

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS INORGÂNICAS E SEU USO NA
SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS,
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PERVAPORAÇÃO.**

IZOLDA FREITAS TAVARES

Campina Grande – Paraíba
Dezembro de 2000

**MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS INORGÂNICAS E SEU USO NA
SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS,
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PERVAPORAÇÃO.**

IZOLDA FREITAS TAVARES

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração : Tecnologia de Materiais Não Metálicos
Orientador: Prof^o . Dr. Hélio de Lucena Lira

Campina Grande – Paraíba
Dezembro de 2000



T231m Tavares, Izolda Freitas.
Modificacao de membranas inorganicas e seu uso na separacao de compostos organicos volateis, atraves da tecnica de pervaporacao / Izolda Freitas Tavares. - Campina Grande, 2000.
89 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Membranas Inorganicas. 2. Compostos Organicos Volateis. 3. Tecnica de Pervaporacao. 4. Dissertacao - Engenharia Quimica. I. Lira, Helio de Lucena. II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 544.725.2(043)

MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS INORGÂNICAS E SEU USO NA
SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS,
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PERVAPORAÇÃO.

IZOLDA FREITAS TAVARES

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 19 / dezembro / 2000.


Prof.º Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador


Prof.º Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva
Examinador


Prof.º Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho
Examinador

DEDICATÓRIA

A memória de Osmar Tavares dos Santos, meu pai.

A Carminha, minha querida mãezinha.

A Iago, meu filho muito amado.

AGRADECIMENTOS

- Em especial a Deus por me dar força e coragem para realização de mais uma conquista.
- A minha mãe, Carminha, pela dedicação e amor sempre dispensados ao longo de minha vida.
- Ao meu irmão, Osmar Júnior, pelo apoio e amizade de todas às horas.
- A Iago, pelo esforço em compreender meus momentos ausentes.
- A Gustavo Guedes pela colaboração gráfica.
- A todos os familiares que deram sua contribuição.
- A Alvanilson, pelo amor, compreensão, companheirismo, e ajuda nos momentos oportunos.
- Ao orientador que realiza seu trabalho com muita seriedade, Hélio de Lucena Lira, pela orientação e compreensão sempre prestada durante toda pesquisa.
- Ao professor Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho pelas sugestões apresentadas durante a etapa experimental.
- A prof^a . Odelsia L. Sánchez de Alsina e ao Prof^o Kepler Borges França por cederem espaço em seus laboratórios, durante a etapa experimental.
- A coordenação e a todos os professores do mestrado em Engenharia Química.
- A Túlio Lissandro pela contribuição durante a etapa experimental.
- A Vitória, Olívia, Fernanda, Waleska e Deinha, pela amizade e carinho sempre demonstrado.
- A todos os amigos da pós (graduandos e graduados) pelo apoio e companheirismo. Em especial a Wilma, Cristiane, Ailto, Joelma, Elba, Francinaldo, Luciana e Guilhermino.
- A Maria José e Maricé, pela atenção sempre dedicada.
- Ao departamento de Eng. Agrícola, em especial ao Professores Mário Eduardo Rangel Moureira Cavalcanti e Mozaniel Gomes da Silva, pelo nitrogênio líquido cedido durante a etapa experimental.
- A capes, pelo suporte financeiro.

RESUMO

A pervaporação tornou-se um processo de separação bastante atraente nos últimos tempos, principalmente após a descoberta de novas membranas. Mas, para que se possa projetar e otimizar sistemas de pervaporação, é imprescindível a obtenção de membranas que possuam estabilidade térmica e química, que sejam seletivas e permeáveis. Neste trabalho utilizou-se dois tipos de membranas cerâmicas: membranas de alumina e zircônia. Estas membranas passaram por um processo de modificação com o objetivo de torná-las densas e permeáveis, para isto foram utilizados dois polímeros: o polidimetilsiloxano e o polimetacrilato de metila, e para comprovar essa modificação foram realizados testes de FTIR. Com o sistema de pervaporação montado e feita a modificação nas membranas, foram realizados os testes de pervaporação usando na alimentação soluções de etanol-água e de isopropanol-água. Foi observado que tanto a membrana de alumina modificada por PDMS, como as membranas de zircônia modificadas por PDMS e PMMA apresentaram-se com características hidrofílicas, ou seja, com afinidade pela água. Todas as membranas apresentaram fluxos permeados crescentes à medida que aumentava-se a concentração de água na solução de alimentação. Para a membrana de alumina modificada por PDMS utilizando etanol com concentrações de 95%, 48% e 23% foi obtido os respectivos fluxos; 3,3; 5,6 e 10,4 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Utilizando o isopropanol com concentrações de 95%, 53% e 33% em peso, os fluxos permeados foram os seguintes: 1,3; 1,6 e 3,8 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Para a membrana de zircônia modificada pelo PDMS e utilizando o etanol na alimentação com concentrações 95%, 52% e 30% em peso foi obtido os respectivos fluxos permeados; 3,8; 8,8 e 8,7 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Utilizando na alimentação concentrações de 95%, 48% e 26% de isopropanol em peso, os fluxos permeados foram respectivamente 5,3; 7,8 e 9,8 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Para a membrana de zircônia com deposição do filme polimérico de PMMA e utilizando na alimentação etanol com concentrações de 95%, 48% e 27% em peso foi obtido os respectivos fluxos; 2,9; 4,6 e 7,6 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Utilizando na alimentação concentrações de 95%, 38% e 17% de isopropanol em peso, os fluxos permeados foram respectivamente 4,7; 5,6 e 6,3 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. As membranas de alumina modificadas pelo PDMS apresentaram-se bastante seletivas a água, apresentando seletividades em torno de 200. O mesmo comportamento ocorreu para a membrana de zircônia com deposição polimérica do PMMA. No entanto, para a membrana de zircônia modificada pelo PDMS, a membrana não mostrou-se seletiva a nenhum componente da alimentação, isto ocorreu devido a fissuras apresentadas na membrana de zircônia como foi observado através da microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

The pervaporation became an attractive separation process in the last years, mainly after the discovery of new membranes. However, to project and improve pervaporation system is important to develop membranes with a good thermal and chemical stability and high selectivities and permeabilities. In this work it was used two types of ceramic membranes: alumina and zirconia membranes. These membranes were submitted to a modification process with the aim to become dense and permeable. It was used two polymers: polydimethylsiloxane and polymethylmetacrilate. It was used infra-red spectroscopy to confirm the presence of the siloxane on the surface of the membrane. After the modification of the membranes it was a pervaporation system to measure the selectivity and flux of the membranes by using mixtures of ethanol-water and isopropanol-water as a feed solution. It was observed after alumina membranes modifications with PDMS and zirconia membrane modification with PDMS and PMMA both membranes presents hydrophilic characteristics, i.e., with water affinity. All membranes showed an increasing in the flux with the increasing of water content in the feed solution. To alumina membrane modified by PDMS and using ethanol with 95%, 48% and 23% in concentration, it was observed flux of 3.3, 5.6 and 10.4 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectively. For isopropanol with 95%, 53% and 33% in concentration, the flux were 1.3, 1.6 and 3.8 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectively. For zirconia membrane modified by PDMS and using ethanol as a feed solution with 95%, 52% and 30% in concentration, it was obtained a flux of 3.8, 8.8 and 8.7 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectively. For isopropanol with 95%, 48% and 26% in concentration, it was obtained flux of 5.3, 7.8 and 9.8 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectively. For zirconia membrane treated with PMMA and using ethanol as feed solution with 95%, 48% and 27% in concentration it was obtained a flux of 2.9, 4.6 and 7.6 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectively. For isopropanol with 95%, 38% and 17% in concentration it was obtained flux of 4.7, 5.6 and 6.3 $\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectively. Alumina membranes modified by PDMS presented high selectivity to water in relation to ethanol, with value of 200. The same behavior was obtained to zirconia membrane modified by PMMA. For zirconia membrane modified by PDMS it was observed no selectivity for ethanol-water and isopropanol-water. This happen due to some cracking found on the zirconia surface by scanning electron microscopy.

