantidos em frascos de vidro e armazenados na estufa a 60°C por no mínimo 24 h para retirar toda a umidade do material. Após esse tempo o polímero era colocado num dessecador para então ser utilizado no preparo das soluções.

3.1.2.1. Fabricação de filmes densos por evaporação total do solvente

Inicialmente preparou-se uma solução utilizando-se PU e THF, na concentração 10% m/m de polímero e em temperatura ambiente. Após permanecer sob agitação magnética durante aproximadamente 24h, a solução foi vertida em uma placa de petri que, em seguida, foi parcialmente tampada. Este procedimento visa tornar o ambiente próximo à membrana mais concentrado em THF, viabilizando uma evaporação mais lenta do solvente e, ao término do processo, a formação de um filme polimérico isento de defeitos. Foram sintetizados também filmes de PU a partir de solução 15% m/m de polímero. Nestes casos imediatamente após o espalhamento, a membrana era colocada na estufa a uma temperatura de 50°C, com passagem de ar. Desta forma foram obtidos os filmes densos pela técnica de evaporação total do solvente.

3.1.2.2. Fabricação de membranas planas por espalhamento seguido de imersão-precipitação

A síntese de membranas compostas foi realizada de duas formas distintas a depender do material utilizado como suporte. Nos casos em que foram utilizadas soluções de PES preparou-se soluções de PES/PVP/NMP em diferentes concentrações (15%/10%/75% e 20%/7%/73% m/m) que permaneceram sob agitação por aproximadamente 24h em temperatura ambiente. A adição do PVP foi realizada para promover a formação de suporte altamente poroso e com poros interconectados (BORGES, 1993). Seguindo o mesmo procedimento, os experimentos realizados utilizando solução de PSf partiu de soluções PSf/PVP/NMP nas proporções 15%/6,5%/78,5% m/m.

Partindo destas soluções, foram fabricadas membranas anisotrópicas integrais pela técnica de espalhamento, seguido de imersão-precipitação. Nesta técnica uma pequena quantidade de solução é vertida e espalhada sobre uma placa de vidro com o auxílio de um espalhador (“faca” de espalhamento) de espessura conhecida; em seguida o sistema “placa-solução polimérica” é imerso em um recipiente com água (banho de não solvente) provocando assim a precipitação do polímero. Após a membrana formada desprender-se da placa de vidro, troca-se a água do banho de precipitação e coloca-se o recipiente na estufa a 60°C por 24h. A membrana já formada passa ainda por dois banhos de troca de solvente, o primeiro de etanol 95% e o segundo de hexano (mistura

de isômeros), durando 2 horas cada um e em seguida é exposta ao ambiente para secagem. O objetivo desta troca de solvente é substituir toda a água de dentro da matriz polimérica por um não solvente de menor tensão superficial, impedindo assim os poros da membrana de colapsarem durante a secagem.

Para a síntese de membranas compostas utiliza-se a técnica de espalhamento simultâneo seguido de imersão-precipitação (Figura 3.1). De modo geral o procedimento é semelhante ao descrito para membranas anisotrópicas integrais, porém neste caso é realizado o espalhamento de duas soluções poliméricas simultaneamente, vertendo-se primeiro a solução do suporte e paralelamente verte-se a solução de PU para a formação da camada seletiva; o espalhamento é realizado através de dois espalhadores com espessuras diferentes (0,20 mm para o suporte e 0,55 mm para a solução de PU) para permitir que as soluções fiquem sobrepostas. Vale ressaltar que em ambos os casos pode-se proporcionar um tempo de exposição ao ambiente antes da imersão no banho de precipitação a fim de permitir a evaporação do solvente e conseqüentemente a formação de uma região com poros menores ou uma região totalmente densificada na superfície da membrana.

De modo geral a técnica de espalhamento simultâneo é realizada com apenas uma frente de precipitação, já que uma superfície da membrana é exposta ao banho de precipitação e a outra fica aderida a placa vidro até finalizar a troca de solvente. Entretanto neste trabalho foi proposta uma variação desta técnica, utilizando duas frentes de precipitação. Para isto foi fixado sobre a placa de vidro um papel de filtro e sobre este foi realizado o espalhamento simultâneo; ao imergir este sistema no banho de precipitação, a transferência de massa entre banho e solução pôde ser realizada tanto pela superfície exposta ao banho quanto pela superfície aderida ao papel, já que este é altamente poroso.

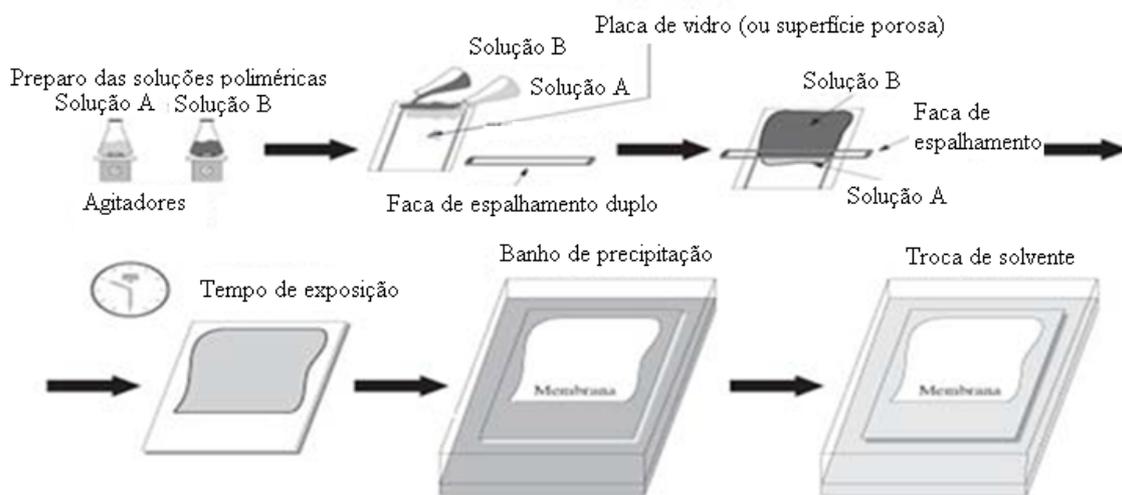


Figura 3.1: Espalhamento simultâneo seguido de imersão-precipitação (CUNHA *et al*, 2002)

3.1.2.3. Recobrimento de suporte

Para membranas produzidas utilizando os suportes comerciais de Nylon e de PVDF, a técnica utilizada foi recobrimento. No caso de membranas planas, inicialmente fixou-se o suporte sobre a placa de vidro e em seguida espalhou-se a solução de PU (10% m/m) sobre o mesmo utilizando para isto uma “faca” de espalhamento de espessura 0,55 mm. Após o espalhamento o sistema “placa de vidro-membrana” era parcialmente tampado para uma evaporação controlada do solvente.

O preparo das fibras ocas compostas utilizou um módulo de vidro próprio para recobrimento; dentro deste módulo era colocada uma estrutura de aço na qual eram fixadas as fibras de PVDF. A solução de PU era bombeada para dentro do módulo através de tubulações de Taygon[®] conectadas a uma bomba peristáltica, sendo invertido o sentido do fluxo para promover a retirada da solução. Tal estrutura encontra-se apresentada na Figura 3.2.

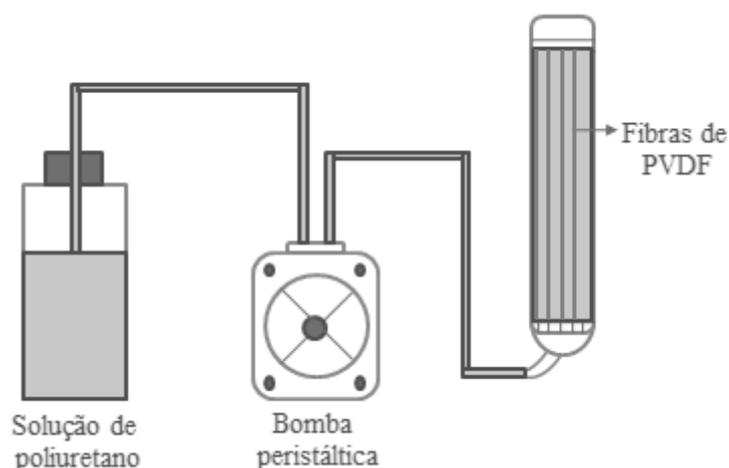


Figura 3.2: Sistema de recobrimento de fibras ocas

3.2. Caracterização das membranas

3.2.1. Solubilidade

As membranas foram caracterizadas quanto à solubilidade em benzeno com o propósito de garantir a resistência química e, conseqüentemente, a integridade da membrana durante todo o processo de pervaporação. Como a resistência do PU ao benzeno já é comprovada na literatura, avaliou-se apenas o desempenho do suporte frente a este solvente. Para isto foram cortadas amostras de aproximadamente 4 cm² de cada suporte e estas foram colocadas em cadinhos contendo benzeno. Os recipientes permaneciam vedados durante 24h quando então eram abertos para a retirada das amostras e avaliação visual da estrutura dos mesmos. Após esse tempo, o procedimento era repetido com as mesmas amostras por mais 48h.

3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por FTIR visa verificar se a estrutura química dos suportes foi de alguma forma alterada por possíveis reações com o benzeno. Mais especificamente, o objetivo desta análise era verificar a presença de grupos funcionais que indicassem a formação de ligações entre o polímero constituinte da membrana e o benzeno. A importância desta caracterização reside no fato de que uma modificação da estrutura

química pode comprometer características mecânicas da membrana ou modificar a afinidade do polímero por cada componente da solução de alimentação.

As análises de FTIR foram conduzidas em um espectrômetro FTIR, Spectrum 100 (Perkin Elmer). A resolução empregada foi 4 cm^{-1} com 16 varreduras para cada amostra.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Todas as membranas fabricadas foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de realizar uma análise morfológica das mesmas. As amostras destinadas a análise de superfície eram cortadas e coladas sobre suportes metálicos. Já as amostras destinadas a análise da seção transversal eram congeladas em nitrogênio líquido e em seguida eram fraturadas para evitar deformações; só então eram coladas no suporte. Após fixar as amostras nos suportes, as membranas eram submetidas a uma metalização com ouro em um metalizador Jeol, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device.

3.2.4. Medidas de permeabilidade

As membranas foram caracterizadas quanto à permeabilidade e seletividade dos gases CO_2 e N_2 com o objetivo de verificar se a camada seletiva de PU era isenta de defeitos.

Para as membranas planas as medidas foram realizadas em um sistema de permeação constituído por uma célula de permeação com $8,042\text{ cm}^2$ de área com uma linha de alimentação do gás fixada na parte superior da célula e um transdutor de pressão conectado a parte inferior. O mesmo sistema era utilizado para análise em fibras, sendo diferenciado apenas pela célula de permeação que era substituída por um módulo próprio para uma fibra oca.

A operação do sistema de permeação iniciava sempre com a aplicação de vácuo ao sistema durante 15 minutos a fim de eliminar qualquer resíduo de gás na linha de alimentação e na matriz polimérica (plastificação); este procedimento era repetido cada vez que o gás de alimentação era modificado. Em seguida iniciava-se a permeação com N_2 e por último a permeação com CO_2 sendo que cada permeação durava

aproximadamente 30 minutos e a coleta de dados era programada para cada 30 segundos.

A permeabilidade é calculada pela equação abaixo:

$$\frac{P}{l} = \frac{\partial p}{\partial t} \cdot \frac{V_s}{A \cdot p} \cdot \frac{T_{cntp}}{T_{amb}} \cdot \frac{1}{p_{cntp}} \quad (3.1)$$

Onde: P – permeabilidade em Barrer ($\text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{cmHg}$)

l - espessura da camada seletiva (cm)

p - pressão de operação (cmHg)

t - tempo (s)

V_s - volume do sistema (cm^3)

A - área de permeação (cm^2)

T_{cntp} - temperatura de operação na cntp (273,15 K)

T_{amb} - temperatura de operação (298,15 K)

p_{cntp} – pressão de operação na cntp (76 cmHg)

Na coleta de dados do sistema de permeação, é obtida a variação do sinal do transdutor (em ampère ou volts) com o tempo $\frac{\partial s}{\partial t}$. A partir da razão entre $\frac{\partial s}{\partial t}$ e $\frac{\partial s}{\partial p}$, sendo este último termo obtido através da calibração do sistema de permeação, é possível obter o termo $\frac{\partial p}{\partial t}$ da equação 3.1.

A seletividade ideal é obtida através da razão entre as permeabilidades do CO_2 e N_2 .

3.3. Pervaporação

Para os ensaios de pervaporação foram montadas duas unidades de bancada, uma para membrana plana e outra para fibra oca. Na alimentação utilizaram-se soluções padrão de benzeno (Reagen e Vetec) e n-hexano (Vetec). Na Tabela 3.2 são apresentadas as propriedades físico-químicas do benzeno e do hexano.

Tabela 3.2: Propriedades físico-químicas do benzeno e n-hexano

	Massa molar	Densidade (g/cm ³)	Ponto de ebulição	Pressão de vapor	$\chi_{i,j}$ *	Composição azeotrópica (68,5°C)
Benzeno	78,11	0,879	80,1°C	95,2 mmHg	0,6	4,7 %m/m
n-hexano	86,17	0,659	69,0°C	122 mmHg	2-2,9	95,3 %m/m

* $\chi_{i,j}$ - parâmetro de interação binário de Flory-Huggins entre o penetrante (*i*- benzeno ou hexano) e o polímero (*j*-poliuretano)

Em escala de bancada o processo de PV pode ser representado pela Figura 3.3. Nela observa-se a presença de algumas estruturas essenciais para o funcionamento deste processo: um balão de alimentação onde é colocada a mistura a ser fracionada, uma célula de PV no interior da qual encontra-se a membrana, dois cristalizadores que permitem a operação contínua do processo, a bomba de recirculação da alimentação e a bomba de vácuo. Para garantir baixas temperaturas no cristalizador é utilizado nitrogênio líquido à -196°C.

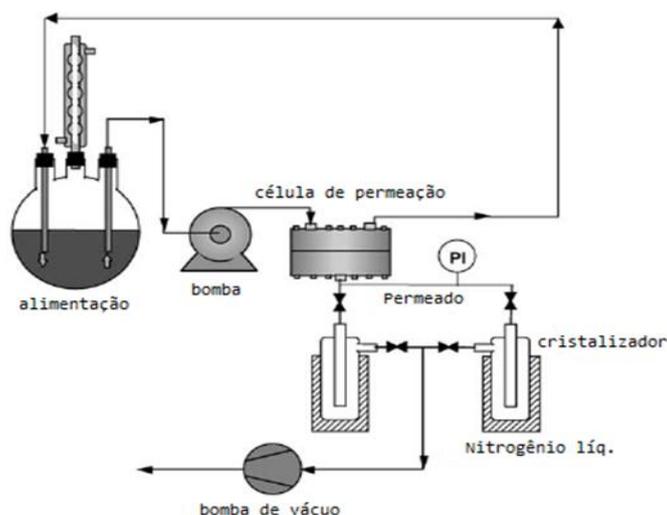


Figura 3.3: Representação do sistema de pervaporação (CUNHA *et al*, 2002)

3.3.1. Sistemas de pervaporação

Na unidade de membrana plana, utilizou-se uma célula de pervaporação de aço inoxidável composta por dois compartimentos separados por um meio poroso de aço sinterizado sobre o qual a membrana foi colocada. A vedação dos compartimentos foi realizada utilizando dois “o-rings” de teflon a fim de reduzir o efeito do inchamento nestas estruturas (Figura 3.4).

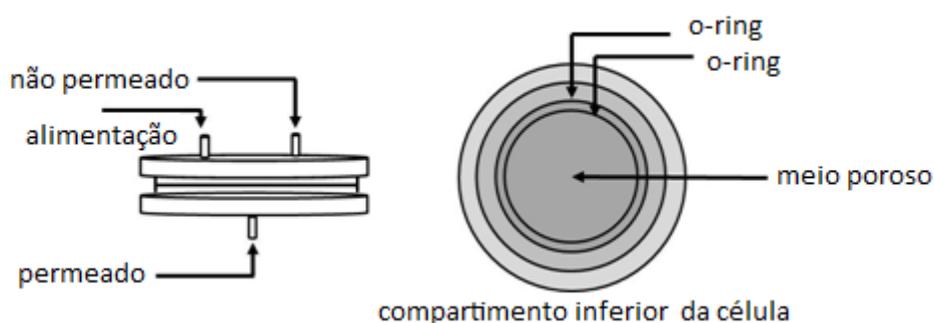


Figura 3.4: Representação da célula de pervaporação

Além da célula, a unidade era composta por um balão volumétrico de 250 mL, um condensador, uma bomba de recirculação (Gear Pump Drive, Console – Cole-Parmer), uma grade de vidro própria para pervaporação, um pirani, quatro cristalizadores de vidro e uma bomba de vácuo. Considerando que um dos componentes da mistura padrão é o benzeno, optou-se pelo uso do Taygon[®] para as tubulações utilizadas na circulação da alimentação, visto que este é um material mais resistente ao ataque de compostos aromáticos. A Figura 3.5 apresenta o sistema de PV para membranas planas.



Figura 3.5: Sistema de pervaporação utilizando membranas planas

Para a unidade de fibra oca, apenas substituiu-se a célula por um módulo de fibras ocas. Este, por sua vez, foi construído com conexões de aço inoxidável e no seu interior foram colocadas paralelamente 5 fibras dispostas na forma longitudinal ao longo da estrutura (Figura 3.6).

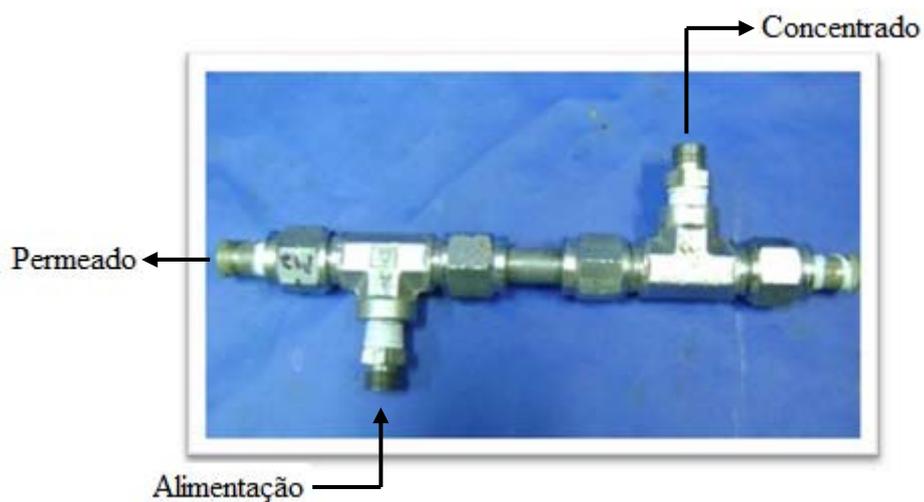


Figura 3.6: Módulo de fibras ocas

3.3.2. Operação da unidade de pervaporação para membranas planas

Inicialmente preparou-se uma mistura padrão de concentração conhecida de benzeno e n-hexano e em seguida, acondicionou-se esta solução no balão volumétrico. Através do uso da bomba de recirculação, a alimentação era enviada para célula a uma vazão fixa de 15,8 L/h e retornava ao balão, permitindo uma alimentação contínua. A fração da alimentação que permeava a membrana seguia na forma de vapor até os cristalizadores onde eram condensados devido à baixa temperatura proporcionada pelo uso de nitrogênio líquido (-196°C).

Neste sistema foram avaliados os efeitos de concentração e de variação de temperatura. No primeiro caso manteve-se a temperatura do sistema em torno de 25 °C, variando-se apenas a concentração da solução de alimentação. No segundo caso, utilizou-se uma solução com concentração próxima à concentração azeotrópica, variando-se a temperatura da alimentação; Para isto foi utilizado uma placa de aquecimento e banho a base de glicerol (Vetec). A Tabela 3.3 detalha as condições descritas acima.

Tabela 3.3: Condições dos ensaios de pervaporação com membranas planas

Temperatura (°C)		25					
Concentração (%m/m)	0	10	20	30	50	70	90
Temperatura (°C)	25	40	50	60			
Concentração (%m/m)	6						

Durante o processo de pervaporação utilizaram-se quatro cristalizadores os quais eram substituídos a cada 30 minutos, sendo este o tempo necessário para a obtenção do regime estabelecido. Desta forma, descartava-se o permeado coletado no primeiro cristalizador e os demais seguiam para análise cromatográfica a fim de verificar a composição dos mesmos. Para determinar a composição da alimentação, coletavam-se

amostras no início e no término do processo, determinava-se a composição por análise cromatográfica e obtinha-se a média desses valores. Vale ressaltar que a fim de se obter maior confiabilidade nos resultados gerados, cada condição foi realizada em triplicata de modo que os dados obtidos são resultados da média aritmética de cada ensaio.

Os parâmetros de desempenho avaliados neste trabalho foram seletividade e fluxo permeado, cujas equações encontram-se no capítulo de Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos. O valor da massa utilizada no cálculo do fluxo pôde ser obtido pela diferença entre as massas do cristalizador antes e depois de cada teste (medição realizada em balança analítica, Adventurer – Ohaus). Como foi utilizada mais de uma membrana composta ao longo dos testes e estas por sua vez não possuíam a mesma espessura de camada seletiva, optou-se por normalizar os fluxos obtidos para uma espessura de 10 μm a fim de permitir comparação entre todos os resultados (equação 3.2).

$$J_{10} = \frac{J \times e}{10} = \left(\frac{m}{A \times t} \right) \times \frac{e}{10} \quad (3.2)$$

J_{10} – Fluxo permeado normalizado para 10 μm ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)

J – Fluxo permeado ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)

e – Espessura da camada seletiva da membrana (μm)

m – Massa de permeado (kg)

A – Área de membrana (m^2)

t – Tempo de corrida (h)

3.3.3. Operação da unidade de pervaporação para fibras ocas

De modo geral a operação deu-se de forma semelhante à realizada na unidade de membrana plana, porém nesta etapa foram feitos apenas ensaios a 25°C com concentração de benzeno na alimentação de 20% m/m.

As características do módulo de pervaporação e as condições de operação foram definidas considerando três aspectos:

- Cada fibra possui uma área disponível para permeação em torno de nove vezes menor que a área da membrana plana utilizada na outra unidade
- A camada seletiva da fibra é aproximadamente quatro vezes maior que a pele da membrana plana.
- O comprimento das fibras disponíveis exigia a construção de um módulo pequeno, com volume de 13,35 cm³.

O módulo foi construído com cinco fibras, o que corresponde a aproximadamente metade da área de permeação de uma membrana plana. Considerando esta redução de área e a maior espessura da camada seletiva, foi estabelecido um tempo de experimento de 1 hora e 30 minutos. A Tabela 3.4 apresenta as especificações do módulo.

Tabela 3.4: Especificações do módulo de fibras ocas

Diâmetro externo da fibra	872,12 µm
Comprimento da fibra	17 cm
Área superficial de cinco fibras	23,29 cm ²
Espessura da camada seletiva da fibra	17,48 µm
Diâmetro do modulo	1 cm
Comprimento do modulo	17 cm
Densidade de empacotamento	1,74 cm ² /cm ³

A Figura 3.7 apresenta a unidade de pervaporação utilizando o módulo de fibras ocas.



Figura 3.7: Sistema de pervaporação com módulo de fibras ocas

3.4. Análise Cromatográfica

Durante os ensaios de pervaporação foram coletadas amostras da alimentação e do permeado para serem posteriormente analisadas por cromatografia e desta forma obter a concentração percentual de benzeno e n-hexano em cada uma delas. Para isso utilizou-se um cromatógrafo Perkin Elmer, modelo Clarus 600, dotado de detector de ionização de chama (FID). As condições de operação encontram-se na Tabela 3.5.

Construiu-se uma curva de calibração com diferentes concentrações da mistura de benzeno e n-hexano para a implementação do método que seria utilizado nas análises (Apêndice B).

Tabela 3.5: Condições de operação - Cromatografia

Cromatógrafo	Clarus 600
Gás de arraste	He
Comprimento da coluna	30 m
Pressão de entrada da coluna	10 bar
Temperatura do forno	200 °C
Temperatura do detector	150 °C
Temperatura do injetor	150 °C
Volume de amostra	0,5 µL
Número de injeções	3

4. Resultados e discussão

4.1. Fabricação de suportes microporosos e de filmes densos

A síntese de membranas compostas é uma etapa fundamental neste trabalho tendo em vista que a obtenção de membranas adequadas para a separação de líquidos orgânicos, com alto fluxo permeado e alta seletividade, tem sido tema de diversas pesquisas. Desta forma, o principal objetivo era obter membranas compostas, tipo pele sobre substrato poroso, para otimizar o desempenho da mesma no processo de pervaporação. Lembrando que em membranas compostas normalmente a camada seletiva é mais fina do que em filmes integrais densos e, por este motivo, possibilitam fluxos permeados mais elevados.

Nos experimentos realizados foram avaliados alguns aspectos das membranas, tais como morfologia, espessura da camada seletiva e adesão entre pele e suporte. Algumas etapas foram necessárias para a seleção do suporte e, conseqüentemente, para a seleção da membrana composta mais adequada a ser utilizada no processo de pervaporação de misturas binárias benzeno e n-hexano. Inicialmente realizaram-se ensaios de solubilidade em benzeno seguidos da análise de FTIR nos suportes de PES, PSf, PVDF e Nylon a fim de verificar a resistência química desses materiais. Foram realizados também ensaios de permeação de gases em filmes densos a fim de obter um parâmetro de comparação para os resultados obtidos nas membranas compostas. Finalizando esta etapa avaliou-se a morfologia das membranas compostas obtidas, principalmente a estrutura do suporte e a uniformidade da camada seletiva.

4.1.1. Seleção do suporte microporoso

Conforme mostrado na Tabela 4.1, os ensaios de solubilidade permitiram uma análise preliminar da resistência do polímero ao benzeno. Desta forma verificou-se que dentre as membranas porosas avaliadas, apenas a PSf solubilizou quando em contato com o benzeno. Por este motivo descartou-se a possibilidade de utilizá-la como suporte das membranas compostas.

Tabela 4.1: Resistência ao benzeno de várias membranas - suporte

Membranas porosas				
	PES	PSf	PVDF	Nylon
Solubiliza em benzeno	Não	Sim	Não	Não
Modifica estrutura química (FTIR)	Não	-	Não	Não

Em um segundo momento, as membranas foram submetidas à análise de FTIR a fim de verificar se os polímeros que não solubilizaram em benzeno sofreram qualquer alteração em sua estrutura química, alteração esta que pode ser verificada pelo desaparecimento de grupos funcionais, pelo deslocamento de banda ou pelo aparecimento de novos picos de absorção no espectro. A presença de qualquer uma dessas alterações indicaria a necessidade de um estudo que avaliasse as consequências destas sobre as características inerentes do polímero (resistência mecânica e química), garantindo a integridade da membrana ao longo do processo de pervaporação. Os espectros obtidos são apresentados no Apêndice A e mostram que não houve alteração na estrutura química das membranas gerando assim espectros praticamente idênticos antes e depois do contato com benzeno.

4.1.2. Fabricação e caracterização de filmes densos

Os filmes densos de poliuretano foram produzidos, pela técnica de evaporação total do solvente, a partir de uma solução polimérica na proporção de 10% PU e 90% THF. Na capela, verteu-se esta solução em uma placa de petri que, em seguida, foi parcialmente tampada, possibilitando assim a evaporação lenta do solvente por 24 h. Os filmes foram caracterizados pela técnica de permeação de gases a fim de garantir a ausência de poros dos mesmos e estabelecer um parâmetro de comparação para as membranas compostas que seriam produzidas no decorrer do trabalho. A seletividade CO₂/N₂ obtida apresentou valores compatíveis com dados da literatura para filmes de PU base éster (PEISINO, 2009; COUTINHO *et al*, 2004). As permeabilidades e as

seletividades ideais obtidas para um filme típico, denso de poliuretano, com 20,98 μm de espessura, medidas a 3,0 bar de pressão, são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Permeabilidade de membranas densas de PU

Referência	P (Barrer) N ₂	P (Barrer) CO ₂	Seletividade CO ₂ /N ₂
Este trabalho	0,42	11,71	26,01
Este trabalho	0,63	12,17	20,80
Este trabalho	0,63	11,12	19,00
Peisino, 2009	-	-	28,21
Coutinho <i>et al</i>, 2004	-	-	31,30

$$1\text{Barrer} = 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{cm.s.cmHg}$$

4.1.2.1. Filmes densos contendo β -ciclodextrina

A inclusão de materiais orgânicos e inorgânicos na matriz polimérica para a formação de membranas híbridas para pervaporação tem sido estudada por diversos pesquisadores com o intuito de aumentar a seletividade. Dependendo do material utilizado, pode ser aumentada a superfície de sorção ou, através da inclusão de um agente de transporte facilitado, a seletividade da membrana pode ser aumentada pela “captura” preferencial de um dos componentes. A β -ciclodextrina (β -CD) funciona como um agente de transporte facilitado pois devido à propriedade intrínsecas da molécula é possível formar complexos β -ciclodextrina-aromáticos cujas ligações podem ser facilmente rompidas pela força motriz do processo de pervaporação.

Estudou-se a possibilidade de aumentar a seletividade do poliuretano a compostos aromáticos através da inclusão da β -ciclodextrina hidroxipropilada (HP- β -CD) na matriz polimérica. Muitos trabalhos na literatura mostram que esta molécula tem bom desempenho para este fim (LUE e PENG, 2003; PENG *et al*, 2006; RÖLLING *et al*, 2010; CHEN *et al*, 2000), porém na maioria dos casos a inclusão da ciclodextrina na matriz polimérica é realizada ainda no momento da polimerização, como extensor de

cadeia. No presente trabalho a HP- β -CD utilizada na forma de pó foi inclusa como um aditivo durante o preparo da solução polimérica; como não foram encontrados trabalhos na literatura que houvessem adicionado a ciclodextrina nesta etapa, fixou-se dois critérios para garantir a disponibilidade das moléculas para formação dos complexos: (i) é necessário que a molécula seja solúvel no solvente da solução polimérica e (ii) após a evaporação deste solvente para a formação da membrana, a ciclodextrina deveria permanecer ligada covalentemente à cadeia de PU.

Inicialmente foi avaliada a solubilidade da HP- β -CD nos solventes utilizados a fim de garantir que durante o processo de pervaporação a molécula não fosse extraída juntamente com o permeado. Desta forma, verificou-se que a HP- β -CD é insolúvel em benzeno e n-hexano. Verificou-se também que a HP- β -CD era insolúvel em THF e solúvel em NMP.

Foram preparados filmes poliméricos, pela técnica de evaporação total do solvente em estufa a 50°C, a partir de soluções de 15% PU/10%NMP/75%THF com 5% m/m de HP- β -CD em relação à massa de PU. Observou-se que o filme denso formado tinha uma coloração esbranquiçada, sendo isto atribuído à presença da ciclodextrina. No entanto, na superfície da membrana era possível observar a presença de pontos brancos atribuídos à solubilização incompleta do pó. Considerando que a presença destes aglomerados poderia ser prejudicial ao desempenho da membrana já que, além de representarem um impedimento físico ao fluxo permeado, as cavidades da molécula de ciclodextrina poderiam não estar totalmente disponíveis para complexação, apontou-se como alternativa para solucionar este problema o uso do sonicador (Sonics - Vibra Cell 750W, 20 kHz) para homogeneizar a solução polimérica, sendo o tempo de operação de 15 minutos, com 20% de amplitude. Obteve-se uma aparente melhor solubilização perceptível pela redução dos pontos brancos na membrana, no entanto pela fotomicrografia deste filme, ainda é possível observar a presença desses aglomerados da ordem de 5-10 μ m, dispersos na matriz polimérica (Figura 4.1).

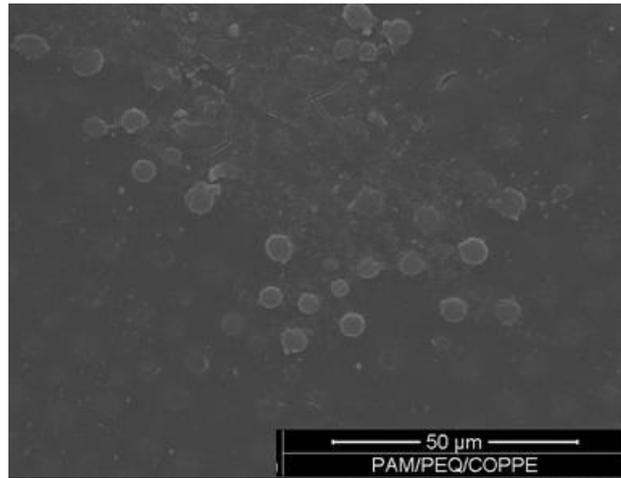


Figura 4.1: Superfície do filme denso de PU contendo HP-β-CD

Os filmes fabricados foram analisados pela técnica de FTIR objetivando detectar nos espectros a presença de grupamentos característicos da ciclodextrina e confirmar a presença da mesma nos filmes de PU. Segundo LUE e PENG (2003) não há diferença perceptível entre os espectros do poliuretano puro e do modificado pela inclusão de ciclodextrina, entretanto, no presente trabalho foi possível observar modificações nos espectros (Figuras 4.2, 4.3 e 4.4). Os picos de C=O ($\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$), C-O ($\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$), C-H ($2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$), C₆H₄ ($660\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$) e N-H ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$) são comuns a ambos os espectros; no entanto, comparando-se os espectros da membrana de PU/HP-β-CD com o da HP-β-CD, é possível observar que o alargamento do pico próximo a 3300 cm^{-1} (representa o pico mais estreito de N-H do PU sobreposto pelo pico mais largo de O-H resultante de associação da CD ao polímero), o surgimento do pico de $1025,92 \text{ cm}^{-1}$ (característico do grupamento éter da CD) e alterações entre as faixas de absorção de $800 \text{ a } 1200 \text{ cm}^{-1}$ (deslocamento e desaparecimento de alguns picos de absorção) são decorrentes da presença da CD na matriz polimérica, além de indicar a ocorrência de interações entre a CD e as cadeias de poliuretano.