SIMBOLOGIA

A	Área da membrana, m ² .
J	Fluxo permeado, Kg.h ⁻¹ .m ⁻² .
m	Massa em peso, Kg.
t	Tempo, h.
X	Fração peso na alimentação.
Y	Fração peso no permeado.
PDMS	Polidimetilsiloxano.
PMMA	Polimetacrilato de metila.
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de <i>FOURRIER</i> .
SCT	Sociedade de Cerâmica Técnica.
C	Concentração (% peso/peso).
IR	Índice de Refração.
α	Fator de separação.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1. Histórico das Membranas.....	03
2.1.1. Membranas Comerciais.....	04
2.2. Membranas Inorgânicas.....	06
2.2.1. Estabilidade Térmica.....	07
2.2.2. Estabilidade Química.....	07
2.2.3. Estabilidade Mecânica.....	08
2.2.4. Preparação das Membranas Cerâmicas.....	09
2.3. Membrana de Zircônia	11
2.4. Membrana de Alumina.....	11
2.5 Morfologia e Transporte em Membranas.....	11
2.6. Membranas Microporosas.....	16
2.7. Membranas Densas.....	16
2.7.1 Membranas Densas Simétricas.....	16
2.7.2. Membranas Densas Assimétricas.....	17
2.8. Caracterização e Processos de Separação.....	18
2.9. Membranas Cerâmicas Modificadas.....	19
2.10. Polidimetilsiloxano.....	21
2.11. Polimetacrilato de Metila	22
2.12. Pervaporação.....	23

2.13. Fundamentos da Pervaporação.....	25
2.14. Vantagens da Pervaporação	29
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. Introdução.....	32
3.2. Materiais Utilizados.....	32
3.2.1. Materiais.....	32
3.2.2. Produtos Químicos.....	33
3.2.3. Vidraria.....	34
3.2.4. Equipamentos.....	35
3.3. Metodologia	35
3.3.1. Montagem do Sistema de Pervaporação.....	35
3.3.2. Calibração da Vazão Inicial.....	38
3.3.3 Testes de Pervaporação.....	38
3.3.4. Modificação Química na Superfície da Membrana de Zircônia utilizando o PDMS.....	39
3.3.5. Modificação Química na Superfície da Membrana de Alumina utilizando o PDMS.....	40
3.3.6. Modificação Química na Superfície da Membrana de Zircônia utilizando o PMMA.....	42
3.3.7. Obtenção das Curvas de Calibração.....	45
3.3.8. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de FOURRIER – FTIR.....	45
3.3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. Modificação Química na Membrana de Alumina Utilizando o PDMS.....	47
4.2. Permeabilidade do Etanol na Membrana de Alumina Modificada pelo PDMS.....	50
4.3. Seletividade na Membrana de Alumina modificada pelo PDMS Utilizando o Etanol.....	51
4.4. Permeabilidade do Isopropanol na Membrana de Alumina Modificada pelo PDMS.....	53
4.5. Seletividade na Membrana de Alumina Modificada pelo PDMS Utilizando o Isopropanol.....	54
4.6. Modificação Química na Membrana de Zircônia Utilizando o PDMS.....	56
4.7. Permeabilidade do Etanol na Membrana de Zircônia Modificada pelo PDMS.....	58
4.8. Seletividade na Membrana de Zircônia Modificada pelo PDMS Utilizando o Etanol.....	60
4.9. Permeabilidade do Isopropanol na Membrana de Zircônia Modificada pelo PDMS.....	61
4.10. Seletividade na Membrana de Zircônia Modificada pelo PDMS Utilizando o Isopropanol.....	63
4.11. Modificação Química na Membrana de Zircônia Utilizando o PMMA.....	64

4.12. Permeabilidade do Etanol na Membrana de Zircônia Modificada pelo PMMA.....	66
4.13. Seletividade na Membrana de Zircônia Modificada pelo PMMA Utilizando o Etanol.....	68
4.14. Permeabilidade do Isopropanol na Membrana de Zircônia Modificada pelo PMMA.....	69
4.15. Seletividade na Membrana de Zircônia Modificada pelo PMMA Utilizando o Isopropanol.....	71
4.16. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR.....	72
4.17. Microscopia Eletrônica de Varredura	77
CAPÍTULO V – CONCLUSÃO.....	79
CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA PESQUISA FUTURA.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
ANEXO CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	88

CAPÍTULO I

1.0 INTRODUÇÃO

As membranas e os processos envolvendo membranas têm encontrado um campo muito vasto em aplicações, são utilizadas para produzir desde água potável a partir da água do mar até o fracionamento, concentração e purificação de soluções moleculares na indústria química e farmacêutica.

As membranas poliméricas são as mais utilizadas devido a variedade de materiais poliméricos, no entanto, não possuem estabilidade térmica e química elevadas.

As membranas cerâmicas têm muitas vantagens em relação as membranas poliméricas especialmente em aplicações como biotecnologia, farmácia, alimentos ou separação de bebidas, além de outras aplicações nas quais a membrana necessita ser esterilizada. Geralmente sua preparação é feita através do método sol-gel, e pelo refinamento deste método as membranas podem apresentar uma camada ativa muito fina, excelente permeabilidade e porosidade desejada muito baixa para níveis de nanofiltração, e mesmo em algumas membranas experimentais mostram propriedades de osmose inversa aceitáveis. Suas aplicações, assim como as membranas orgânicas são limitadas principalmente pela baixa resistência e pelo encrustamento.

Os materiais da membrana cerâmica são limitados na prática a quatro óxidos insolúveis; sílica, alumina, zircônia e titânia. Existe pouca opção de material para as membranas cerâmicas, no entanto, uma nova proposta é lançada: A modificação da sua superfície, produzindo assim, uma nova membrana com propriedades que dependem dessa nova superfície criada e tem pouca ou nenhuma relação com a membrana original. A faixa limitada dos materiais cerâmicos comparada com a quase ilimitada variedade dos polímeros orgânicos faz com que as membranas cerâmicas não modificadas sejam menos atrativas,

por esta razão, tem sido feito atualmente um certo número de ensaios para modificar estruturas cerâmicas (Chamberlain et alli, 1995).

Em função da crise do petróleo de 1973, aconteceu no Brasil, um desenvolvimento acelerado da indústria do etanol como fonte energética renovável. Ao final da década de 70, a produção de etanol aumentou de forma notável e, em paralelo, houve um grande incentivo ao desenvolvimento de pesquisas relacionadas com o tratamento e aproveitamento dos derivados desta indústria, como é o caso das membranas.

Nos dias atuais, a pervaporação que constitui um processo de separação de misturas líquidas já está sendo usada a nível industrial nos países mais desenvolvidos, principalmente na desidratação de etanol. A maior unidade industrial de pervaporação foi montada na França (Refinaria Bethénivilli), com capacidade de 150 000 litros de etanol por dia, produzida pela GFT (Rapin, 1992).

No Brasil as aplicações envolvendo membranas e pervaporação estão limitadas a escala de laboratório, neste caso, destaca-se os trabalhos de Pessoa, 1983; Nóbrega et alli, 1988 e Pires, 1993.

O presente trabalho está relacionado com a separação de misturas líquidas diferenciando-se dos demais trabalhos pelo uso de membranas cerâmicas modificadas de alumina e zircônia. A proposta, é modificar a superfície das membranas com o PDMS e o PMMA, para desenvolver um estudo na desidratação do etanol e do isopropílico em escala de laboratório, utilizando-se da técnica de pervaporação.

2.1 Histórico das Membranas

Em geral os processo de separação na indústria consome uma quantidade significativa de energia, como a destilação, por exemplo, principalmente na separação de líquido-vapor. Como alternativa para economia de energia a indústria pode adotar sistemas de separação com membranas, pois estes sistemas oferecem vantagens em relação aos processos de separações convencionais consumindo menor quantidade de energia e ainda são compactos e fáceis de manuseio.

A indústria química é fundamentalmente uma indústria de transformação, e para se chegar aos produtos finais, com especificações desejadas, é necessário separar, concentrar e purificar as espécies químicas presentes nas diferentes correntes resultantes dessas transformações. Estes, sem dúvida tem sido os maiores desafios da indústria química desde sua origem.

O primeiro registro que se tem notícia, sobre um estudo relativo a fenômenos que ocorrem com membranas, data de 1748 e se deve a um abade francês de nome Abbé Jean Antoine Nollet, ele observou o transporte de vinho através de uma bexiga (membrana) animal, desde então, inúmeras outras pesquisas vieram contribuir para o atual estágio tecnológico, cabendo ressaltar entre estas, as desenvolvidas por Dutrochet, que introduziu o termo osmose para designar o fluxo espontâneo de líquido através de uma membrana permeável e por Graham que deu contribuições na área de permeação de gás (Boddeker, 1995).