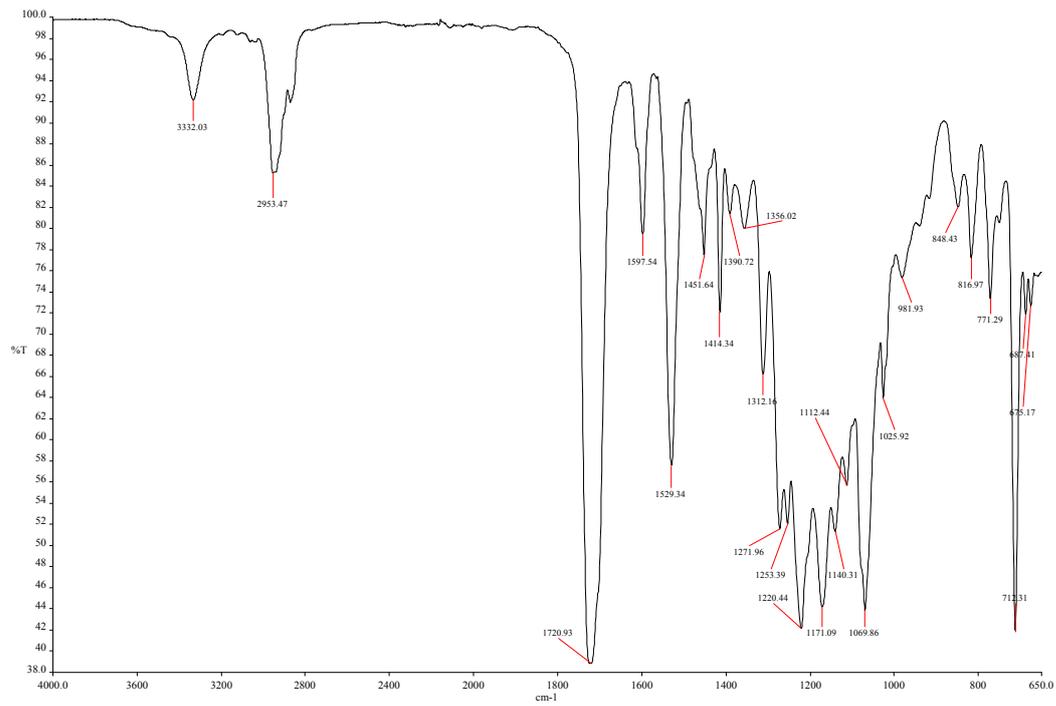


Figura 4.2: Espectro do filme denso de poliuretano

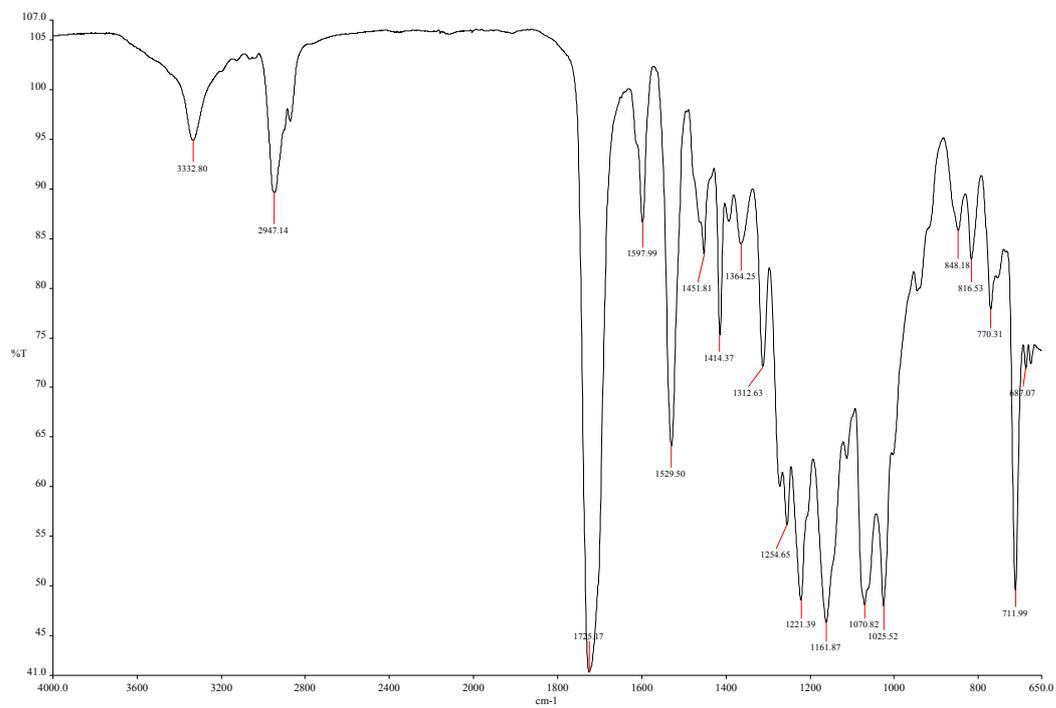


Figura 4.3: Espectro da membrana híbrida PU/HP-β-CD

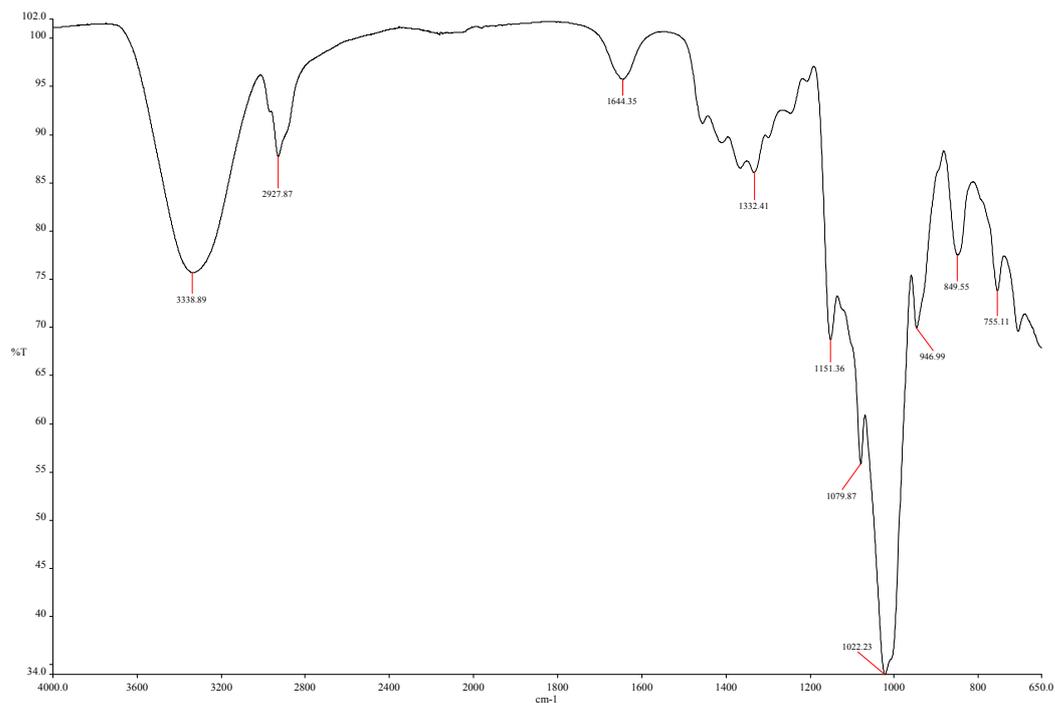


Figura 4.4: Espectro da HP-β-CD

O teste de permeação de gases mostrou que a membrana de PU/HP-β-CD possui seletividade para N₂ ($\alpha_{N_2/CO_2} = 6,2$), indicando que de alguma forma a presença da CD pode ter aumentado a permeabilidade difusiva do N₂ e reduzido a solubilidade de CO₂ na superfície da membrana. A permeabilidade do N₂ foi maior que a permeabilidade do CO₂. Sabendo que o diâmetro cinético do N₂ (3,16 Å) é muito menor que o diâmetro da cavidade estrutural da CD, é possível que estas cavidades tenham funcionado como caminhos preferencias a passagem de N₂. Embora o diâmetro do CO₂ também seja muito pequeno, ele é mais condensável que o N₂ e por esse motivo a etapa de sorção do CO₂ tem uma contribuição maior.

Tendo em vista os resultados obtidos, foram produzidas membranas compostas com camada seletiva de PU contendo HP-β-CD a fim de avaliar seu desempenho na pervaporação.

4.2. Fabricação e caracterização das membranas planas compostas

Foram sintetizadas diversas membranas compostas utilizando diferentes técnicas, a depender do material do suporte selecionado. Para os suportes comerciais de PVDF e Nylon, a técnica utilizada foi recobrimento utilizando uma solução de poliuretano 10% m/m em THF. No caso da PES, utilizou-se a técnica do espalhamento simultâneo utilizando duas facas de espalhamento com espessura conhecida de 0,30 mm e 0,20 mm; neste caso foram abordados os seguintes aspectos: a variação das concentrações das soluções de PU e de PES, o tempo de evaporação permitido após o espalhamento e o efeito de duas frentes de precipitação proporcionado pelo uso do papel de filtro.

4.2.1. Membranas planas compostas com suporte de PES e camada seletiva de PU

Foram preparadas separadamente duas membranas, uma a partir da solução de PU/THF (contendo 10% m/m de PU) pela técnica de evaporação total do solvente e outra a partir da solução de PES/PVP/NMP (na proporção 20% m/m de PES, 7% m/m PVP e 73% NMP) pela técnica de inversão de fases por imersão e precipitação. Tal etapa destina-se a obtenção de informações sobre a morfologia de cada filme sem a influência da transferência de massa entre as soluções no preparo das membranas compostas. Na Figura 4.5 são apresentadas as fotomicrografias das seções transversais das membranas formadas.

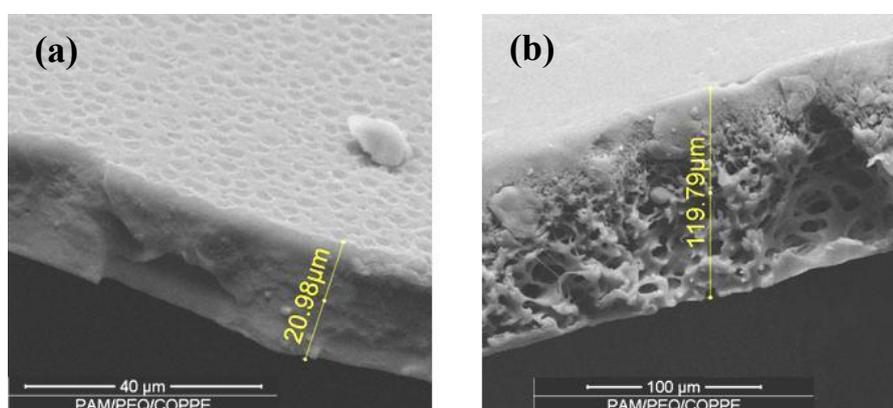


Figura 4.5: Fotomicrografias das seções transversais das membranas planas obtidas a partir das soluções de (a) PU/THF e (b) PES/PVP/NMP

No caso do filme denso de PU observa-se que há a formação de uma camada totalmente isenta de poros, sendo esta a morfologia esperada para a pele das membranas compostas. Para o suporte de PES é possível observar a formação de uma camada densificada decorrente da precipitação instantânea da superfície, sendo esta induzida pela forte interação entre o NMP e a água do banho de precipitação; em decorrência desta barreira física, a transferência de massa entre o banho de precipitação e as camadas mais internas do filme de PES é dificultada e dá origem ao processo de formação de poros. Para a membrana em questão, a presença de poros interconectados indica que o mecanismo de separação foi espinodal (DUARTE, 2003).

Tendo estas informações sobre a pele e o suporte, as membranas compostas foram sintetizadas utilizando a técnica de espalhamento simultâneo seguido do processo de imersão-precipitação, sendo o conhecimento prévio desta técnica adquirido de outros trabalhos desenvolvidos no laboratório PAM (CARVALHO, 2005; BRAGA JUNIOR, 2007). Embora originalmente esta técnica proporcione apenas uma frente de precipitação, o presente trabalho abordou também o uso de duas frentes de precipitação lançando mão do uso de papel de filtro como uma superfície de espalhamento. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para ambos os casos.

4.2.1.1. Espalhamento simultâneo com uma frente de precipitação

No espalhamento simultâneo com uma frente de precipitação, duas soluções poliméricas são espalhadas simultaneamente sobre uma placa de vidro de modo a sobrepor os filmes poliméricos formados. Utilizando esta técnica, foram testadas algumas condições para a síntese de membranas compostas utilizando soluções de PU e PES nas proporções de 15%PU/85%THF e 20%PES/7%PVP/73%NMP, respectivamente. Observou-se o efeito da temperatura do banho de precipitação e a variação do tempo de exposição ao ambiente. Na Tabela 4.3 são apresentadas as diversas condições testadas.

Tabela 4.3: Condições de preparo de membranas de 15% PU / 20% PES no espalhamento simultâneo com uma frente de precipitação

Membrana	Temperatura do banho de precipitação	Tempo de exposição ao ambiente
M-25-0	25°C	0s
M-25-15	25°C	15s
M-25-30	25°C	30s
M-60-0	60°C	0s
M-60-15	60°C	15s
M-60-30	60°C	30s

Sabendo que no processo de espalhamento simultâneo há a presença de duas soluções poliméricas com solventes diferentes e ainda há a presença da água como não solvente, devem ser considerados e avaliados os possíveis sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar (Figura 4.6). Os fluxos de água e dos solventes das soluções poliméricas devem-se principalmente aos gradientes de concentração estabelecidos no momento da imersão no banho de precipitação. No entanto, o processo de transferência de massa do THF inicia-se antes mesmo da imersão; devido à alta volatilidade deste solvente e ao gradiente de concentração entre a solução e o ar, este começa a evaporar da solução de PU logo após o espalhamento. Após a imersão no banho de precipitação há um fluxo de água do banho em direção aos filmes, porém outros fluxos passam a influenciar o processo de transferência de massa. Considerando que a interação do THF com a água é menor que a sua interação com o NMP, pode-se dizer que, além da saída de THF para o banho, deve haver um fluxo de THF da solução de PU para a solução de PES. Da mesma forma, o fluxo de NMP ocorre no sentido da solução de PU. O fluxo difusivo do polímero (componente de alta massa molar) é considerado nulo.

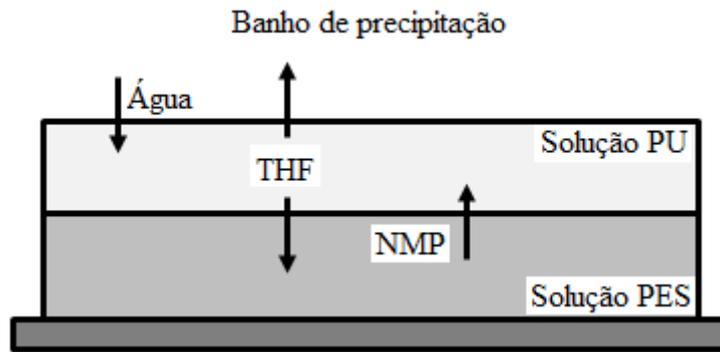


Figura 4.6: Representação esquemática dos sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar após a imersão no banho de precipitação, com uma frente de precipitação

Na Figura 4.7 encontram-se as fotomicrografias das membranas M-25-0 e M-25-30 (ver Tabela 4.3). É possível observar que ocorreu boa adesão entre a pele e o suporte, gerando uma membrana composta com duas camadas bem distintas. Embora a morfologia do suporte tenha se mantido praticamente inalterada em todas as condições, a morfologia da pele sofre modificações apresentando uma superfície externa cada vez menos porosa à medida que o tempo de exposição ao ambiente aumentava. Sabe-se que há fluxo de THF em direção ao suporte devido ao gradiente de concentração, porém o fluxo para o ambiente é maior devido à alta volatilidade deste solvente. Desta forma, tempos de exposição maiores permitem que antes mesmo da imersão, haja uma redução da concentração de THF na camada de PU e conseqüentemente um aumento da concentração de polímero na superfície da mesma, favorecendo a formação de uma camada densa mais uniforme.

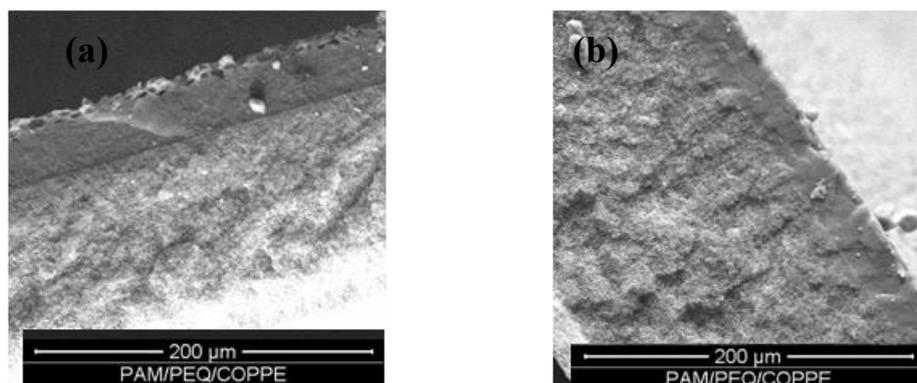


Figura 4.7: Seção transversal de membranas compostas de PU / PES fabricadas pela técnica de espalhamento simultâneo com 0s (a) e 30s (b) de exposição ao ambiente

Ao imergir a membrana no banho de não solvente, ocorre uma rápida precipitação na interface do filme polimérico com a água e a transferência de massa entre o banho e o filme é reduzida. No entanto, a fotomicrografia indica que o não solvente atingiu camadas mais profundas da membrana e permitiu a formação de núcleos de fase diluída ao longo da espessura da fase líquida original da membrana. A formação de células fechadas na camada microporosa evidencia que a precipitação ocorreu antes que esses núcleos crescessem. Porém fica sugerido que alguns núcleos tenham coalescido formando “bolhas” com solvente residual dentro da solução polimérica. No equilíbrio, estas bolhas liberam o solvente residual gerando macroporos, detectáveis visivelmente, cuja dimensão chega a alcançar a toda a espessura da membrana composta formada. (Figura 4.8).

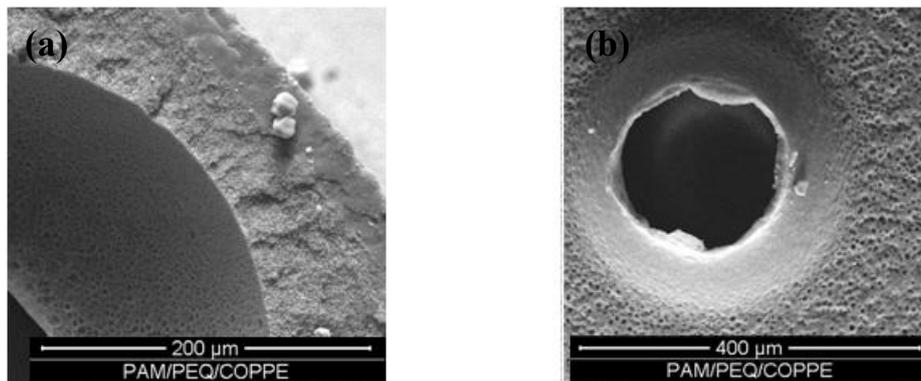


Figura 4.8: Seção transversal (a) e superfície (b) da membrana composta com formação de macroporos

Com o objetivo de tentar impedir a formação desses macroporos, utilizou-se um banho de não solvente com temperatura mais elevada (60°C). A princípio o efeito desejado seria acelerar a cinética de precipitação de modo a impedir que os núcleos de fase diluída coalescessem. No entanto, observou-se mudança apenas na morfologia da superfície da membrana que, por precipitar mais rapidamente, tornou-se menos rugosa que as obtidas à temperatura ambiente.

4.2.1.2. Espalhamento simultâneo com duas frentes de precipitação

A técnica de espalhamento simultâneo é usualmente realizada utilizando-se apenas uma frente de precipitação. Visando minimizar a coalescência dos núcleos de fase diluída e o aparecimento de defeitos na superfície da membrana, neste trabalho abordou-se uma variação desta técnica utilizando duas frentes de precipitação e promovendo uma transferência de massa mais efetiva entre banho e solução polimérica. Vale ressaltar que não foi encontrado na literatura este tipo de abordagem para fabricação de membranas planas e, portanto, não foi possível estabelecer parâmetros de comparação para os resultados obtidos neste trabalho.

A proposta era substituir a placa de vidro, sobre a qual era realizado o espalhamento, por uma superfície porosa que permitisse a saída dos solventes; entretanto esta superfície deve possuir poros suficientemente fechados a fim de impedir a impregnação da mesma pela solução polimérica. Com este objetivo utilizou-se um papel de filtro preso nas extremidades sobre a placa de vidro de modo que esta fornecesse a resistência mecânica necessária para manter a membrana totalmente plana durante o banho de precipitação e ainda permitisse o acesso da água à superfície do papel. Desta forma possibilitou-se a transferência de massa entre o filme polimérico e o banho pela superfície superior e inferior da membrana (Figura 4.9).

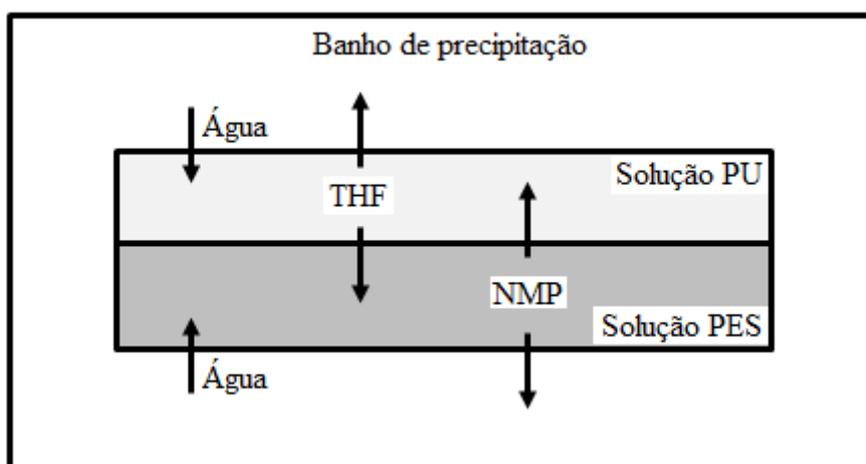


Figura 4.9: Representação esquemática dos sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar após a imersão no banho de precipitação, com duas frentes de precipitação.

As condições avaliadas neste tipo de espalhamento e suas respectivas fotomicrografias são apresentadas na Tabela 4.4 e na Figura 4.10.

Tabela 4.4: Condições de preparo de membranas PU/PES no espalhamento simultâneo com duas frentes de precipitação

	Solução de PU	Solução de PES	Temperatura do banho de precipitação	Tempo de exposição ao ambiente	Papel de filtro
A	15% PU	20% PES	25°C	30s	Seco
B	15% PU	20% PES	25°C	30s e 60s	Água
C	15% PU	15% PES	25°C	30s	NMP
D	15% PU	15% PES	25°C	30s	Água

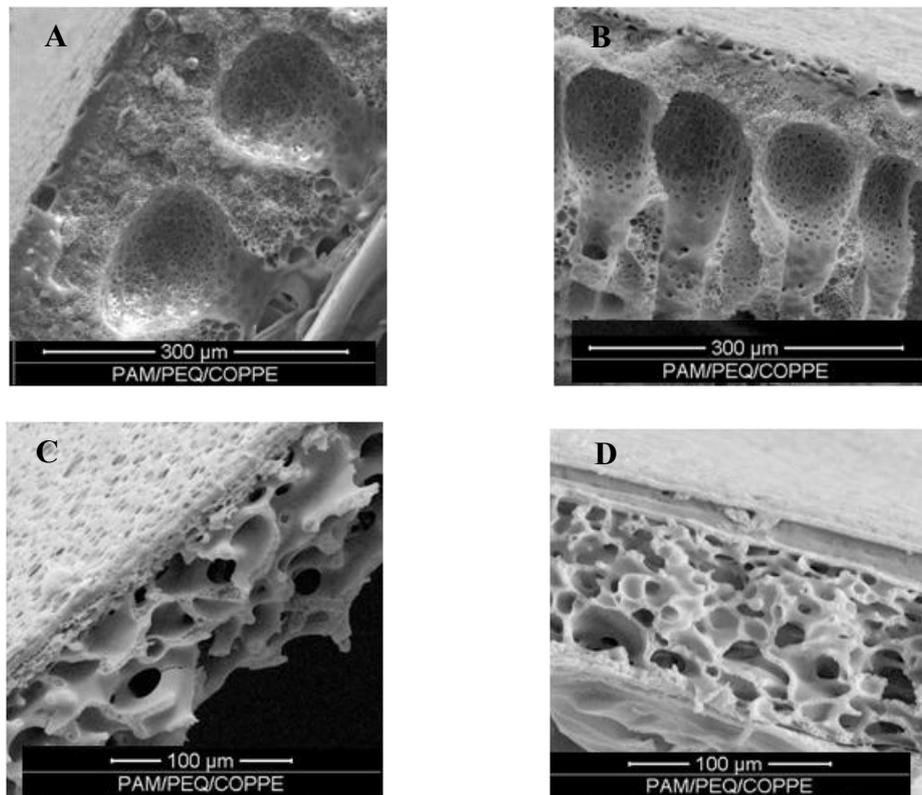


Figura 4.10: Fotomicrografias da seção transversal de membranas fabricadas pela técnica de espalhamento simultâneo com duas frentes de precipitação (condições de preparo conforme dados da Tabela 4.4)

Nas condições A e B apresentadas da Figura 4.10 foram mantidas as concentrações de 15% PU e 20% PES utilizadas no item anterior. Apesar do tempo de exposição ao ambiente ter variado entre 30 e 60 segundos, não houve mudança significativa na superfície da membrana. No entanto, a presença de uma segunda frente de precipitação modificou consideravelmente a morfologia da membrana se comparado às obtidas pela técnica convencional. Pode-se observar a formação de macrovazios cuja morfologia indica que o crescimento partiu da superfície em contato com o papel de filtro para a superfície oposta, evidenciando que houve transferência de massa através desta superfície. A forma de apresentação do papel de filtro também exerceu forte influência na morfologia final do suporte; ao umedecer o papel de filtro com água, antes do espalhamento, possibilitou-se o início da transferência de massa antes mesmo da imersão do filme no banho de não solvente permitindo que este alcançasse camadas mais internas da solução de PES. Desta forma a camada de células fechadas entre a pele e os macrovazios que havia sido formada na condição A, foi reduzida e comparando-se

com a condição B, espera-se que a resistência ao transporte no processo de pervaporação também seja reduzida.

Durante a síntese de membranas compostas um dos principais objetivos a ser alcançado era a fabricação de uma membrana que possibilitasse relativamente altos fluxos permeados proporcionados por espessuras reduzidas de camada seletiva. Embora a espessura da camada seletiva seja um fator determinante para este objetivo, sabe-se que a estrutura do suporte também pode influenciar este resultado. Um suporte com células fechadas oferece maior resistência ao transporte que um suporte com macrovazios e com poros interconectados. Desta forma, realizaram-se variações nas condições de espalhamento de modo a produzir membranas com uma estrutura adequada de poros e com uma pele densa tão fina quanto fosse possível.

Ainda visando obter um suporte mais adequado, com poros interconectados, e de uma pele densa isenta de defeitos, variou-se novamente as condições de espalhamento; a redução da concentração da solução de PES foi realizada a fim de deslocar a condição de equilíbrio deste sistema polimérico e tentar obter poros interconectados pelo processo de precipitação espinodal. Nota-se pelas fotomicrografias C e D da Figura 4.10 que este objetivo foi alcançado.

Na condição C o papel de filtro foi previamente umedecido com NMP, sendo esta a pior condição avaliada neste tipo de espalhamento. O NMP é solvente de ambas as soluções poliméricas utilizadas e por isso acabou por diluí-las. Ao introduzir o filme no banho de não solvente, a forte interação entre o NMP e água provoca separação de fases na solução de PU e esta não resulta em uma camada seletiva densa, por apresentar poros ao longo de sua estrutura.

A última condição avaliada foi com uma concentração de 15% de PES e com o papel de filtro umedecido com água. Pela fotomicrografia da seção transversal desta membrana composta foi possível observar que houve formação de uma pele densa e de um suporte com poros interconectados, sendo está uma morfologia adequada para aplicação em sistemas de pervaporação. No entanto, ainda observou-se a presença de defeitos na superfície. Tendo em vista a complexidade inerente dos mecanismos de transferência de massa na técnica de espalhamento simultâneo e o grande número de variáveis envolvidas, optou-se por testar a técnica de recobrimento de suporte. Vale ressaltar que os resultados obtidos para fabricação de membranas planas através do

espalhamento simultâneo com duas frentes de precipitação demonstram que esta é uma técnica de preparo promissora e que merece ser explorada e estudada detalhadamente.

4.2.2. Membranas planas compostas com suporte de Nylon e de PVDF

Nesta etapa utilizou-se a técnica de recobrimento onde, conforme descrito anteriormente no capítulo de materiais e métodos, uma membrana microporosa (suporte) é recoberta com a solução polimérica que formará a camada seletiva da membrana composta. Foram testados dois suportes diferentes, um à base de nylon e outro à base de PVDF, ambos de ultrafiltração, enquanto para a formação da pele utilizou-se uma solução de 10% m/m de PU em THF.

As membranas compostas fabricadas a partir do suporte de nylon apresentaram pouca adesão entre a pele de poliuretano e o suporte, de modo que durante o espalhamento da solução já era possível observar que algumas regiões da membrana não haviam sido recobertas (Figura 4.11).

Desta forma, a heterogeneidade do recobrimento provocou uma descontinuidade da camada seletiva e por isso o uso desta membrana suportada em nylon ficou comprometido.

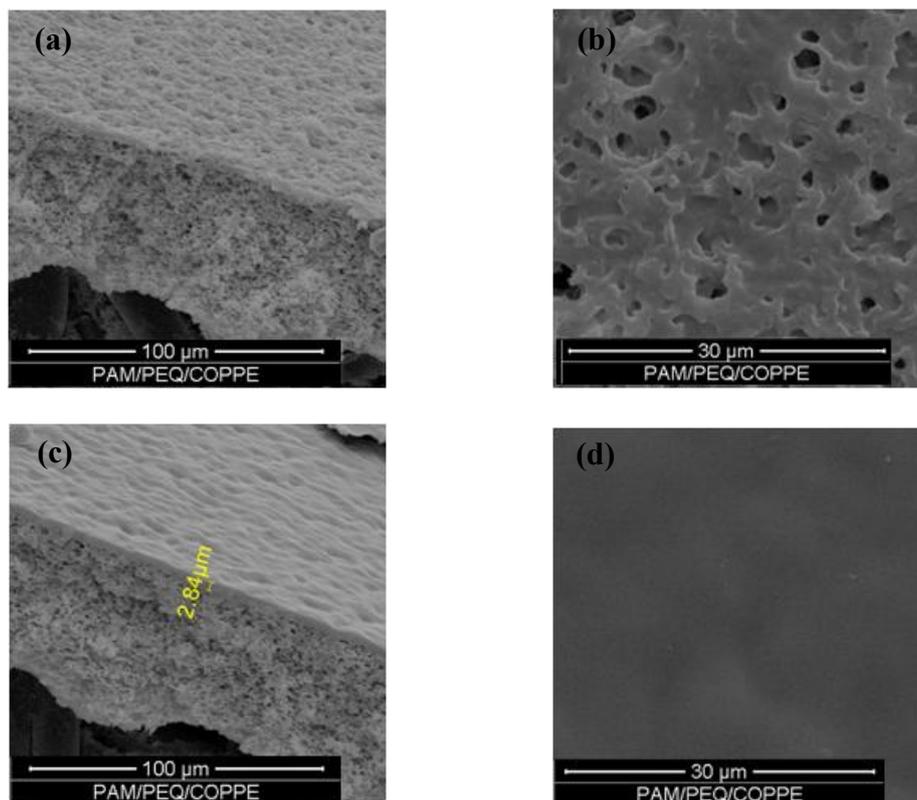


Figura 4.11: Membrana composta com suporte de Nylon e pele de PU, sendo “a” e “c” seções transversais e “b” e “d” as respectivas superfícies de amostras distintas da mesma membrana

Seguindo a mesma técnica de fabricação, prepararam-se membranas compostas com suporte de PVDF. Foram realizadas diversas fotomicrografias de regiões distintas da mesma membrana e foi possível observar que além da boa adesão entre o poliuretano e o PVDF, a pele formada apresentava espessura em torno de $2,1\mu\text{m}$ e estava uniformemente distribuída sobre todo o suporte microporoso (Figura 4.12). É importante frisar que este é um ganho significativo no que se refere à obtenção de altos fluxos permeados visto que a maioria das pesquisas publicadas em pervaporação utiliza filmes densos que possuem espessura muito superior a esta (CUNHA, 1997 e 2001).

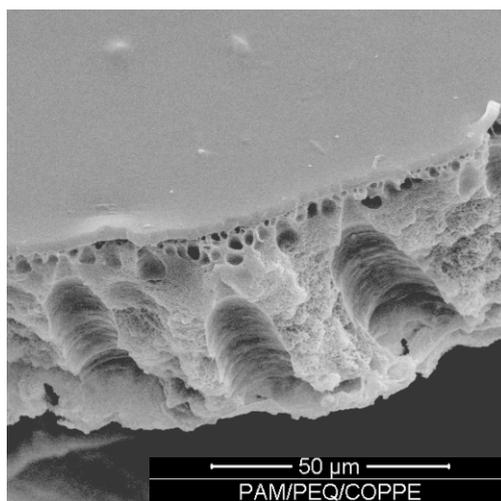


Figura 4.12 – Seção transversal da membrana composta PU/PVDF

Tendo em vista os resultados satisfatórios obtidos na análise morfológica da membrana composta, foram realizados testes de permeação com nitrogênio e dióxido de carbono a fim de comparar a seletividade desta membrana com os filmes integrais densos de poliuretano. Vale lembrar que para permeação gasosa, o material da camada densa de uma membrana é o fator determinante para a seletividade da mesma tendo em vista que a afinidade entre este material e o penetrante influencia diretamente a permeabilidade dos componentes. Desta forma pode-se dizer que influência do suporte de PVDF sobre a permeabilidade é pouco significativa ou nula considerando que este é um suporte microporoso e que o material do filme denso é o mesmo da camada seletiva da membrana composta.

Foram realizados três testes de permeação, à pressão de 3,0 bar, e a média das seletividades ideais CO_2/N_2 obtida foi de 33,1, valor este maior que o obtido para os filmes densos integrais previamente testados. Considerando que a seletividade está intrinsecamente relacionada à permeabilidade do material, esta variação no valor da seletividade pode ser decorrente de uma redução da mobilidade segmental da matriz polimérica de PU ocasionada pela adesão entre esta e o suporte de PVDF. Sendo assim a membrana composta pode ser considerada densa e, portanto própria para ser utilizada em sistemas de pervaporação.

Foram sintetizadas membranas compostas com suporte de PVDF e utilizando para a camada seletiva a solução de 10% PU em THF, contendo 5% m/m de β -ciclodextrina hidroxipropilada. Utilizou-se a técnica de recobrimento seguida de evaporação total do solvente em estufa a 50°C. A integridade da pele da membrana foi

confirmada pelo teste de permeação de gases, garantindo valores de seletividade em torno de 6 para N_2/CO_2 , um indicativo positivo para explorar seu potencial em pervaporação.

4.2.3. Resumo e avaliação dos resultados de síntese de membranas

De todas as membranas produzidas pode-se afirmar que a mais adequada para uso imediato neste trabalho foi a membrana composta com pele de PU e suporte de PVDF. Além de possuir características morfológicas apropriadas para o tipo de separação pretendida (pele densa isenta de defeitos e suporte com poros interconectados que oferecem baixa resistência ao transporte), a camada seletiva obtida foi a menos espessa e, portanto favorece a geração de alto fluxo permeado. Além desta, o desempenho da membrana composta com camada seletiva híbrida de PU/HP-B-CD também será avaliado para o processo de pervaporação.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados obtidos em cada experimento, considerando cada uma das variáveis avaliadas.