A primeira membrana sintética foi desenvolvida em 1867 por Moritz Taube, e era usada somente em poucos laboratórios de pesquisa e teve uma pequena aplicação industrial, pois não era disponível comercialmente; não era seletiva além de ter custo alto.

Mais recentemente o campo da ciência das membranas teve um grande impulso quando um grupo de estudiosos dividiu - se em sete categorias, e assim

cada autor teve acesso ao conhecimento específico das particularidades de cada processo identificando onde a separação através das membranas pôde ajudar na diminuição do consumo de energia e em futuras separações e aplicações. Na tabela 1 são apresentados os autores e os tópicos estudados por eles (Baker et alli, 1990).

Tabela 1- Lista de Autores

Tópicos	Autores
Preparação de membranas	Richard Baker
Microfiltração e Ultrafiltração	William Eykamp
Osmose inversa	Robert Riley
Pervaporação	Richard Baker
Separação de gás	William Koros
Transporte	Edward Cussler
Eletrodialise	Heiner Strathmann

2.1.1 Membranas Comerciais

A partir de 1960 Loeb e Sourijam perceberam que as membranas podiam ter elevado fluxo se possuissem uma camada seletiva muito fina no topo de um suporte poroso para dar resistência mecânica as membranas, este trabalho teve grande desenvolvimento para os processos de separação por ultrafiltração e nanofiltração.

Nos anos 70 houve um rápido desenvolvimento na indústria de ultrafiltração onde foram projetadas várias plantas para concentração de proteínas e na indústria eletroquímica, assim, muitos polímeros foram testados na separação de gases (Howell et alli, 1993).

Por volta de 1980 os processos de microfiltração, ultrafiltração, separação de gás, osmose inversa e pervaporação tem se estabilizado por todo o mundo através de plantas pilotos (Baker et alli, 1990).

Nos anos 90 o campo das membranas está presente numa variedade de processos e a sua manufatura está distribuída entre a Europa, U.S.A e Japão (Soria, 1995). Novas membranas têm sido desenvolvida todos os dias, as companhias compram e vendem com rapidez cada vez mais as membranas para a indústria química.

Atualmente existe uma tendência em substituir os suportes de membranas orgânicas por inorgânicas e a confecção da membrana passa a ser específica de acordo com o processo a ser aplicado. Com o aumento na indústria de membranas há conseqüentemente um aumento da aceitação da técnica de separação para muitos processos havendo assim uma qualidade maior nos produtos e redução de energia.

Embora os processos de separação com membranas sintéticas sejam uma tecnologia recente, vem sendo utilizada de forma bastante crescente, sendo que cada tipo de processo apresenta um desenvolvimento diferenciado (Mulder, 1991). Os processos que utilizam membranas porosas como microfiltração e ultrafiltração, tiveram um desenvolvimento mais rápido, devido aos maiores fluxos que apresentam, no entanto, para os processos que utilizam membranas densas, como permeação de gás e pervaporação tiveram um desenvolvimento menos acelerado, devido aos baixos fluxos, que impediam o desenvolvimento de aplicações Industriais.

O problema de separação e concentração de soluções líquidas encontra no processo de pervaporação uma alternativa tecnológica promissora, especialmente nos casos onde a separação pelos meios convencionais é difícil. Este processo encontra-se em fase de desenvolvimento, muito embora várias unidades industriais já se encontrem em funcionamento para aplicações como: a desidratação do etanol (Nobrega et alli, 1998), a desidratação de compostos orgânicos como piridina, benzeno, xilenos e álcoois (Tusel & Ballweg, 1983),

purificação e quebra do azeótropo de compostos orgânicos de alta pureza (Aptel et alli, 1976).

2.2 Membranas Inorgânicas

A preparação de membranas inorgânicas tem recebido grande atenção nos últimos anos, um excelente número de revisões tem sido publicado por Hriesh e Bhave onde é mostrada a eficiência dessas membranas em processos de separação (Hriesh, 1996 e Bhave, 1991).

As membranas cerâmicas foram primeiro desenvolvidas a partir de 1940 para aplicações nucleares, e essencialmente para separação de isótopos de urânio por processo de difusão gasosa para aplicação do UF_6 , onde utilizava-se pós de alumina e zircônia (Gillot, 1991 e Hrsieh, 1996).

1960 foi o ano que começou o desenvolvimento de membranas sintéticas, com morfologia assimétrica, na tecnologia de separação com membrana. Devido a limitação da estabilidade térmica e do ataque químico, membranas orgânicas não tem encontrado aplicações quando condições drásticas são necessárias durante o processo de separação. As membranas inorgânicas aparecem em 1978 com aplicações comerciais (Howell et alli, 1993). Como citado anteriormente a primeira aplicação de membranas inorgânicas foi no enriquecimento do urânio a partir do hexafluoreto de urânio (^{235}U) por difusão através de poros de membranas cerâmicas, mas atualmente vários tipos de aplicações são encontradas no campo de microfiltrações, ultrafiltrações, entre outros.

Três tipos de materiais inorgânicos freqüentemente são usados, são eles: membranas metálicas, membranas de vidro e membranas cerâmicas. As membranas metálicas são obtidas por sinterização de pó metálico (Tungstênio e Molibdênio). As membranas de vidro (óxido de silicone ou sílica, SiO_2) são principalmente preparadas por técnicas envolvendo vidros. As membranas cerâmicas são formadas por combinação de um metal (alumina, titânia, silício ou zircônia) com um não metal na forma de óxido, nitretos ou carbetos. As membranas cerâmicas são preparadas a partir de materiais inorgânicos como

óxido de silício, óxido de alumínio ou alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e óxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2), e são limitadas na prática a quatro óxidos insolúveis: sílica, alumina, titânia e zircônia (Peterson, 1995). Há uma pequena escolha no material da membrana, a variedade é limitada para os materiais cerâmicos comparado com a variedade de polímeros, o que torna a membrana cerâmica menos atrativa, todavia, muitos outros materiais cerâmicos como cordeirita, mulita, e também vidros de borosilicatos têm sido mencionados na preparação de vários materiais de membranas inorgânicas (Burggraaf, 1991). Estas membranas são usualmente preparadas por sinterização ou por processos sol gel.

As membranas cerâmicas apresentam as seguintes propriedades :

- Estabilidade térmica;
- Estabilidade química, e
- Estabilidade mecânica.

2.2.1 Estabilidade térmica

Membranas poliméricas podem ter estabilidade térmica nas temperaturas entre 100 e 300⁰C. As temperaturas das membranas cerâmicas podem ser elevadas até 800⁰C. As possíveis aplicações são para a separação de gás a elevadas temperaturas, especialmente na combinação com reação química, onde a membrana é usada como barreira seletiva para remover um dos componentes dos quais tem sido formado. A combinação da membrana e a reação química tem importante aplicação no futuro, tais como: recuperação de proteínas, tratamento de águas, eliminação de traços orgânicos, entre outros (Mulder, 1991).

2.2.2 Estabilidade química

A estabilidade química dos materiais de membranas poliméricas existente é limitado com relação ao pH de líquidos orgânicos. Embora haja resistência nos materiais poliméricos, a estabilidade química dos materiais inorgânicos é superior. Eles podem ser aplicados para variados pHs, bem como, para alguns solventes

orgânicos. Então, no campo de ultrafiltração e microfiltração pode-se esperar um aumento com relação ao número de aplicações especialmente em condições não aquosas. Um outro importante fator é a facilidade de limpeza, especialmente em altas aplicações de *fouling*¹ envolvendo ultrafiltração e microfiltração. Os *fouling*s conduzem um decréscimo drástico no fluxo através de membranas fazendo-se necessário limpezas periódicas. Para membranas inorgânicas todos os tipos de agentes de limpeza podem ser usados; é permitido ácidos fortes e tratamentos alcalinos. Um outro ponto a ser considerado é o tempo de vida útil das membranas inorgânicas que é maior que o das membranas poliméricas orgânicas (Mulder, 1991).

2.2.3 Estabilidade mecânica

Estabilidade mecânica não é a maior prioridade na separação com membranas, e somente algumas aplicações, as quais envolvem pressões elevadas este parâmetro deve ser considerado. Embora a resistência mecânica dos materiais inorgânicos seja muito alta, estes materiais têm a desvantagem de ser muito quebradiço (Mulder, 1991).