Tabela 4.5: Resumo das condições de síntese e caracterização das membranas compostas de PU

Soluções pele – suporte		PU 15% - PES 20%			
T banho de precipitação (°C)		25	60	25	25
Tempo de evaporação		0, 15, 30 s	0, 15, 30 s	30 s	30, 60 s
Papel de Filtro		-	-	Seco	Água
Espessura da pele (µm)		36,39	24,71	16,08	-
Adesão		Boa	Boa	Boa	Boa
Morfologia	Pele	Rugosa	Lisa	Rugosa	Porosa
	Suporte	Células fechadas	Células fechadas	Células fechadas com macrovazios	Células fechadas com macrovazios

Soluções pele – suporte		PU 15% - PES 15%	PU 10% - Nylon	PU 10% - PVDF
T banho de precipitação (°C)		25	25	-
Tempo de evaporação		30 s	30 s	24 h
Papel de Filtro		NMP	Água	-
Espessura da pele (µm)		-	18,88	-
Adesão		Ruim	Boa	Ruim
Morfologia	Pele	Muito porosa	Lisa	Lisa
	Suporte	Poros interconectados	Poros interconectados	Células fechadas
				Poros interconectados

4.3. Fabricação e caracterização das fibras ocas compostas

Após a realização dos testes com membrana plana, foi selecionado o suporte de PVDF para produzir as fibras ocas compostas pretendidas neste trabalho. Para isto, foram utilizadas fibras ocas de PVDF (extraídas de um módulo comercial da Motimo[®]), e foram recobertas com camada de PU pela técnica de recobrimento.

Conforme descrito no capítulo de materiais e métodos, as membranas foram fixadas em um suporte e em seguida realizou-se o cobrimento. Foram avaliadas três níveis de concentração para a solução de PU: 10%, 8% e 5%. Os ensaios com as duas soluções mais concentradas resultaram em fibras cobertas com espessura da camada seletiva de aproximadamente 14 μ m, porém defeitos grosseiros foram observados na morfologia da pele; devido à alta viscosidade da solução, o espalhamento da solução sobre o suporte não se deu de forma uniforme gerando algumas regiões com maior espessura e outras com formação de bolhas de ar entre a pele e o suporte (Figura 4.13).

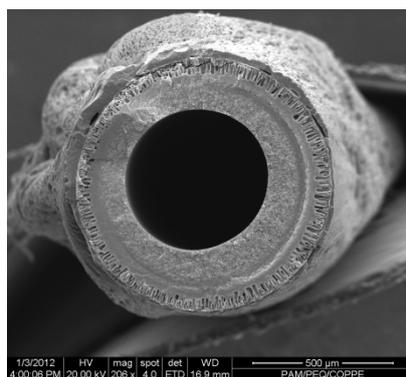


Figura 4.13: Fotomicrografia da seção transversal da fibra de PVDF recoberta com solução 10%PU em THF

Os testes com soluções menos concentradas resultaram em membranas com pele mais uniforme e com espessura em torno de 2,11 μ m (Figura 4.14). Entretanto os ensaios de permeação realizados para verificar a integridade da pele revelaram que havia regiões que não haviam sido cobertas. Uma possível justificativa para isso seria o inchamento da fibra que foi observado durante o cobrimento. Ao imergir a fibra na solução de PU, verificou-se um aumento significativo de tamanho quando em contato com um solvente forte como o THF; após a evaporação de todo o solvente, a fibra voltava ao seu tamanho original gerando assim defeitos na pele.

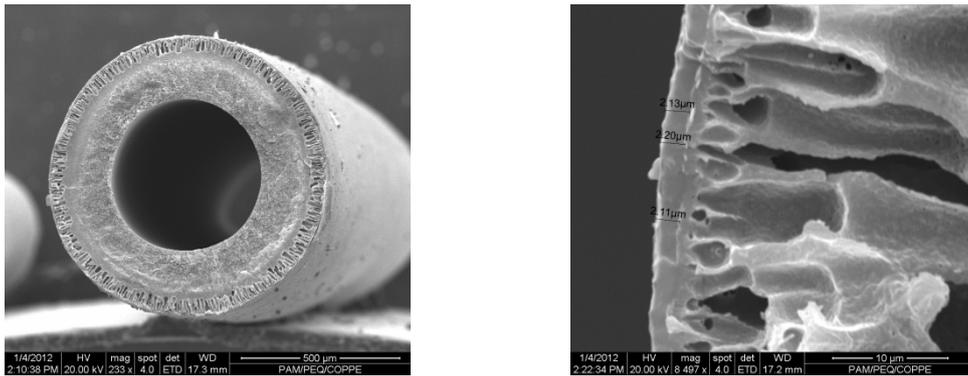


Figura 4.14: Fotomicrografia da seção transversal da fibra de PVDF recoberta com solução 5% PU em THF

Visando corrigir esses defeitos, realizou-se um novo cobrimento destas fibras, de modo a eliminar os defeitos remanescentes do primeiro cobrimento. A Figura 4.15 mostra a fibra recoberta duas vezes com solução de 5% PU e com espessura de camada seletiva de 17 μm.

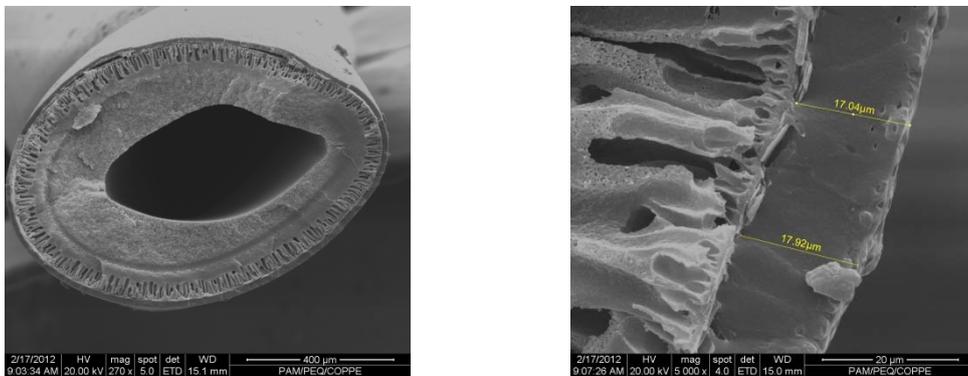


Figura 4.15: Fotomicrografia da seção transversal da fibra de PVDF recoberta duas vezes com solução 5%PU em THF

O teste de permeação gerou seletividade de 28,4, valor compatível com a seletividade obtida para membranas planas de PU.

4.4. Pervaporação de misturas benzeno e n-hexano

Na etapa anterior, a membrana composta com camada seletiva de PU e suporte microporoso de PVDF foi selecionada para a realização dos testes de pervaporação. Estes por sua vez foram conduzidos de forma contínua e a uma vazão de alimentação de 15,8 L/h. Cada ensaio tinha duração de 30 minutos e o vácuo era mantido abaixo de 7,5 mmHg.

4.4.1. Pervaporação com membranas planas compostas

Para esta configuração de membrana, foram avaliados os efeitos da concentração, da temperatura de operação e da HP- β -CD no desempenho da pervaporação.

4.4.1.1. Efeito da concentração sobre o desempenho da pervaporação

Avaliou-se o desempenho da pervaporação frente à variação da concentração da solução de alimentação. Para isto foram preparadas misturas de benzeno e n-hexano nas proporções de 10, 20, 30, 50, 70 e 90 % m/m de benzeno e estas foram mantidas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante toda a operação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Influência da variação da concentração de alimentação na pervaporação (operando a 25°C) – valores médios

% Bz na alimentação	% Bz no permeado	Seletividade α	J (kg/m ² h)	Espessura da pele (μ m)	J ₁₀ (kg/m ² h)
0	0	-	0,25	1,04	0,03
7,7	39,99	8,11	0,31	1,04	0,03
15,65	62,00	9,17	0,57	3,90	0,22
44,45	71,02	3,11	2,77	3,90	1,08
68,54	85,76	2,69	3,41	3,90	1,33
71,47	88,37	3,08	4,32	3,90	1,68
97,10	98,94	2,81	4,58	3,90	1,79

O fluxo permeado obtido para a membrana composta foi alto se comparado ao fluxo da membrana integral densa utilizada por CUNHA (1997). Isto deve-se principalmente a redução da espessura da camada seletiva de 50 μm para valores menores que 4 μm . É importante destacar que ambos os trabalhos foram desenvolvidos no laboratório PAM e que o poliuretano utilizado foi o mesmo. Evidencia-se pela Figura 4.16 a vantagem em termos de fluxo em se utilizar membranas compostas, na qual são obtidos fluxos até 10 vezes maiores devido à redução da espessura da camada seletiva. Observou-se também que à medida que a concentração de benzeno aumenta, a diferença entre os fluxos obtidos com as membranas densas compostas e integrais diminui, sendo esta uma consequência do inchamento que ocorre na camada de PU.

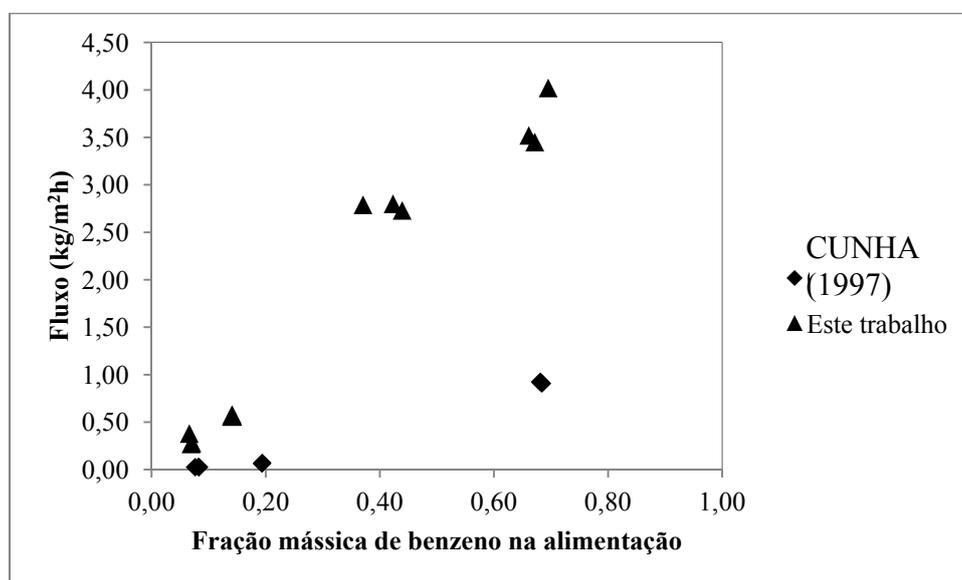


Figura 4.16: Variação do fluxo permeado com a concentração de alimentação para membranas compostas (este trabalho) e membranas integrais densas de PU (CUNHA, 1997)

Um aspecto a ser observado é a questão da resistência ao transporte oferecida pela membrana. Idealmente esta resistência deveria ser concernente apenas à camada densa da membrana de modo que, sob as mesmas condições de operação, o fluxo permeado fosse diretamente proporcional à espessura desta camada. Entretanto, ao normalizar os fluxos e comparar com dados da literatura (CUNHA, 1997 e 2001), observou-se que o fluxo normalizado para a membrana composta foi significativamente menor que o fluxo normalizado para a membrana densa. Apesar da fotomicrografia da seção transversal indicar que este possuía uma morfologia menos suscetível a este tipo

de resistência (Figura 4.12), a superfície deste suporte apresenta poros da ordem de nanômetros que podem ter oferecido resistência adicional ao transporte.

Outra possível justificativa estaria relacionada ao gradiente de pressão parcial estabelecido entre a alimentação e o permeado; embora a pressão no permeado tenha sido mantida abaixo da pressão parcial de vapor de cada componente da alimentação, no trabalho de CUNHA (1997) a força motriz aplicada ao processo era maior, pois o vácuo estabelecido era abaixo de 5 mmHg enquanto que no presente trabalho só foi possível garantir que o vácuo estaria abaixo de 7 mmHg.

Os resultados obtidos em termos de fluxo permeado e seletividade são apresentados nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente.

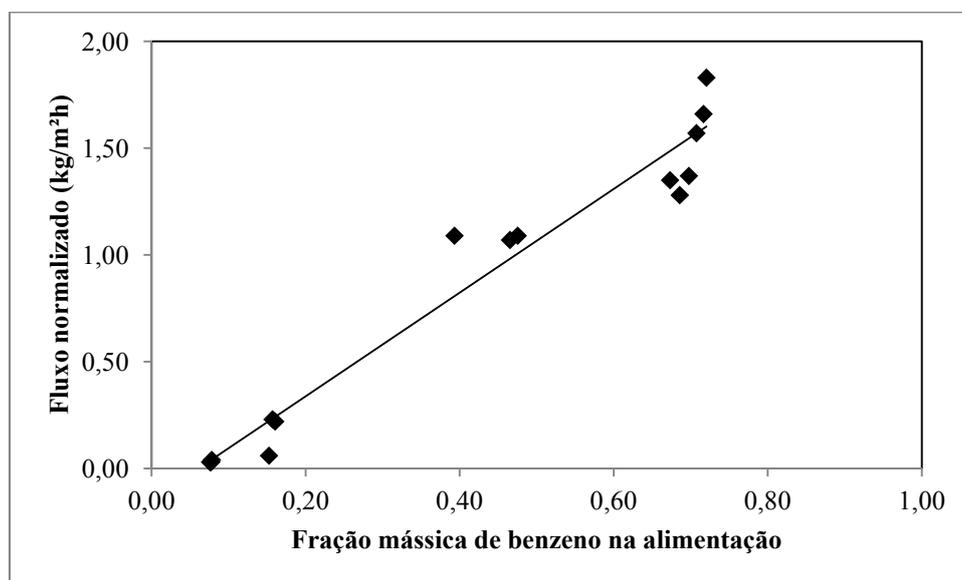


Figura 4.17: Variação do fluxo total normalizado para 10 μm com a fração em massa de benzeno na alimentação.

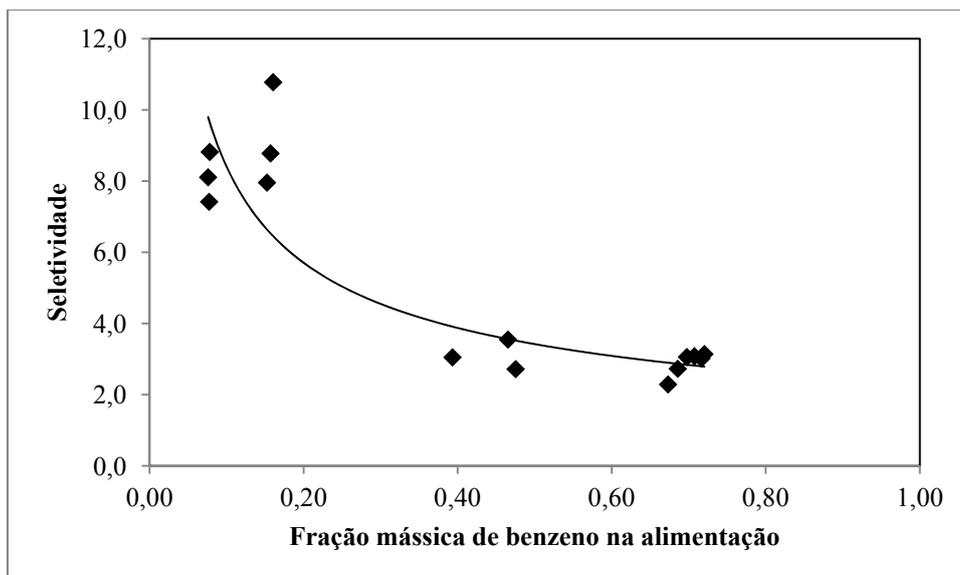


Figura 4.18: Variação da seletividade com a fração mássica de benzeno na alimentação

Pela Figura 4.17 pode-se observar que o aumento do fluxo permeado é diretamente proporcional à concentração de benzeno na alimentação. Isto se deve principalmente a forte interação do poliuretano com o benzeno, confirmada pelo valor de 0,61 do parâmetro de interação binário de Flory-Huggins. A afinidade entre o polímero e o penetrante é o fator responsável pela seletividade do sistema, no entanto o aumento da concentração do componente preferencialmente permeável gera um inchamento da matriz polimérica, ou seja, as cadeias poliméricas tentam aumentar sua mobilidade segmental permitindo um fluxo maior de ambos os componentes. Desta forma à medida que a corrente de alimentação torna-se mais rica em benzeno, o fluxo permeado aumenta e a seletividade diminui.

Na Figura 4.18 verifica-se que valores de seletividade entre 7 e 11 são obtidos na faixa de baixa concentração até 20% m/m de benzeno. Em termos práticos, esses valores de seletividade indicam que, partindo-se de uma solução binária benzeno/n-hexano com aproximadamente 10% m/m de benzeno, é possível gerar uma corrente de permeado com até 40% m/m de benzeno, uma situação favorável quando se deseja depurar soluções medianamente ou bastante diluídas de componentes aromáticos.

4.4.1.2. Efeito da temperatura sobre o desempenho da pervaporação

Seguindo a metodologia utilizada por CUNHA (1997), os experimentos realizados para avaliar o efeito da temperatura de operação sobre o desempenho da pervaporação foram conduzidos sob as mesmas condições de operação descritas no item anterior (pressão do permeado menor que 7,5 mmHg e vazão de alimentação de 15,8 L/h) e a concentração da solução de alimentação foi fixada em 6% m/m de benzeno, considerando que há formação de azeótropo benzeno/n-hexano a 68°C na composição de 4,7% m/m de benzeno (CUNHA, 1997).

Foram realizados ensaios nas temperaturas de 25, 40, 50 e 60°C, garantindo que não fosse ultrapassada a temperatura de ebulição do n-hexano (69,0°C). Os valores médios obtidos para cada ensaio realizado encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Influência da variação de temperatura no desempenho da pervaporação
(valores médios)

Temperatura (°C)	% Bz na alimentação	% Bz no permeado	Seletividade α	J (kg/m ² h)	Espessura da pele (μ m)	J ₁₀ (kg/m ² h)
42	6,28	34,72	7,94	0,53	2,41	0,13
51	6,05	29,06	6,36	0,67	2,41	0,16
59	6,22	26,64	5,47	1,21	2,41	0,29

Os resultados da variação da seletividade com a temperatura são apresentados nas Figuras 4.19, enquanto que a Figura 4.20 mostra que a variação do fluxo com a temperatura segue um modelo tipo equação de Arrhenius (equação 2.11).