As membranas inorgânicas podem ser preparadas a partir de três processos: sinterização, por ataque químico ou sol-gel.

A sinterização envolve uma suspensão coloidal de partículas formando um filme coagulado fino, e depois o filme passa por um tratamento térmico para formar uma estrutura porosa contínua. O tamanho dos poros dos filmes sinterizados são relativamente grandes, na ordem de 10 a 100 μ m.

No processo por ataque químico, o vidro é inicialmente separado em duas fases através de tratamento térmico e em seguida é tratado com um ácido que irá dissolver uma das fases. Poros pequenos podem ser obtidos por este método, mas a uniformidade da estrutura é difícil de controlar.

¹ São geralmente depósitos orgânicos em natureza e são formados por materiais em suspensão. Estes incluem argila, lodo, colóides, óxidos de ferro, manganês e alumínio, além de sílica, bactérias e outras espécies biológicas [Brand et al, 1993].

2.2.4 Preparação das Membranas Cerâmicas

A preparação da membrana cerâmica pela técnica sol gel é mais acessível, e oferece um grande potencial para fazer variadas membranas. A Figura 1 mostra de forma sintética o processo sol gel. O processo envolve a hidrólise do metal alcoóxido de solução água-álcool. Alcoóxidos hidrolisados são polimerizados para formar um gel químico, o qual é seco e aquecido para formar o óxido rígido através de ligações químicas. O processo ocorre quando a hidrólise e a polimerização são cuidadosamente controladas. Se a reação de hidrólise for longa, a precipitação do óxido de metal da solução começa a ocorrer, causando aglomerações de partículas de sol, o resultado é uma solução coloidal. Ligações orgânicas são adicionadas à solução e um gel físico é formado, o gel é depois tratado termicamente antes de formar a membrana cerâmica. A técnica sol-gel tem sido usada para preparar membranas inorgânicas (Baker et alli, 1990).

Preparação de Membranas Inorgânicas pelo Método Sol Gel

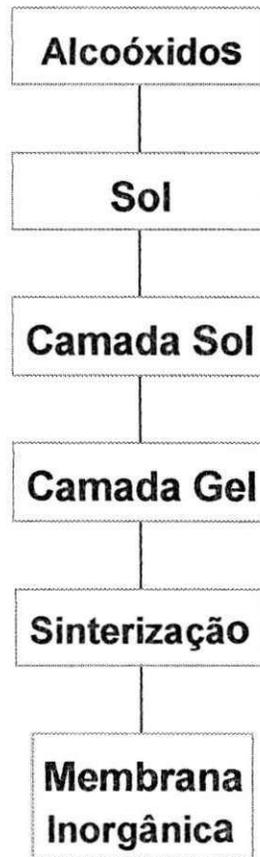


Figura 1 – Processo Sol-Gel

2.3 Membrana de Zircônia

A membrana de zircônia pode ser produzida a partir do hidróxido de zircônia precipitado pela adição de uma solução de amônia numa solução clorídrica de zircônio ou pela hidrólise completa de um alcóóxido. O ácido clorídrico é um agente peptizante. O passo de peptização é essencial para obter o estado sol e uma morfologia homogênea da membrana. A estabilidade sol depende do pH e da concentração eletrolítica (Larbot et alli, 1989).

2.4 Membrana de Alumina

As membranas de alumina podem ser elaboradas de acordo com o esquema da Figura 1, como um caminho de se obter membranas, os parâmetros químicos devem ser altamente controlados no processo de preparação. Particularmente pode-se diminuir a partícula coloidal no sol e evitar seu crescimento durante o tratamento térmico.

As membranas de alumina podem ser preparadas usando boemita comercial como precursor, neste caso, a boemita é precipitada a partir de uma solução de altas temperaturas, por adição de água no alcóóxido. O ácido Nítrico pode ser o agente peptizante, e aditivos orgânicos são adicionados em solução coloidal de boemita comercial.

A temperatura de secagem é de aproximadamente 20^o C e a temperatura de sinterização está entre 450^o C e 540^o C (Larbot et alli, 1989).

2.5 Morfologia e Transporte em Membranas

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas as mais variadas. Membranas de materiais inorgânicos são produzidas a mais de 20 anos, mas só recentemente começam a disputar o mercado com as

membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior, porém são bem mais caras que as poliméricas.

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias : densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema são quem vão definir tratar-se de uma membrana porosa ou densa. A Figura 2 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\sim 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

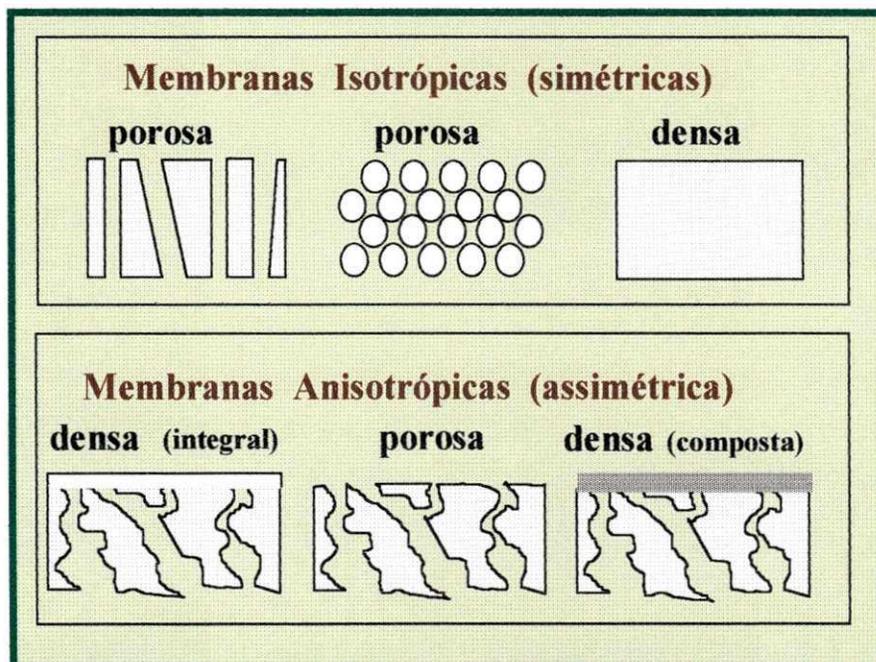


Figura 2 – Morfologia de membranas sintéticas

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos as suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura apresentam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas do polímero utilizado bem como a espessura do filme polimérico são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas as características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos.

No caso de membranas sintéticas podem ocorrer três tipos distintos de transportes; passivo difusivo, passivo facilitado e ativo facilitado, conforme representado na Figura 3. No transporte passivo a espécie é transportada no sentido do potencial químico decrescente. Caso a membrana contenha alguma substância capaz de formar um complexo com a espécie a ser transportada, com conseqüente aumento de fluxo o transporte é conhecido como facilitado. Finalmente, uma espécie pode ser transportada contra o seu gradiente de potencial químico através da membrana, caso ocorra uma reação com uma outra espécie com liberação de energia. Neste caso o transporte é conhecido como transporte ativo, muito comum nas membranas de células vivas mas, até a presente data de pouco interesse comercial. O transporte passivo é predominante em membranas sintéticas.

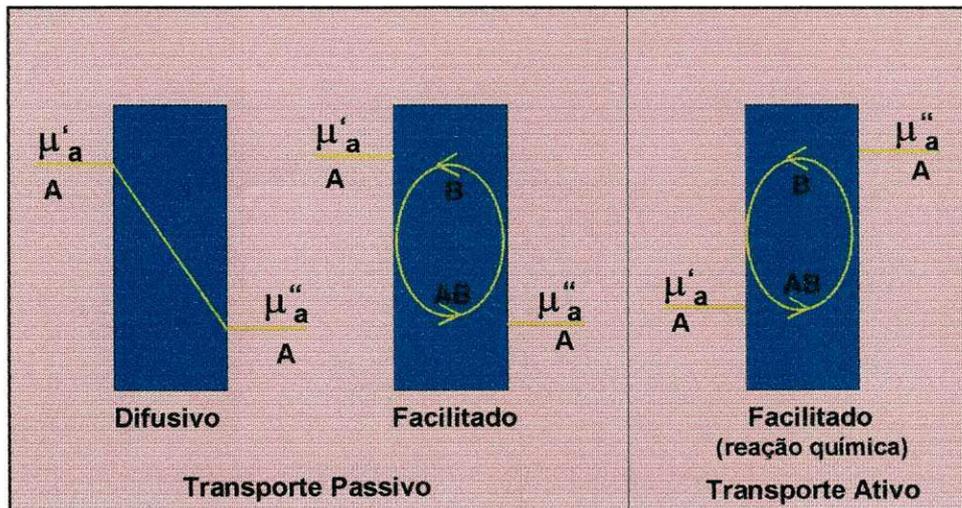


Figura 3 – Esquema ilustrativo dos diferentes mecanismos de Transferência de massa em membranas sintéticas.

Os principais processos de separação com membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico é expresso em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial. Em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo da força motriz empregada o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer pelo mecanismo convectivo ou difusivo. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva como pode ser observado através da Figura 4.

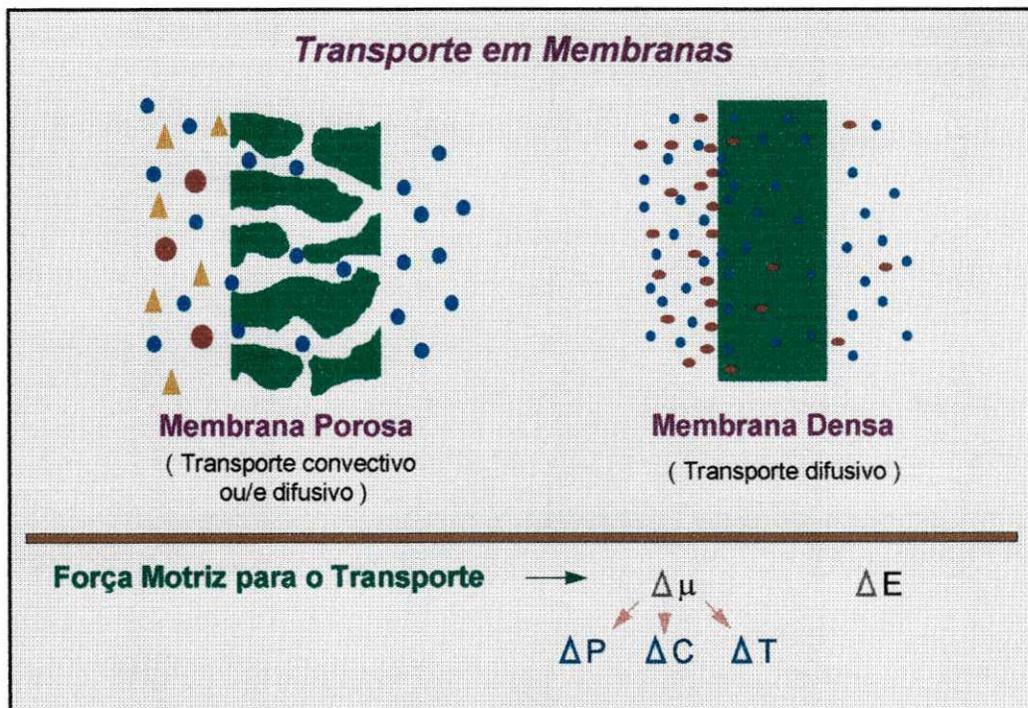


Figura 4 – Força motriz e transporte em membranas densas e porosas.

Assim, em processos que utilizam membranas porosas a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana. Além disso, as espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da ultrafiltração e microfiltração, para as quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Nestes casos as espécies se difundem pelos poros da membrana.

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico,

como é o caso da osmose inversa, pervaporação e permeação de gases. O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros na interface com a solução a ser processada (Habert et alli, 1997).

2.6 Membranas Microporosas

O principal objetivo de se produzir membranas com estrutura microporosa, simétricas ou não, é obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros. A metodologia a ser utilizada para transformar um dado material em um meio poroso, com espessura relativamente pequena, depende da natureza do material e das características finais desejadas.

2.7 Membranas Densas

Membranas densas são utilizadas, principalmente, em processos de separação de misturas de líquidos e de gases ou soluções aquosas contendo íons. Como não apresentam poros, as espécies a serem separadas por estas membranas devem se solubilizar nas mesmas e serem transportadas por difusão através de sua espessura. Deste modo, o material que constitui a membrana e a natureza de suas interações com as espécies a serem separadas representam fatores determinantes para eficiência do processo de separação. Assim como as membranas microporosas, as membranas densas também podem ser classificadas em simétricas e assimétricas.

2.7.1 Membranas densas simétricas

São filmes poliméricos de espessura relativamente elevada e, por este motivo apresentam um fluxo permeado muito baixo, fora da faixa de interesse comercial. Estas membranas são muito utilizadas em escala de laboratório, principalmente, na etapa de seleção de polímeros para serem utilizados como pele

densa de membranas compostas, porém estas membranas não apresentam nenhum interesse do ponto de vista comercial.

As técnicas de preparo de membranas densas simétricas são as técnicas industriais, usadas para produção de filmes poliméricos. Dependendo das características do polímero em questão pode ser utilizado o processo de sopro, extrusão ou laminação. A nível de laboratório, quando não se dispõe de polímero na forma de filme, a técnica utilizada é a de evaporação de solvente, que constitui na dissolução do polímero em solvente adequado, espalhamento da solução em uma superfície plana e posterior evaporação do solvente, mantendo-se o sistema em uma atmosfera inerte com relação a solução. Neste caso o sistema polímero/solvente deve ser miscível em toda a faixa de composição para que não ocorra separação de fase durante a evaporação do solvente, o que poderia dar origem a uma membrana porosa.

2.7.2 Membranas densas assimétricas

As membranas densas assimétricas foram desenvolvidas com o objetivo de contornar o grande inconveniente apresentado pelas membranas densas simétricas, qual seja: o baixo fluxo permeado. O problema foi solucionado utilizando-se uma membrana microporosa como suporte mecânico para uma fina camada de um material denso depositado, por alguma técnica, na superfície da membrana porosa. Assim, a seletividade da membrana é mantida através da pele densa e o fluxo permeado aumenta, pois a espessura desta pele densa é muito pequena e o suporte poroso não oferece resistência ao transporte.

No caso das membranas inorgânicas assimétricas, elas têm sido preparadas pela aplicação de uma camada seletiva produzida pelo processo sol gel, sobre um suporte microporoso também inorgânico.

2.8 Caracterização e processos de separação com membranas

Os processos de separação com membranas tem sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos fracionais e estruturais. O conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte é importante para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem a seleção da melhor estrutura para uma dada separação.

Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana, é necessária a sua caracterização, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina. Algumas técnicas importantes são a microscopia eletrônica, porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio, permeação de gás-líquido e permeabilidade. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar propriedades estruturais das membranas como porosidade, espessura (no caso de membranas porosas) e, características físico-químicas (no caso de membranas densas), com suas características de separação.

No caso das membranas porosas, o tamanho dos poros e a sua distribuição de tamanhos irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através de seus poros. Via de regra, para esse tipo de membrana, o material de que é feita a membrana pouca, ou nenhuma, influência tem na sua capacidade seletiva. Já no caso de membranas densas, como as utilizadas para promover separações de moléculas de baixo peso molecular, a não existência de poros faz com que as características físico-químicas do material que constitui a membrana seja determinante em seu desempenho. Neste caso o transporte através da membrana ocorre pela sorção das espécies no polímero seguida de sua difusão através da espessura da membrana.

Para os diferentes processos de separação, a Figura 5 apresenta características básicas das membranas utilizadas nos diferentes tipos de separação (Habert et alli, 1997).