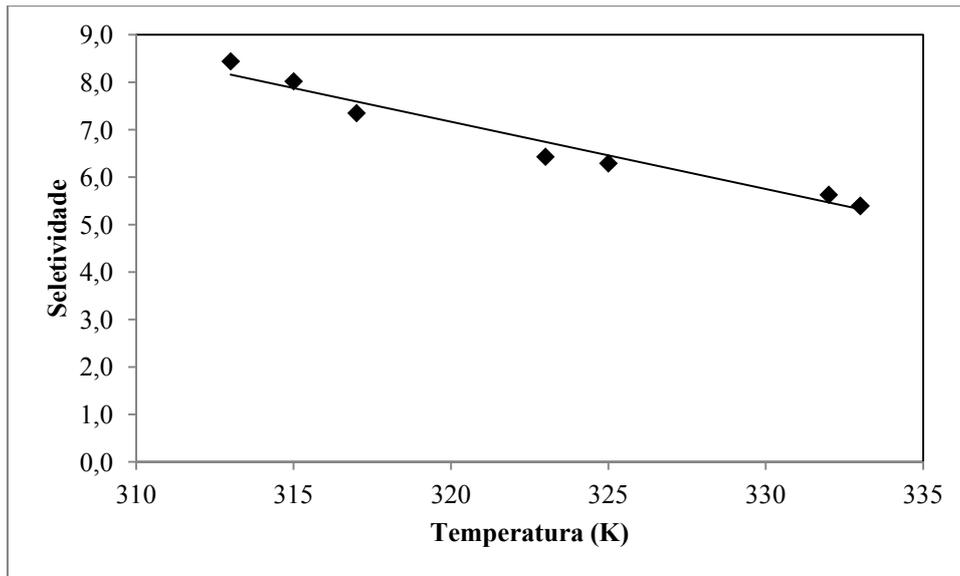


Figura 4.19: Variação da seletividade com a temperatura de operação

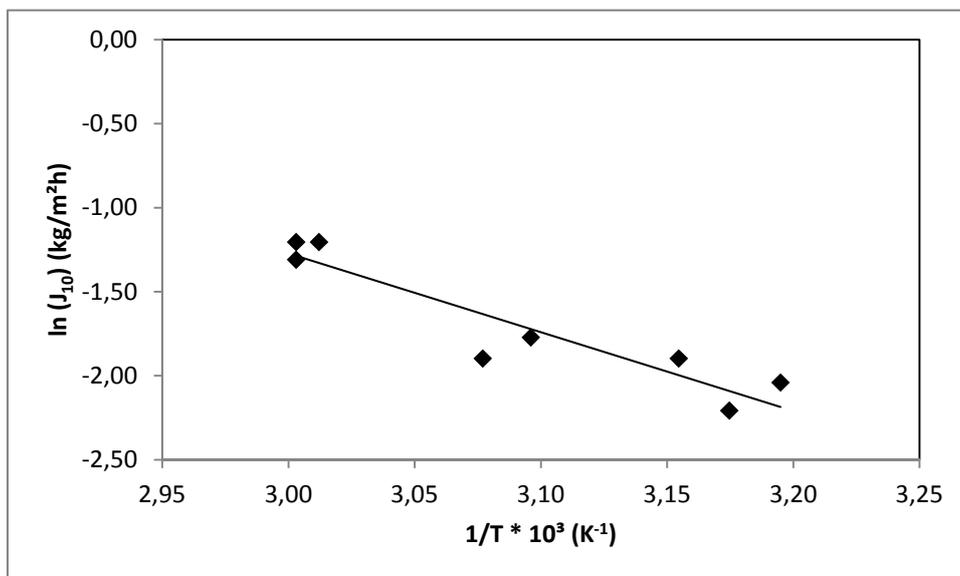


Figura 4.20: Variação do fluxo normalizado com o inverso da temperatura de operação

O aumento da temperatura de operação provoca um aumento no fluxo permeado. Neste caso é importante considerar o efeito da temperatura sobre materiais poliméricos, em especial elastômeros como é o caso do poliuretano utilizado. A mobilidade segmental das cadeias poliméricas é afetada diretamente pela temperatura de modo que em temperaturas mais elevadas os interstícios ou vagas entre as cadeias poliméricas tornam-se maiores e com isso o fluxo através delas é facilitado.

O efeito contrário é observado na seletividade; como há um aumento do fluxo difusional para ambos os componentes da alimentação, a membrana acaba tornando-se menos seletiva. No entanto a queda de seletividade não foi muito acentuada devido à característica elastomérica do poliuretano, sendo de aproximadamente 25% comparando-se a maior e a menor temperatura avaliada.

4.4.1.3. Pervaporação com membranas híbridas de poliuretano e β -ciclodextrina

Os ensaios realizados utilizando membranas compostas planas com camada seletiva de poliuretano contendo β -ciclodextrina hidroxipropilada foram conduzidos à temperatura ambiente e a concentração da solução de alimentação utilizada foi de 8,41% m/m de benzeno. A espessura da camada seletiva era de 6,72 μm , seis vezes maior que a espessura da camada seletiva da membrana composta com pele de PU puro utilizadas nos testes de PV na mesma faixa de concentração. Obteve-se um fluxo permeado de 0,13 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ com concentração de 47,63% m/m de benzeno, traduzindo-se em um valor de 9,9 de seletividade. Comparando-se com os valores obtidos para a membrana composta com pele de PU, isento de HP- β -CD, foi observado um aumento na seletividade e a redução do fluxo permeado pela metade (Tabela 4.8).

Tabela 4.8: Resultados de pervaporação obtidos com as membranas compostas com pele de PU puro e com pele de PU_HP- β -CD

Membrana	Bz na alimentação (% m/m)	Seletividade α	J ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	Espessura da pele (μm)	J_{10} ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)
PU- 10/PVDF	7,7	8,1	0,31	1,04	0,03
PU_ β - CD/PVDF	8,41	9,1	0,13	6,72	0,09

No entanto, considerando que ambas as membranas compostas foram sintetizadas a partir do mesmo suporte e do mesmo polímero base (poliuretano), o fluxo normalizado permite uma comparação mais adequada do desempenho destas membranas compostas com diferentes espessuras de pele. Por esta análise, observou-se que o emprego da CD leva um significativo aumento de três vezes no fluxo permeado.

A literatura mostra que membranas fabricadas com polímeros sintetizados a partir de ciclodextrina (CD como extensor de cadeia, por exemplo) apresentam bom desempenho no processo de pervaporação de líquidos orgânicos (LUE e PENG, 2003; PENG *et al*, 2006; RÖLLING *et al*, 2010). No presente trabalho mostrou-se que a inclusão da ciclodextrina através da solubilização desta na solução polimérica, também permite a obtenção de seletividade e fluxos mais elevados. No entanto, acredita-se que a ciclodextrina não tenha solubilizado completamente na solução polimérica, tornando as cavidades de algumas moléculas de CD indisponíveis para complexação e comprometendo tanto o fluxo permeado quanto a seletividade. Apesar de não ter sido ainda testada uma técnica que confirme esta suposição, as análises de FTIR indicam que a fixação da CD na matriz polimérica foi apenas física.

Os resultados obtidos mostram-se promissores no que se refere à utilização da β -ciclodextrina no processo de pervaporação, indicando a necessidade de estudar uma forma de fixar a CD quimicamente por ligações covalentes e tornar as cavidades da molécula disponíveis para complexação com aromáticos.

4.4.2. Pervaporação com fibras ocas compostas

Para complementar a caracterização das fibras ocas compostas fabricadas com o intuito de uso em módulos de pervaporação, foram realizados testes utilizando um módulo contendo 5 fibras fabricado no laboratório PAM. Estes testes foram conduzidos à temperatura constante e a concentração de alimentação utilizada foi de aproximadamente 20% m/m de benzeno. Após 1 hora e 30 minutos de experimento, obteve-se um fluxo permeado de 0,12 kg/m²h e seletividade de 8,4.

Comparando-se com os resultados obtidos para membrana plana verifica-se que o fluxo permeado normalizado é aproximadamente igual na mesma faixa de concentração. A seletividade também se mantém constante. O fluxo permeado obtido foi menor para as fibras ocas, porém este fato é justificável pela maior espessura da

camada seletiva em relação a membranas planas compostas. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Resultados de pervaporação de membranas compostas na forma plana e de fibra oca

Membrana composta PU/PVDF	Bz na alimentação (% m/m)	Seletividade α	Área de membrana (m²)	Espessura (μm)	J₁₀ (kg/m²h)
Fibra oca	17,90	8,4	$2,33 \cdot 10^{-3}$	17,42	0,22
Plana	15,65	9,2	$4,42 \cdot 10^{-3}$	3,90	0,22

A densidade de empacotamento pode ser aumentada se for utilizado mais fibras. Desta forma, seria possível obter vazões de permeado maiores utilizando o mesmo módulo.

5. Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Este estudo teve como objetivo produzir membranas compostas visando à separação de misturas orgânicas por pervaporação. Mais especificamente, pretendeu-se alcançar melhores desempenhos no processo de pervaporação através da redução da espessura da camada seletiva de membranas compostas. Deste trabalho pode-se concluir que:

- Foram obtidas membranas planas compostas com suporte de polifluoreto de vinilideno (PVDF) e camada seletiva de PU, fabricadas pela técnica de recobrimento. As fotomicrografias dessas membranas mostraram que sua morfologia é adequada ao uso no processo de pervaporação, com boa adesão entre PU e o suporte, e espessuras de peles reduzidas (de 1 μm , no melhor resultado).
- Os ensaios de pervaporação confirmaram que é possível fracionar misturas de benzeno/n-hexano a 25°C utilizando membranas planas compostas de PU/PVDF. Para carga de benzeno variando de 10% m/m a 90% m/m, o fluxo permeado obtido variou de 0,31 a 4,58 kg/m²h e a seletividade variou de 8,11 a 2,81. A variação mais acentuada da seletividade em baixas concentrações, até 20% m/m, indica a possibilidade de utilização destas membranas para depurar soluções medianamente ou bastante diluídas de componentes aromáticos.
- Foi possível fabricar membranas planas híbridas com camada seletiva de PU e β -ciclodextrina suportadas em PVDF, pela técnica de recobrimento. A partir de uma alimentação de 8,41% m/m de benzeno, o fluxo permeado gerado foi de 0,13 kg/m²h e a seletividade foi 9,9. O fluxo normalizado foi três vezes maior que o obtido para a membrana plana composta de PU pura.
- Foi possível obter membranas planas compostas de poliuretano (PU) como camada seletiva depositada sobre poli (éter-sulfona) (PES) pela técnica de espalhamento simultâneo com duas frentes de precipitação. A sua caracterização mostra que a camada seletiva não é totalmente isenta de microporos, no entanto a morfologia do

suporte, com macroporos e poros interconectados, indica que há potencial de aplicação desta técnica para fabricação de membranas compostas para pervaporação.

- A variação da temperatura na faixa de 40°C a 60°C gerou fluxos permeados de 0,53 a 1,21 kg/m²h, confirmando a tendência de obtenção de fluxos maiores à custa de seletividades menores (7,9 a 5,5)
- Foi possível obter membranas compostas na forma de fibra oca utilizando suporte de PVDF e a técnica de recobrimento com PU. A sua caracterização morfológica indicou estrutura similar as membranas compostas planas, com espessuras de peles de aproximadamente 17µm.
- A avaliação do desempenho das membranas compostas de fibra oca de PU/PVDF em módulos de pervaporação (escala de laboratório) mostrou que para a mistura binária padrão benzeno (20%) /n-hexano (80%), o fluxo permeado foi de 0,12 kg/m²h e a seletividade de 8,4 à temperatura de 25°C. Estes resultados confirmam as propriedades de transporte obtidas com a membrana plana e indicam seu uso promissor na separação de misturas orgânicas por pervaporação.

5.2. Sugestões

- Testar o uso de outros tipos de suporte, com porosidades diferentes, a fim de verificar o efeito de sua morfologia sobre o desempenho da membrana composta no processo de pervaporação de misturas benzeno e n-hexano.
- Estudar outras formas de fixar a molécula de ciclodextrina na matriz polimérica, de modo a garantir a disponibilidade das moléculas para complexação com aromáticos. Embora tenha sido verificada a existência de interação entre a β-ciclodextrina e o PU, a microscopia da membrana revelou que a solubilização não foi completa. Uma alternativa seria a modificação da molécula através da inclusão de um grupo funcional que atuaria como “âncora” para promover a ligação entre a β-ciclodextrina e a cadeia polimérica de PU.

- Estudar a influência da inclusão da ciclodextrina nas membranas de PU sobre o mecanismo de sorção-difusão das moléculas de CO₂ e N₂, tendo em vista a seletividade à N₂ da membrana híbrida ser um resultado inesperado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, K. M. - *Aplicação dos processos de pervaporação e fenton para remoção de estireno e reuso de água de processo*. Tese de Doutorado, 2007.
- ALMEIDA, K., POLLO, L. - Apostila do curso de Pervaporação e permeação gasosa: processos alternativos para economia de energia, no Colóquio Anual de Engenharia Química 2010, PEQ/COPPE/UFRJ, 2010.
- ANDREAUS, J., DALMOLIN, M.C., OLIVEIRA JR., I.B., BARCELLOS, I.O. – “Aplicação de ciclodextrina em processos têxteis”. *Quim. Nova*, Vol. 33, No 4, 929-937, 2010.
- AOUINTI, L., ROIZARD, D., HU, G.H., THOMAS, F., BELBACHIR, M. – “Investigation of pervaporation hybrid polyvinylchloride membranes for the separation of toluene n-heptane mixtures case of clays as filler”. *Desalination* 241 (2009) 174_181
- APTEL, P., CHALLARD, N., CUNY, J., NEEL, J. – “Application of pervaporation process to separate azeotropic mixtures”. *J. Membr. Sci.* 1 (1976) 271.
- AROJALIAN, A., RAISI, A. – “Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation”. *J. Membr. Sci.*, v.303, pp. 154-161, 2007.
- BAKER, R.W. - *Membrane technology and applications*. 2 ed., West Sussex, John Wiley & Sons, 2004.
- BAUDOT, A., SOUCHON, I., MARIN, M. – “Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds”. *J. Membr. Sci.*, v.158, pp. 167-185, 1999.
- BINNING, R.C. - *Separation of mixtures*, US Patent 2,981,680, 1961.
- BINNING, R.C., JAMES, F.E. – “How separate by membrane permeation”. *Petroleum Refiner*, 37,nº. 5, 214, 1958.
- BINNING, R.C., JAMES, F.E. – “Permeation. A new commercial separation tool”. *The Refiner Engineer*, 30, no. 6, C14, 1958.
- BINNING, R.C., LEE, R.J., MARTIN, E.C. – “Separation of liquid mixtures”. *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 45.

- BORGES, C.P., - *Fibras ocas compostas para remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas pelo processo de pervaporação*. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.
- BRAGA JUNIOR, W.B. - *Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis de Correntes Gasosas por Permeação de Vapor*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- BRAGA JUNIOR., W. B. - *Desenvolvimento de membranas anisotrópicas compostas de poliuretano e polietersulfona para recuperação de hidrocarbonetos voláteis*. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- BRIISCHKE, H. – “Industrial application of membrane separation processes”. *Pure Appl. Chem.*, 67, 993, 1995.
- BRUN, J.P. – *Process for separating hydrocarbons*. US Patent 3,930,990 (1976).
- CABASSO, L., JAGUR-GRODZINSKI, L., VOFSI, D. – “A study of permeation of organic solvents through polymeric membranes based on polymeric alloys of polyphosphonate and acetyl cellulose.II. Separation of benzene”. *J. Appl. Polym. Sci.* 18 (1974) 2137.
- CAMPELLO, A.E.F. – *Separação de hidrocarbonetos aromáticos de uma nafta de reforma pelo processo de pervaporação*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1981.
- CARVALHO, R. B. – “Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente”. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- CHAMBERLAIN, R., BORGES, C.P., HABERT, A.C., NOBREGA, R. – “Fractionation of fusel oil coupling pervaporation and distillation”. In: *Proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Process in Chemical Industry*, Reno, Nevada, pp 291 (1995).
- CHEM, R. T., KOROS, W. J., HOPFANBERG, H. B., STANNET, V. T. – “Materials selection for membrane-based gas separations”. *ACS Symp. Ser.*, 269. 25, 1985.

- CHEN, H.L., WU, L.G., TAN, J., ZHU, C.L. – “PVA membrane filled β -cyclodextrin for separation of isomeric xylenes by pervaporation”. *Chemical Engineering Journal* 78 (2000) 159-164
- CHUANG, J., YOUNG, T. H., WANG, D.M., LUO, R.L., SUN, Y.M. – “Swelling behavior of hydrophobic polymers in water/ethanol mixture”. *Polymer*, 41, pp. 8339-8347, 2000.
- COUTINHO, F.M.B., DELPECH, M.C., GARCIA, M.E. – “Avaliação das propriedades mecânicas e da permeabilidade a gases de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas de poliuretanos à base de polibutadieno líquido hidroxilado”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 4, p. 230-234, 2004.
- CUNHA, V.S. – *Membrana de poliuretano para uso em pervaporação de líquidos orgânicos*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.
- CUNHA, V.S. – *Remoção de compostos aromáticos de solventes orgânicos pelo processo de pervaporação*. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001
- CUNHA, V.S., PAREDES, M.L.L., BORGES, C.P., HABERT, A.C., NOBREGA, R. – “Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling”. *J. Membr. Sci.* 206, 277–290, 2002.
- DOGIHERE, F., NARDELLA, A., SARTI, G.C., VALENTINI, C. – “Pervaporation of methanol/MTBE through modified PPO membranes”. *J. Membr. Sci.* 91 (1994) 283–291.
- DUARTE, L.T. – *Desenvolvimento de membranas contendo metais de transição para o transporte facilitado de propeno* - Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- ELFRET, K., RUSENKRANZ, J.H., RUDOLF, H. - US Patent 4,115,465 (1978).
- FANG, J., TANAKA, K., KITA, H., OKAMOTO, K. – “Pervaporation properties of ethynyl-containing copolyimide membranes to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures”. *Polymer* 40 (1999) 3051–3059.