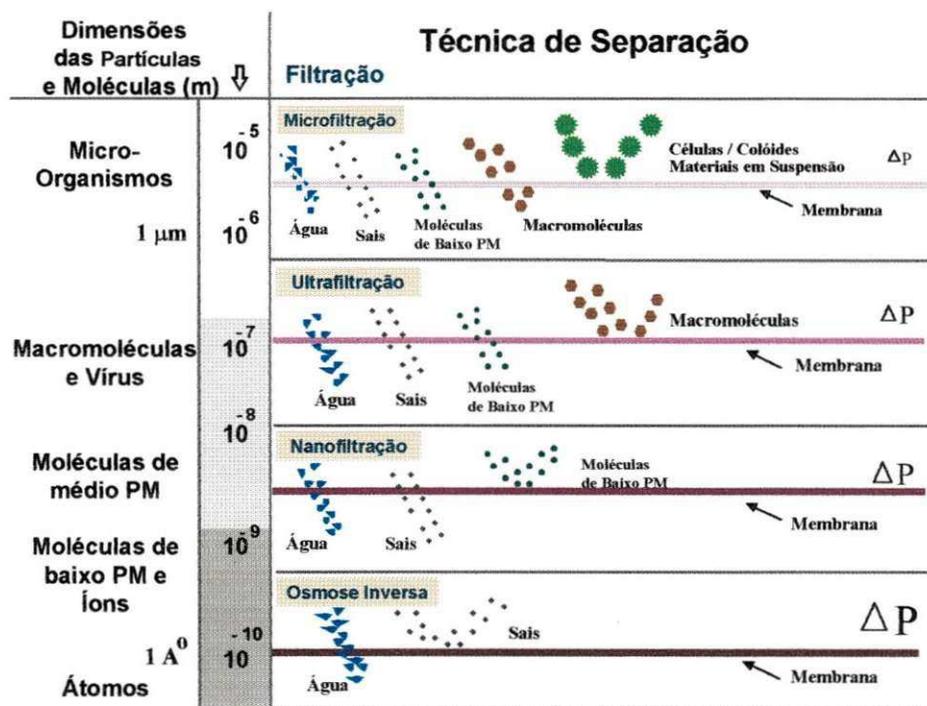


Figura 5 – Características básicas das membranas para os diferentes processos de separação.

2.9 Membranas cerâmicas modificadas

As membranas a base de cerâmica, vêm tendo um aumento crescente na sua utilização em escala industrial, principalmente quando da sua modificação, ou seja, membranas cerâmicas com presença de polímero, que são as membranas compostas (Christian et alli, 1996).

A classe tradicional de materiais inorgânicos foi revigorada recentemente por avanços em métodos de fabricação e representa uma opção para fabricação de membranas porosas e compostas (cerâmica + polímero) que permite aumentar

limites de operação a temperaturas mais elevadas (acima de 150⁰C) e em meios químicos mais agressivos. Diferente dos materiais poliméricos, acredita-se que as membranas cerâmicas pouco participam do processo de transporte das moléculas permeantes. Sua importância maior reside no fato que permite a fabricação de estrutura microporosa bem variada com um bom controle de distribuição de tamanho de poros, caracterizadas por resistências térmicas e químicas elevadas e baixa plasticidade, no entanto, são duras e quebradiças. Estas propriedades são devidas à natureza altamente cristalina destes materiais, onde predominam ligações interatômicas muito estáveis, principalmente iônicas e intermediárias entre iônicas e covalentes (Van Vlack, 1994).

As membranas poliméricas sempre foram mais atraentes comercialmente do que as membranas cerâmicas, principalmente pela abundância de material disponível para a síntese das mesmas (poliuretana, polieterimida, policarbonato, poliálcoolvinílico, polidimetilsiloxano, etc.). Apesar da preparação de membranas porosas inorgânicas ter sido melhorada e ampliada durante a última década, os tipos de membranas cerâmicas comercialmente disponíveis ainda é limitado. Além disso membranas cerâmicas comerciais, têm poros igual ou maior que 5nm, o que impossibilita o fracionamento de misturas de líquidos de baixo peso molecular e a eficiência de separação de gases, que são áreas de grande importância industrial. Um grande avanço para membranas cerâmicas vem sendo o desenvolvimento de membranas compostas hidrofóbicas, com presença de fase cerâmica (matriz) e fase polimérica (Christian et alli, 1996), as quais tendem a entrar fortemente no mercado mundial de indústrias de separação que utilizam membranas.

Membranas cerâmicas de alumina e zircônia com tamanho de poros que variam de 5 a 20 nm, são as primeiras a fazerem parte no campo das modificações. Elas têm o grupo hidroxila em suas superfícies, que podem ser reagidos por exemplo, com derivados de siloxano em condições preestabelecidas, esperando-se que o óleo preencha os poros da membrana e reaja com a mesma, ocorrendo uma enxertia entre o óleo de silicone e a superfície da membrana, formando assim, uma membrana densa (antes porosa) com características hidrofílicas ou hidrofóbicas. Algo parecido, foi feito a uns quarenta anos atrás,

com a utilização de vidro. A superfície do vidro foi ligeiramente coberta com um óleo de silicone comercial e aquecida a 180°C, apresentando após um certo tempo características de hidrofobicidade (Chamberlain et alli, 1995).

Estudos independentes mostram a importância da modificação da superfície da membrana cerâmica por tri-cloro-octadecilsilano, sendo usado uma membrana de alumina-gama com tamanho de poros da ordem de 5nm. Neste tratamento a membrana modificada apresentou uma redução bastante significativa na permeabilidade de gases e o grupo OH da superfície da membrana reagiu com o íon cloro do composto clorosilano, sendo que uma longa cadeia de hidrocarbono substituiu o íon hidrogênio e liberou HCl como subproduto. Neste caso a longa cadeia carbônica reduziu significativamente o poro da membrana ou até bloqueou o poro (Pereira et alli, 1994).

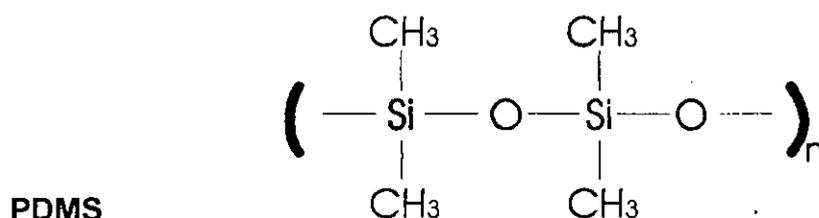
O polidimetilsiloxano foi utilizado com sucesso na síntese de membranas poliméricas para uso em pervaporação (Paiva et alli, 1994 & Moscoso et alli, 1994). A grande diferença da membrana cerâmica tratada com polidimetilsiloxano e a própria membrana polimérica de PDMS, reside no fato que é possível se obter uma camada ativa densa cerâmica/polímero muito fina, apresentando ótima permeabilidade, maior rigidez, vida útil maior, além de outros, como no caso de uma membrana de zircônia tubular, que contém como suporte grafite e camada ativa fina de zircônia. A partir destes estudos de modificações de membranas cerâmicas com polímeros, mais especificamente o PDMS, verifica-se que as membranas cerâmicas tornam-se mais atraentes em aplicações industriais importantes, como por exemplo, na extração de compostos orgânicos da água.

2.10 Polidimetilsiloxano

Uma das membranas mais utilizadas atualmente em processos de separação, a exemplo da pervaporação, é a membrana polimérica de polidimetilsiloxano (PDMS), tendo como destaque o uso na remoção de etanol em misturas etanol/água (Chamberlain et alli, 1995). O PDMS foi desenvolvido em 1942 por General Electric e Dow Corning, e logo foi comercializado em 1945. O PDMS

também vem sendo bastante usado em novos estudos de modificações de membranas cerâmicas, onde o polímero acopla na superfície da membrana cerâmica (Alumina ou Zircônia). Neste caso o óleo de silicone reage com a superfície da membrana cerâmica, formando uma ligação covalente (Lira, 1996).

O polidimetilsiloxano é um derivado de siloxano linear que tem uma viscosidade muito baixa, a qual depende muito pouco da temperatura. Além disso, o polímero é altamente compressível, é muito permeável a gases e tem uma alta flexibilidade na cadeia que resulta em uma baixíssima temperatura de transição vítrea ($T_g = -125^{\circ}\text{C}$). A energia de ligação entre Si-O é em torno de 373 KJ/mol, mais alta que a ligação C-C que é de 343 KJ/mol. Portanto, a cadeia de polidimetilsiloxano é quimicamente e termicamente muito mais estável que cadeias de hidrocarbonetos orgânicos (Hofmann, 1989). A estrutura do polidimetilsiloxano é mostrada abaixo:



2.11 Polimetacrilato de metila

O polimetacrilato de metila é o polímero mais importante na variedade dos polímeros acrílicos, o qual é considerado estruturalmente como sendo um derivado do ácido acrílico. Nesta família, incluem-se os poliácridatos, os polimetacrilatos e os poliácridonitrilos.

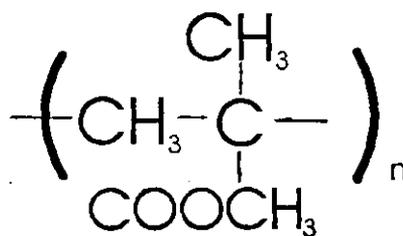
Por volta de 1930 R.Hill preparou o polimetacrilato de metila e encontrou nele propriedades como: rigidez, transparência, e pode ser utilizado substituindo o vidro utilizado em aeronaves. Os polimetacrilatos de metila podem ser usados em

combinação com óleos a elevadas temperaturas, estes polímeros têm aceitação nas indústrias automobilísticas apresentando propriedades como resistência e aderência.

Por volta de 1970 ele foi empregado como uma barreira de resina por apresentar baixa permeabilidade para gases. Outras vantagens em anos recentes tem sido observadas, tal como a facilidade de formar ligações com outros materiais.

Polimetacrilato de metila é a sua denominação trivial, para a nomenclatura IUPAC, denomina-se Poli [1(carbonilmetoxi) – 1(metil etileno)]. O polimetacrilato de metila comercial é um material transparente, e nas análises de raios- X , indica que é um bom material amorfo, o qual forma ligações polares, é facilmente solúvel em solventes orgânicos, como o clorofórmio, entre outros (Brydson, 1982). Sua fórmula estrutural é descrita abaixo:

PMMA



2.12 Pervaporação

A pervaporação como um processo de separação com membranas é hoje considerado uma operação com potencial significativo para a solução de vários problemas ambientais e processos energéticos (Neel, 1992). Na operação de pervaporação a mistura de alimentação é mantida em contato com um lado da membrana e o permeado é removido continuamente para o outro lado da membrana em forma de vapor através de uma bomba de vácuo (Figura 6). O processo de pervaporação é considerado como uma alternativa para a separação de misturas líquidas as quais são difíceis ou não possíveis de separar por métodos convencionais tal como a destilação.

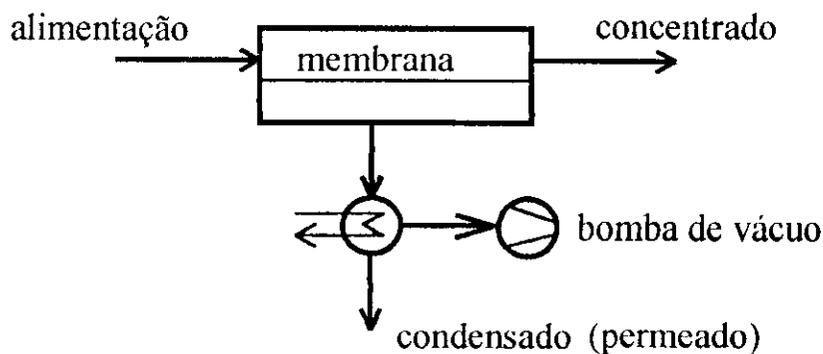


Figura 6 – Esquema de um sistema de pervaporação

Embora o processo de pervaporação tenha sido desenvolvido por volta de 1950, só houve um grande progresso nas pesquisas fundamentais e nos estudos de aplicação desta técnica de separação por volta dos anos 70. Nesta mesma época a crise energética focou interesse na tecnologia de separação como a pervaporação, pois possuía um alto potencial para economizar energia. Desde então, muitos trabalhos de pesquisa tem sido publicados e muitas patentes industriais tem sido emitidas. O número de trabalhos de pervaporação citados em congressos internacionais vem crescendo desde 1986. Isto indica o interesse no processo de pervaporação tanto da indústria como das instituições de pesquisa. Em 1983, somente seis trabalhos foram citados , nos quais quatro eram trabalhos de pesquisa e um era patente de industria. Dez anos depois em 1992 haviam 199 trabalhos publicados nos quais 135 eram trabalhos de pesquisas, 11 revisões e 53 patentes industriais. Desde então, o termo tem aparecido como um assunto geral nos congressos sobre membranas.

Devido a economia de energia do processo de pervaporação, muita atenção tem sido gasta para pesquisas em desenvolvimento desta técnica. Em 1988 a primeira planta em grande escala para desidratação de etanol através da técnica de pervaporação foi estabelecida por GFT mbH em Betheniville-France (Rapin, 1992). Desde então, outras companhias industriais têm construído unidades

de pervaporação. Muito seletivas as membranas de solventes estáveis são comercialmente disponíveis usando materiais como poli (vinil álcool), polidimetilsiloxano, poliacrilato, quitosan, etc. Depois dos anos 90 várias unidades industriais começaram a operar em todo o mundo (Rautenback et alli, 1992).

Embora tenha sido um sucesso comercial as pesquisas continuam, a imagem real do potencial de pervaporação ainda não é muito clara. De um lado os novos materiais de membranas exibem boa permeabilidade mostrando o desenvolvimento para solucionar problemas de separação. Por outro lado o potencial das membranas existente ainda não tem sido bem explorado (Néel et alli, 1992; Rautenback et alli, 1991 & Nakagawa, 1997.)

Apesar do processo de separação pela técnica de pervaporação ser considerado o menos desenvolvido, é de grande interesse, devido a economia favorável, eficácia e simplicidade, no entanto, para melhorar seu desempenho membranas mais eficientes ainda devem ser desenvolvidas. A ampliação no campo de aplicação da pervaporação depende fundamentalmente da melhoria das propriedades das membranas, na qual merece destaque o desenvolvimento de membranas hidrofóbicas e hidrofílicas. A pervaporação tem um grande número de aplicações principalmente em substituição aos processos tradicionais como destilação e adsorção, e com grande potencial de tornar-se comercial com o desenvolvimento de membranas com as propriedades de transporte adequadas (Habert et alli, 1997).

2.13 Fundamentos da pervaporação

No processo de pervaporação, quando uma mistura líquida binária fica em contato com uma das superfícies da membrana, ocorre uma difusão do componente da mistura que tiver alguma afinidade com a membrana, através da mesma, passando ao estado vapor no outro lado, ou seja, para o transporte dos permeantes através da membrana densa utilizada em pervaporação ocorre três etapas sucessivas:

1. Sorção seletiva dos componentes da alimentação na camada superficial da membrana;
2. Difusão seletiva das moléculas penetrantes através da membrana;
3. Desorção dos componentes do lado permeado.

A sequência de etapas é análoga ao mecanismo de permeação de gases que é um outro processo de separação com membranas, entretanto, na permeação de líquidos efeitos de não idealidade são comuns, o que dificulta a elaboração de um modelo geral para o transporte. Os efeitos de não idealidade estão relacionados principalmente com a concentração total dos permeantes na membrana. A resistência ao transporte nas fases fluidas (alimentação e permeado adjacentes à superfície da membrana, podem também afetar acentuadamente a pervaporação e contribuem para a complexidade do processo), (Hofmann, 1989).

Em pervaporação, usualmente, admite-se que a etapa limitante é a difusão dos permeantes através da membrana. Admite-se ainda que a composição do componente sorvido na membrana está próxima do valor de equilíbrio termodinâmico. Em linhas gerais, alguns fatores importantes influenciam o desempenho da pervaporação, quais sejam :

1. A concentração na alimentação

Sobre o efeito da concentração na alimentação, em relação ao desempenho da pervaporação no uso de membranas, há dois aspectos a ser considerado: a atividade do componente alvo na alimentação, e a solubilidade do componente alvo na membrana.

2. A pressão do permeado

O efeito da pressão do permeado em pervaporação é estabelecido pela magnitude das pressões de vapor encontrada, e pela diferença de pressão de vapor entre eles.

3. A temperatura

A temperatura afeta a difusibilidade do permeado, como também a extensão da interação mútua entre eles. Como resultado, o fluxo aumenta com a temperatura, com efeito relativamente menor na seletividade.

4. A densidade da membrana

O fluxo geralmente é aceito para ser inversamente proporcional à densidade da membrana. Na pervaporação de multi-componentes, aumentando o fluxo para todos componentes da solução pode afetar a solubilidade.