- FENG, X., HUANG, R.Y.M. – “Liquid separation by membrane pervaporation: a review”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1048–1066.
- FERNANDES, M.T.C.A. – *Membranas Isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para a desidratação de etanol por pervaporação*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- FIGUEIREDO, K. C. S. - *Estudo da esterificação catalítica de ácidos orgânicos assistida por pervaporação*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- FONSECA, P.G. – “Pervaporação e Fenômenos correlatos”. *Ver. Brasileira de química*, 14, 197, 1942
- HABERT, A.C. – *Permeação e Separação de Xilenos: Influência da irradiação, graftização e temperatura de membranas poliméricas*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1971.
- HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R. - *Processos de Separação por Membranas*. e-papers, 2006.
- HABERT, A.C., FERRAZ, H - *Notas de aula da disciplina COQ725 – Processo de Separação com Membranas*, 2010.
- HAMID, S.H., ALI, M.A. – “Comparative study of solvents for the extraction of aromatics from naphtha”. *Energy Sources* 18, 65–84, 1996.
- HAO, J., TANAKA, K., KITA, H., OKAMOTO, K. – “The pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membranes to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures”. *J.Membr. Sci.*, 132, 97–108, 1997.
- HEINTZ, A., STEPHAN, W. – “A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using UNIQUAC model”. *J. Membr. Sci.*, v. 89, pp. 143-152, 1994.
- HIROTSU, T. - *Plasma grafted pervaporation membranes*.em R.Y.M. Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, p. 461, 1991.

- HO, W.S.W., SARTORI, G., THALER, W.A., DAIRYMPLE, D.C. – *Polyimide/aliphatic polyester copolymers*. US Patent no. 4,944,880, 1990.
- HO, W.S.W., SARTORI, G., THALER, W.A., BALLINGER, B.H., DAIRYMPLE, D.C., MASTONDREA, R.P. - *Halogenated polyurethanes*. US Patent no. 5,028,685 (1991) or 5,093,003 (1992).
- HO, W.S.W., SARTORI, G., THALER, W.A., DAIRYMPLE, D.C. – *Polyimide copolymers containing polycarbonate soft segments*. US Patent no. 5,756,643 (1998).
- HO, W.S.W., SIRKAR, K., REINHOLD, V.N. - *Membrane Handbook*. 1992.
- HUANG, R.Y.M. - *Pervaporation membrane separation processes*. 1 ed. Amsterdam, Elsevier, 1991.
- INUI, K., NOGUCHI, K., MIYATA, T., URAGAMI, T. – “Pervaporation characteristics of methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer membranes ionically crosslinked with metal ions for a benzene cyclohexane mixture”. *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 233–234.
- JONQUIÈRES, A., PERRIN, L., ARNOLD, S., LOCHON, P. – “Comparison of UNIQUAC with related models for modeling vapour sorption in polar materials”. *J. Membr.Sci.*, 150, pp. 125-141, 1998.
- KAHLENBERG, L. – “On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis”. *J. Phys. Chem.* 10, 141, 1906.
- KOBER, P.A. – “Pervaporation, Perstillation, and Percrystallisation”. *Journal of Amer. Chem. Soc.*, 39, 9444, 1917.
- LEITÃO, D.M., SANTOS, M.L. – “Correlations of evaluated permeation of vapour and liquid hydrocarbons through polymer membranes”. *Journal Polymer Science A-2*, 10, 1, 1972.
- LEITÃO, D.M., SANTOS, M.L. – Separação de hidrocarbonetos aromáticos por permeação (II). Comportamento dos hidrocarbonetos puros e seleção de membranas. - *Boletim Técnico da Petrobras*, 16(3) 169, 1973.
- LI, N.N., FANE, A.G., HO, W.S.W., MATSUURA, T.(Ed) - *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, 2008.

- LI, Z., ZHANG, B., QU, L., REN, J., LI, Y. – “A novel atmospheric dielectric barrier discharge (DBD) plasma graft-filling technique to fabricate the composite membranes for pervaporation of aromatic/aliphatic hydrocarbons”. *J. Membr. Sci.*, 371, 163-170, 2011.
- LIN, L., ZHANG, Y., KONG, Y. – “Recent advances in sulfur removal from gasoline by pervaporation”. *Fuel Processing Technology* 88, 1799–1809, 2009.
- LOEB, S. e SOURIRAJAM, N. – *Advanc. Chem. Ser.*, 38, pp.117, 1962.
- LUE, S.J., PENG, S.H. – “Polyurethane (PU) membrane preparation with and without hydroxypropyl- β -cyclodextrin and their pervaporation characteristics”. *J. Membr. Sci.* 222 (2003) 203-217
- MALDONADO, J. - *Membranas e Processos de Separação*. Ed. DEPM/CTM/INT, 1991.
- MANDAL, M., BHATTACHARYA, P.K. – “Poly(vinyl acetal) membrane for pervaporation of benzene–isooctane solution”. *Separation and Purification Technology* 61 (2008) 332–340
- MANDAL, S., PANGARKAR, V.G. – “Separation of methanol–benzene and methanol toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon”. *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 175–190.
- MANDAL, S., PANGARKAR, V.G. – “Development of co-polymer membrane for pervaporative separation of methanol from methanol–benzene mixture: a solubility parameter approach”. *Sep. Purif. Tech.* 30 (2003) 147–168.
- MARTIN, E.C., KELLY, L.T. - US Patent 2,981,730 (1961).
- MATSUI, S., PAUL, D.R. – “Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by crosslinked poly(methyl acrylate-co-acrylic acid) membranes. *J. Membr. Sci.* 195 (2002) 229–245
- MATSUI, S., PAUL, D.R. – Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by a series of ionically crosslinked poly(n-alkyl acrylate) membranes”. *J. Membr. Sci.*, 213 (2003) 67–83

- MEINDERSMA, G.W., PODT, A.J.G., HAAN, A.B. – “Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures”. *Fuel Processing Technology*, 87, 59–70, 2005.
- MEYERS, R.A. - *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3ed, McGraw-Hill Handbooks, 2003.
- MOHANTY, S., MCCORMICK, A.V. – “Prospects for principles of size and shape selective separations using zeolites”. *Chem. Eng. J.* 74 (1999) 1.
- MULDER, M.H.V., KRUITZ, F., SMOLDERS, C.A. – “Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester membranes”. *J. Membr. Sci.* 11 (1982) 349.
- MULDER, M.H.V., SMOLDERS, C.A. – “On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. I Calculations of concentrations profiles”. *J. Membr. Sci.*, v. 17, p. 289, 1984.
- NAKATANI, M., MATSUO, S., NAKAGAWA, K. – “Pervaporation separation of organic mixtures using asymmetric membranes”. *Jpn. Kokai Tokyo Koho*, JP 03,284,336, 1991.
- NIJHUIS, H.H. - *Removal of Trace Organics from Water by Pervaporation – A Technical and Economic Analysis*, ed. FEBO, 1990.
- NOBREGA, R., GARCIA, M.E.F., HABERT, A.C. – “Síntese e caracterização de membranas poliméricas para o uso na desidratação de etanol por pervaporação”. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, Nov/Dez. 1991
- NUNES, S.P., PEINEMANN, K.-V. (Ed) - *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley-VCH Verlag Gmb H, 2001.
- OLIVEIRA, D.R. – *Purificação de ácidos orgânicos por esterificação associada à pervaporação*. Exame de Qualificação ao Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- OLIVEIRA, R., SANTOS, D., COELHO, P. – “Ciclodextrinas: formação de complexos e sua aplicação farmacêutica”. *Revista da Faculdade de Ciências e Saúde*. Porto: Edições Universidade Fernando Pessoa. ISSN 1646-0480. 6 (2009) 70-83

- PARK, C.K., LEE, M.Y., OH, B., CHOI, M.J. – “Separation of benzene/ cyclohexane by pervaporation through chelate poly(vinyl alcohol)/ Poly(allyl amine) blend membrane”. *Polym. Bull.* 33 (1994) 591.
- PARTHASARATHY, A., BRUMLIK, C.J., MARTIN, C.R., COLLINS, G.E. – “Interfacial polymerization of thin polymer films onto the surface of microporous hollow-fiber membrane”. *J. Membr. Sci.*, 94, 249, 1994.
- PEISINO, A.L. – *Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- PENG, F., JIANG, Z., HU, C., WANG, Y., LU, L., WU, H. – “Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes with and without β -cyclodextrin”. *Desalination* 193 (2006) 182–192
- PEREIRA, C.C. – *Transferência de massa na remoção de contaminantes orgânicos da água por pervaporação*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.
- PESSOA, L.T.G. – *Membranas de poliuretano para o fracionamento de misturas etanol e água por pervaporação*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1983.
- PIERZINSKY, B. T. – *Separação de isômeros de xileno por permeação através de membranas poliméricas*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1973).
- POTER, M.C. - *Handbook of industrial membrane technology*. 1 ed., Noyes Publications, 1990.
- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R. – *Membrane Process*. New York, John Wiley & Sons, 1989.
- ROIZARD, D., NILLY, A., LOCHON, P. – “Preparation and study of crosslinked polyurethane films to fractionate toluene–n-heptane mixtures by pervaporation”. *Separation and Purification Technology*, 22-23 (2001) 45–52
- RÖLLING, P., LAMERS, M., STAUDT, C. – “Cross-linked membranes based on acrylated cyclodextrins and polyethyleneglycol dimethacrylates for aromatic/aliphatic separation”. *J. Membr. Sci.*, 362 (2010) 154–163

- SANO, T., HASEGAWA, M., KAWAKAMI, Y., YANAGISHITA, H. – “Separation of methanol/MTBE mixture by pervaporation using silicate membrane”. *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 193–196.
- SARTORI, G., HO, W.S.W. - *Polyester membranes for aromatics/saturates separation*. US Patent no. 4,976,868 (1990).
- SARTORI, G., HO, W.S.W., SAVAGE, D.W., NOONE, R.E., MASTONDREA, R.P. – *Non-porous polycarbonate membranes for separation of aromatics from saturates*. US Patent no. 5,019,666, 1991.
- SCHUCKER, R.C. – *Membrane made from a multi-block polymer comprising an oxazolidone prepolymer chain extended with a compatible second prepolymer and its use in separations*. US Patent no. 5,039,418, 1991.
- SCHWARZ, H.-H., MALSCH, G. – “Polyelectrolyte membranes for aromatic–aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation”. *J. Membr. Sci.* 247 (2005) 143–152
- SEMENOVA, S.I. – “Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal”. *J. Membr. Sci.*, 231 (2004) 189-207
- SHEPHERD, A. G. – *Projeto, construção e avaliação de módulos de fibras-ocas para a recuperação por pervaporação de aromas de suco de laranja*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- SHIMIDZU, T., YOSHIKAWA, M. – *Synthesis of novel copolymer membranes for pervaporation*, em R.Y.M. Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, p. 321, 1991.
- SMITHA, B., SUHANYA, D., SRIDHAR, S., RAMAKRISHNA, M. – “Separation of organic–organic mixtures by pervaporation — a review”. *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 1–21
- STRATHMANN, H. – “Membrane Separation Process”. *J. Membr. Sci.*, 9, pp. 121-189, 1981.
- TANIHARA, N., UMEO, N., KAWABATA, T., TANAKA, K., KITA, H., OKAMOTO, K. – “Pervaporation of organic liquid mixtures through poly(ether imide) segmented copolymer membranes”. *J. Membr. Sci.* 104 181-192, 1995.

- THALER, W.A., HO, W.S.W., SARTORI, G. – *Crosslinked copolymers of aliphatic polyester diols and dianhydrides*. US Patent no. 4,946,594 (1990) or 4,997,906 (1991).
- ULBRICHT, M., SCHWARZ, H. – “Novel high performance photo-graft composite membranes for separation of organic liquids by pervaporation”. *J. Membr. Sci.* 136, 25-33, 1997.
- VIDAURRE, E. F. C. - *Membranas poliméricas compostas para pervaporação preparadas por tecnologia de plasma*. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
- VILLALUENGA, J.P.G., MOHAMMADI, A.T. – “A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes”. *J. Membr. Sci.*, 169, 159–174, 2000.
- VILLANI, C. - *Modificação superficial por plasma de rádio-frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas*. Tese de Doutorado, 2006.
- WHITE, L.S. – “Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes”. *J. Membr. Sci.*, 286, 26–35, 2006.
- WHITE, L.S., WILDEMUTH, C.R. – “Aromatics enrichment in refinery streams using hyperfiltration”. *Ind. Eng. Chem. R.* 45, 9136–9143, 2006.
- YONG, N.S., LEE, Y.M. – “Pervaporation separation of methanol/MTBE through chitosan composite membrane modified with surfactants”. *J. Membr. Sci.* 157 (1999) 63–71.
- YOSHIDA, W., COHEN, Y. – “Ceramic-supported polymer membranes for pervaporation of binary organic/organic mixtures”. *J. Membr. Sci.*, 213 (2003) 145–157.
- YOSHIKAWA, M., SHIMADA, H., TSUBOUCHI, K., KONDO, Y. – “Speciality polymeric membranes.12. Pervaporation of benzene–cyclohexane mixtures through carbon graphite–nylon 6 composite membranes”. *J. Membr. Sci.* 177 (2000) 49–53.
- ZHANG, S., DRIOLI, E. – “Review: Pervaporation membranes”. *Separation Sci. Technol.*, 30, 1995.

APÊNDICE A

ANÁLISES DE FTIR

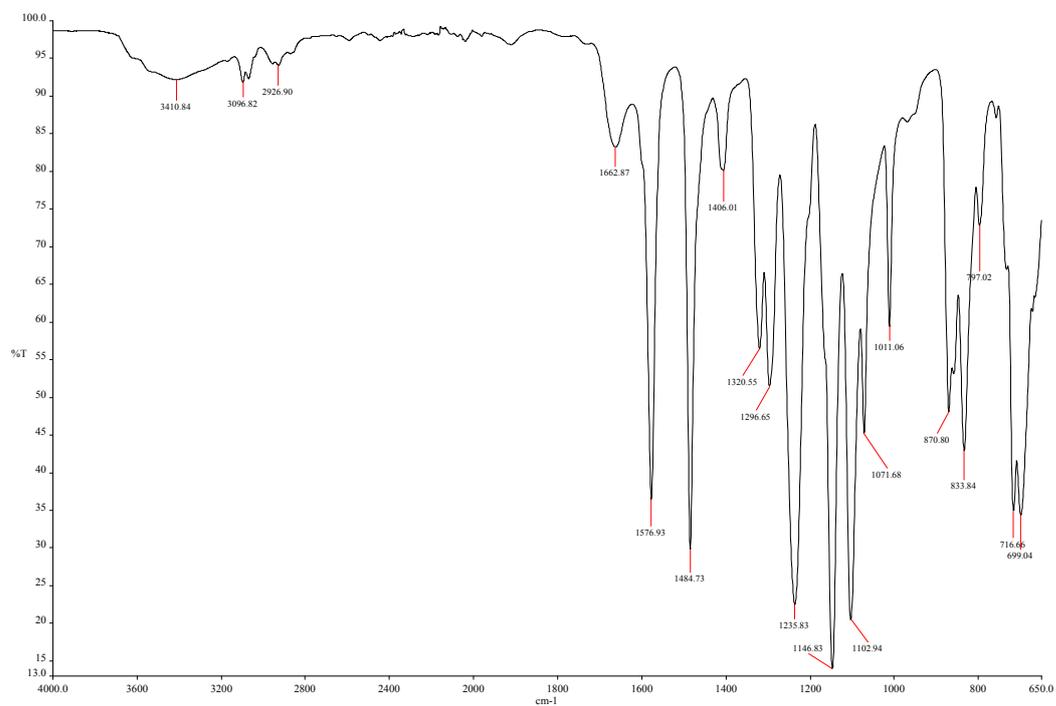


Figura A.1: Espectro da PES antes do teste de solubilidade em benzeno

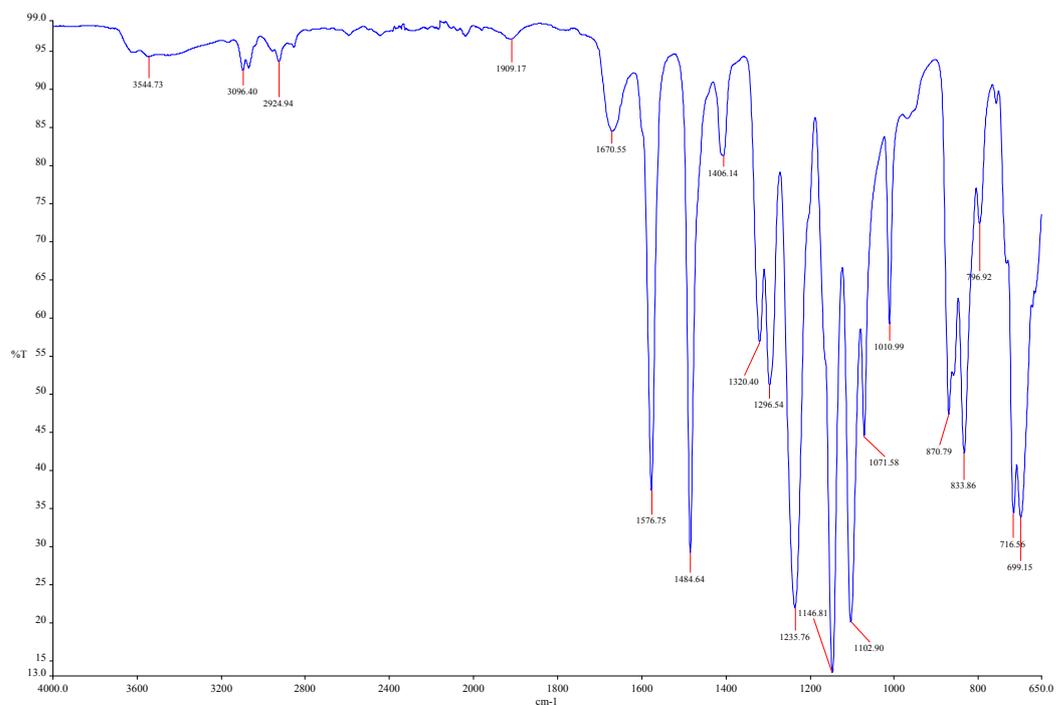


Figura A.2: Espectro da PES depois do teste de solubilidade em benzeno

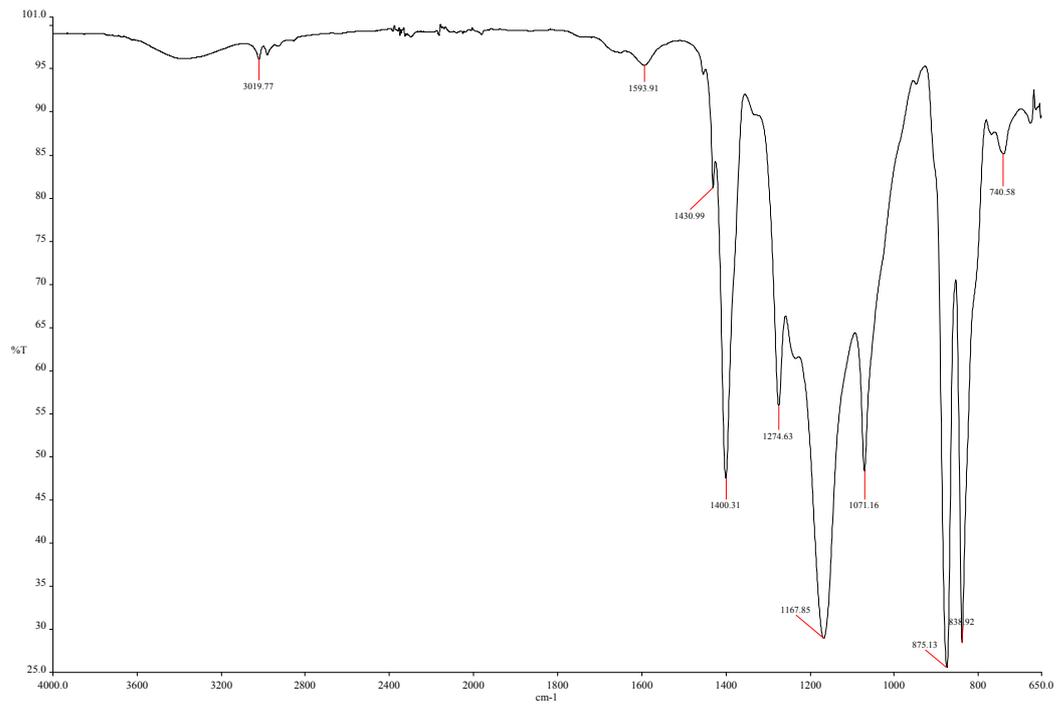


Figura A.3: Espectro da PVDF antes do teste de solubilidade em benzeno

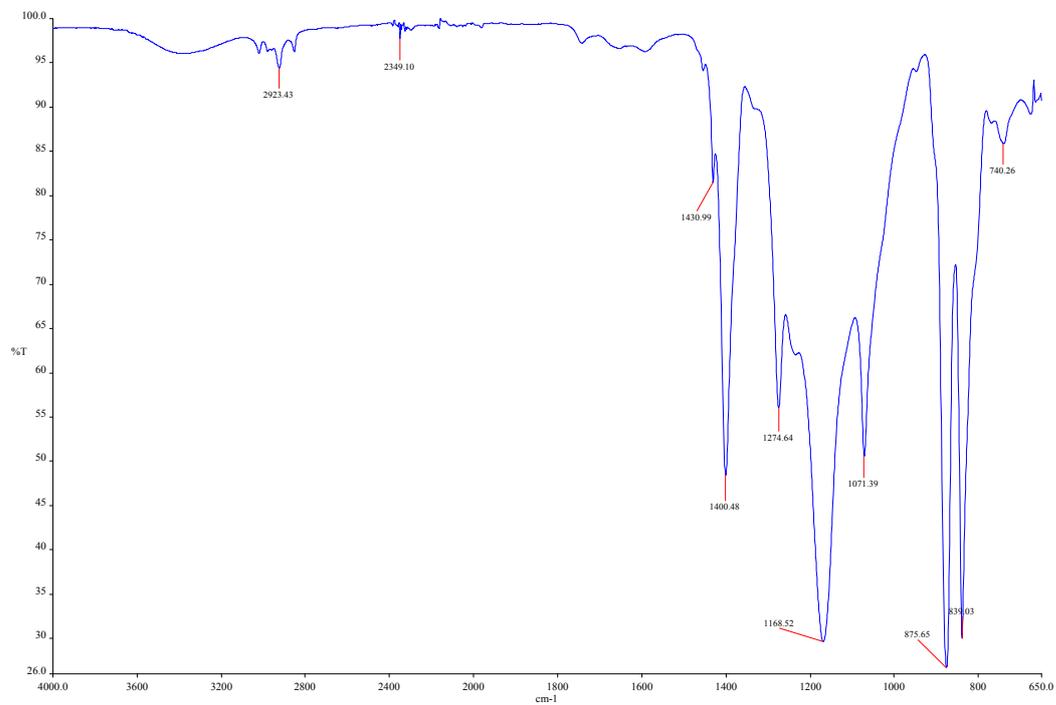


Figura A.4: Espectro da PVDF depois do teste de solubilidade em benzeno

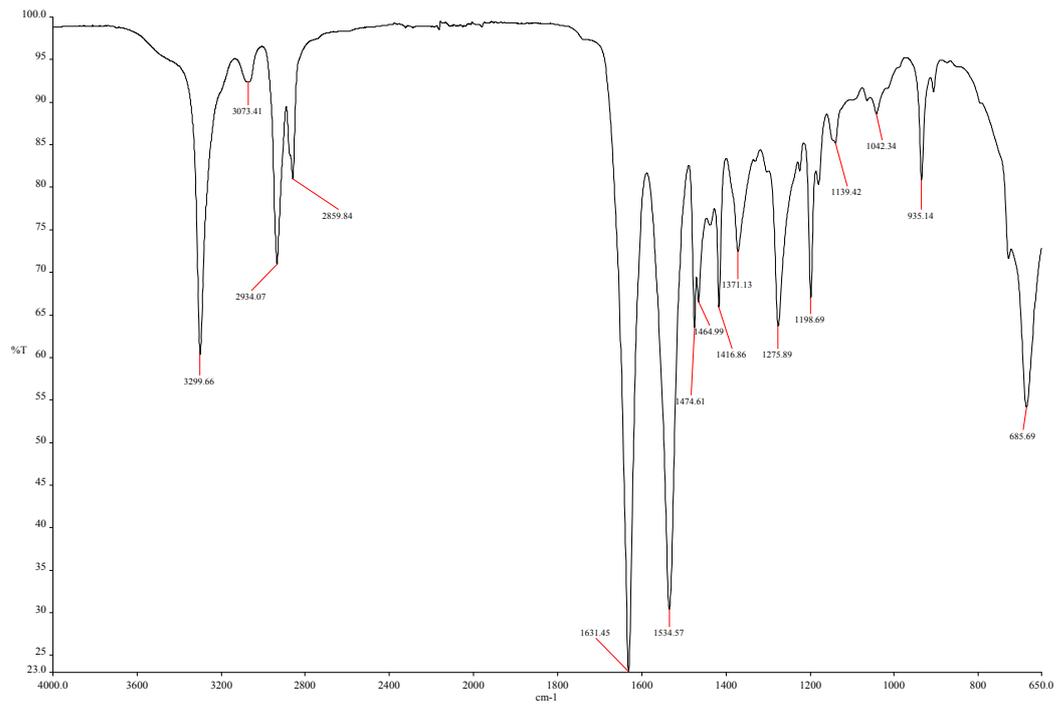


Figura A.5: Espectro do Nylon antes do teste de solubilidade em benzeno

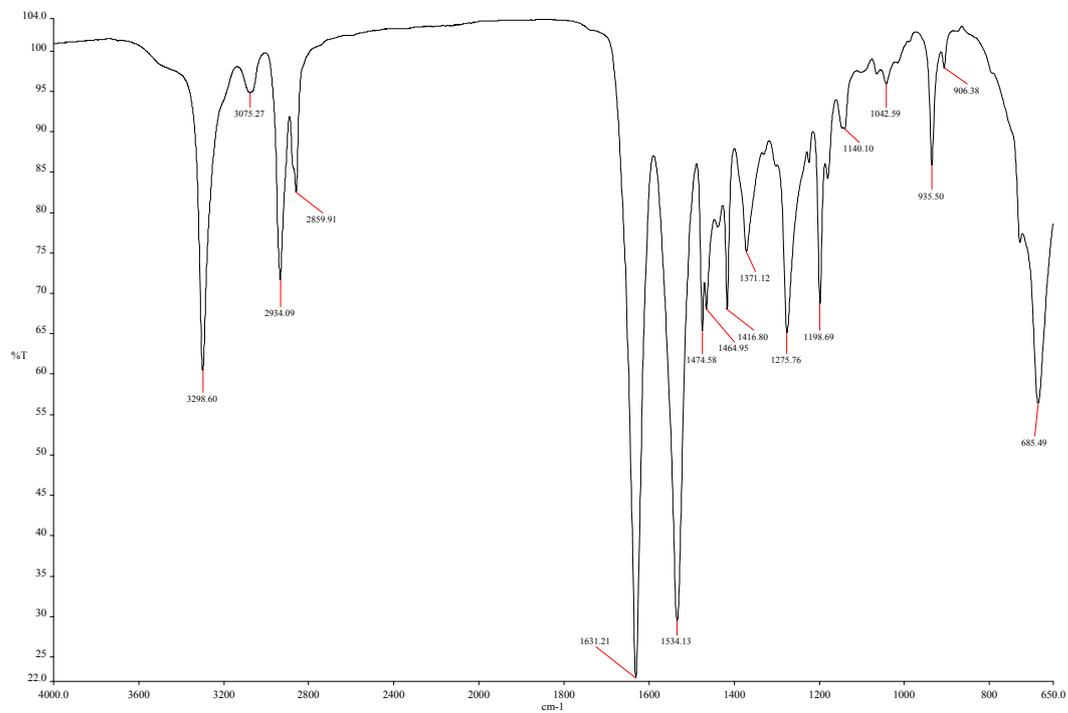


Figura A.6: Espectro do Nylon depois do teste de solubilidade em benzeno

APÊNDICE B

CALIBRAÇÃO DO CROMATÓGRAFO CLARUS 600 PARA A MISTURA BENZENO/N-HEXANO

Tabela B.1: Dados obtidos na calibração do cromatógrafo

XBz (%)	Área Bz			média
0%	0	0	0	0
10%	30190,08	36062,95	38679,61	34977,55
20%	75463,74	72430,79	55288,43	67727,65
30%	124287,39	108163,09	115010,85	115820,44
40%	181048,31	154416,54	171399,27	168954,71
50%	230617,22	264104,03	258352,11	251024,45
60%	250427,35	268041,00	317845,18	278771,18
70%	308247,96	337553,23	374126,30	339975,83
80%	387282,06	380186,69	416696,30	394721,68
90%	469044,98	441468,95	481844,88	464119,60
100%	550782,68	558615,97	570573,42	559990,69

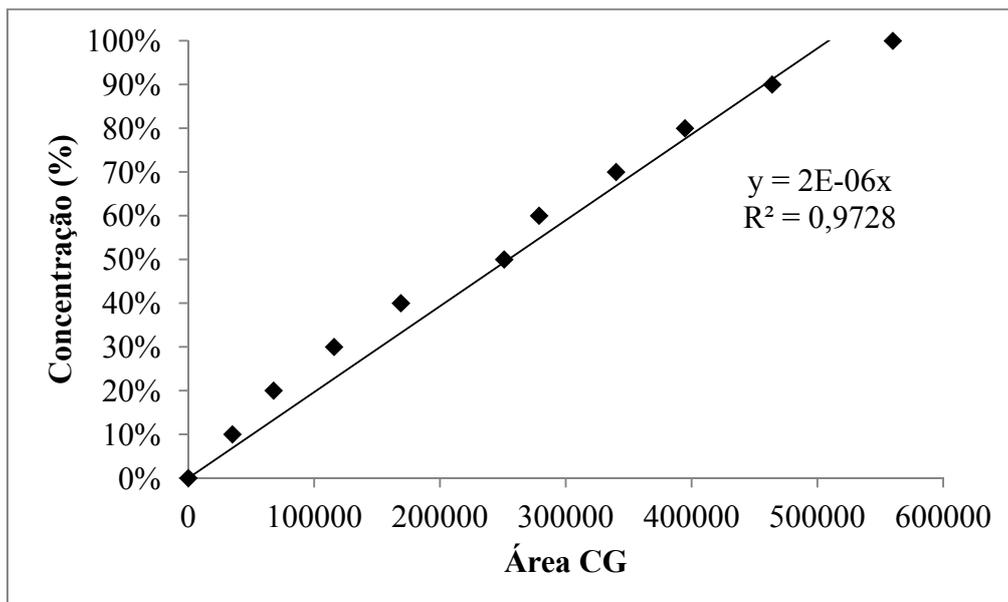


Figura B.1: Curva de calibração do cromatógrafo para a mistura benzeno/n-hexano

APÊNDICE C

DADOS DOS EXPERIMENTOS DE PERVAPORAÇÃO

Membrana plana composta PU/PVDF

Vazão de alimentação: 15,8 L/h

Área de membrana: $4,42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$

Tabela C.1: Influência da variação da concentração de alimentação na pervaporação
(operando a 25°C)

% Bz na alimentação	% Bz no permeado	Seletividade α	J (kg/m ² h)	Espessura da pele (μm)	J ₁₀ (kg/m ² h)
0	0	-	0,25	1,04	0,03
0	0	-	0,24	1,04	0,02
0	0	-	0,27	1,04	0,03
7,59	39,96	8,11	0,28	1,04	0,03
7,80	42,00	8,82	0,38	1,04	0,04
7,72	38,01	7,42	0,27	1,04	0,03
15,23	58,84	7,96	0,56	1,04	0,06
16,03	65,95	10,78	0,56	3,90	0,22
15,69	61,20	8,78	0,58	3,90	0,23
39,32	66,39	3,05	2,79	3,90	1,09
46,52	75,55	3,55	2,73	3,90	1,07
47,52	71,12	2,72	2,80	3,90	1,09
69,75	87,59	3,06	3,52	3,90	1,37
67,31	84,06	2,29	3,45	3,90	1,35
68,57	85,64	2,73	3,27	3,90	1,28
70,73	87,66	3,08	4,02	3,90	1,57
71,65	88,43	3,02	4,25	3,90	1,66
72,03	89,01	3,14	4,68	3,90	1,83
98,56	99,49	2,88	4,97	3,90	1,94
95,05	98,20	2,84	4,23	3,90	1,65
97,68	99,13	2,71	4,55	3,90	1,77

Tabela C.2: Pervaporação com membranas híbridas de poliuretano e β -ciclodextrina
(operando a 25°C)

% Bz na alimentação	% Bz no permeado	Seletividade α	J (kg/m ² h)	Espessura da pele (μ m)	J ₁₀ (kg/m ² h)
8,39	47,47	9,87	0,13	6,72	0,09
8,20	47,05	9,95	0,14	6,72	0,09
8,63	48,37	9,92	0,13	6,72	0,09
8,41*	47,63*	9,91*	0,13*	6,72*	0,09*

* valores médios

Tabela C.3: Influência da variação de temperatura no desempenho da pervaporação

Temperatura (°C)	% Bz na alimentação	% Bz no permeado	Seletividade α	J (kg/m ² h)	Espessura da pele (μ m)	J ₁₀ (kg/m ² h)
42	6,21	34,68	8,02	0,44	2,41	0,11
40	6,57	37,27	8,44	0,55	2,41	0,13
44	6,07	32,20	7,35	0,61	2,41	0,15
42	6,28*	34,72*	7,94*	0,53*	2,41*	0,13*
50	6,04	29,25	6,43	0,70	2,41	0,17
52	6,06	28,86	6,29	0,63	2,41	0,15
51	6,05*	29,06*	6,36*	0,67*	2,41*	0,16*
60	6,21	26,29	5,39	1,24	2,41	0,30
59	6,32	27,53	5,63	1,26	2,41	0,30
60	6,14	26,11	5,40	1,12	2,41	0,27
59	6,22*	26,64*	5,47*	1,21*	2,41*	0,29*

* valores médios

Fibra oca composta PU/PVDF

Vazão de alimentação: 17,0 L/h

Área de membrana: $2,33 \cdot 10^{-3}$ m²

Tabela C.4: Pervaporação utilizando o módulo de fibras ocas (operando a 25°C)

% Bz na alimentação	% Bz no permeado	Seletividade α	J (kg/m ² h)	Espessura da pele (μ m)	J ₁₀ (kg/m ² h)
17,68	65,69	8,53	0,12	17,48	0,21
18,02	64,46	8,25	0,13	17,48	0,23
18,01	64,58	8,30	0,12	17,48	0,21
17,90*	64,91*	8,36*	0,12*	17,48*	0,22*

* valores médios