É importante mencionar que o fluxo permeado aumenta à medida que a mobilidade dos permeantes dentro da membrana aumenta. Neste sentido, o fluxo dos permeantes através da membrana é dependente de suas concentrações na própria membrana. O fluxo mássico que permeia a membrana é dado pela Equação 1.0, como geralmente é encontrado na literatura de pervaporação.

$$J = \frac{m}{t \cdot A} \quad (1)$$

Onde \underline{m} é a massa expressa em kilogramas, \underline{t} é o tempo expresso em horas e \underline{A} é a área da membrana expressa em metros quadrados.

Um outro efeito relacionado com a concentração total dos permeantes na membrana é comumente observado em pervaporação, é a interdependência dos fluxos permeados. O componente com maior afinidade pela membrana irá ser sorvido preferencialmente. Entretanto, o aumento da concentração de determinado permeante, aumentará a mobilidade de todos os demais. Neste caso, o fluxo de um particular componente é afetado pelo fluxo dos demais componentes. Devido a ocorrência de acoplamento, geralmente não é possível

prever seletividades a partir de medidas obtidas de experimentos de permeação com componentes puros (Habert et alli, 1997).

A pervaporação é o único processo com membranas onde ocorre uma mudança de fase quando os componentes da mistura passam da alimentação ao permeado. Além desta característica, os fluxos permeados em pervaporação são relativamente baixos (atualmente de 0,1 a 10 Kg/hm²). Desta forma, o processo é mais viável somente quando quantidades pequenas devem ser removidas da fase líquida, assim como, quando a membrana apresenta seletividade elevada em relação ao componente a ser removido. A pervaporação torna-se mais competitiva no fracionamento de misturas de difícil separação por destilação, tais como misturas de isômeros ou misturas que formam azeótropos. A principal aplicação industrial da pervaporação é a desidratação de solventes orgânicos, em particular, a desidratação da mistura etanol-água no ponto azeotrópico, como também a extração de combinações orgânicas da água (Paiva et alli, 1994). O organograma a seguir representa esquematicamente as principais aplicações da pervaporação.

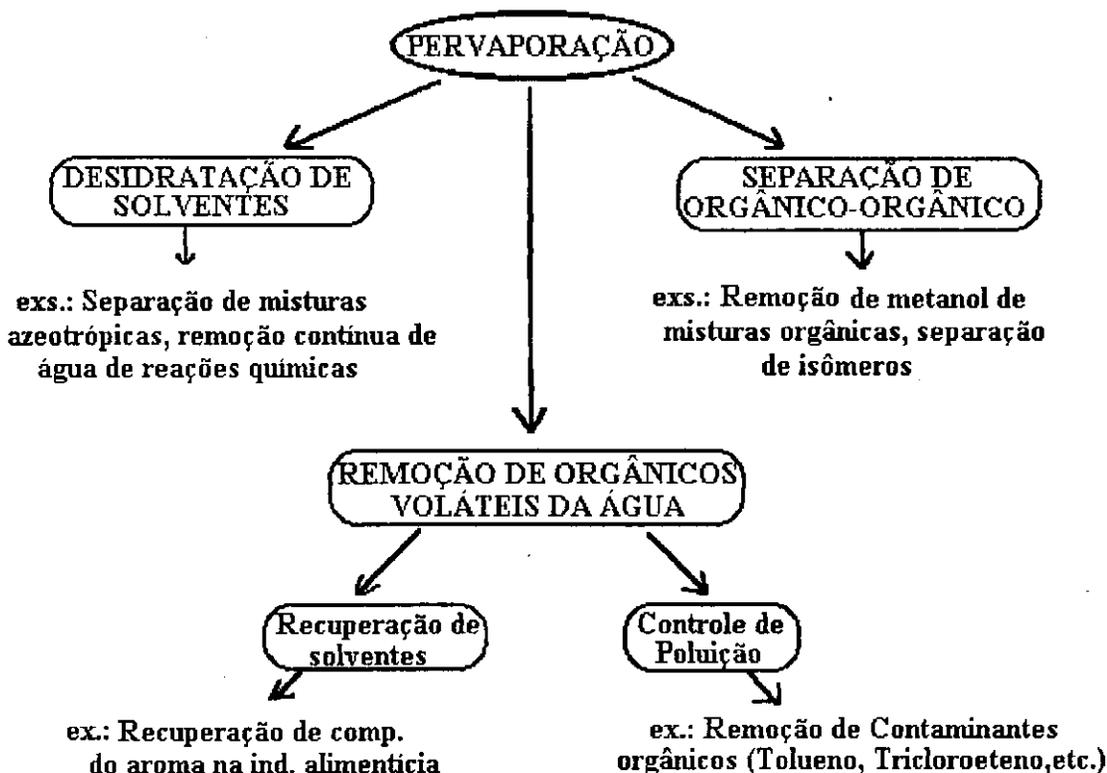


Figura 7- Principais aplicações da pervaporação

2.14 Vantagens da Pervaporação

Dentro dos benefícios, que reporta esta tecnologia com membranas, podem ser citados os seguintes:

- A separação pode ser levada a cabo continuamente;
- O consumo de energia é geralmente baixo;
- Este processo é facilmente combinado com outros processos de separação;
- A separação pode ser realizada a baixas temperaturas, o que facilita sua utilização nos processos biotecnológicos;
- As propriedades das membranas são variáveis e podem ser ajustadas;
- Não requerem aditivos químicos no processo para realizar a operação.

É importante enfatizar que as espécies permeantes passam ao estado vapor somente após permearem a membrana. Deste modo, a composição do permeado pode ser muito diferente daquela resultante do equilíbrio líquido-vapor. A concentração do lado permeado é determinada pelas diferenças de comportamento entre os componentes da mistura líquida com relação a volatilidade relativa, a afinidade com o material que forma a membrana e a mobilidade dentro da membrana. A pressão no lado permeado também afeta sensivelmente a pervaporação. Um aumento da pressão no lado permeado leva a uma redução no gradiente da força motriz, reduzindo o fluxo permeado e alterando a seletividade do processo, que se aproxima do valor obtido no equilíbrio líquido-vapor.

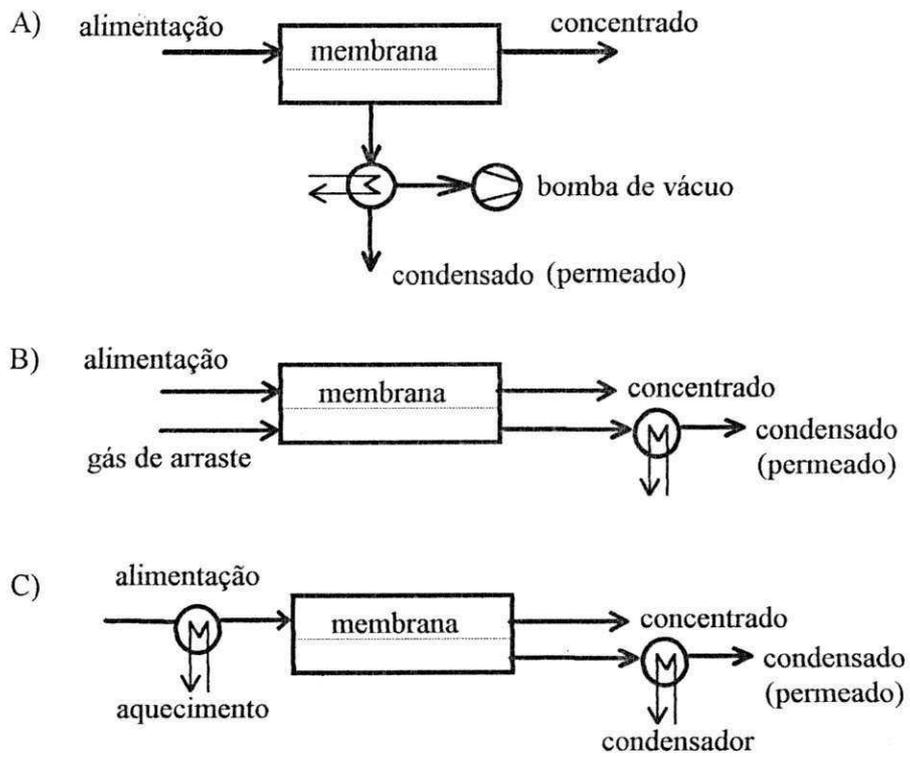
A seletividade do processo de pervaporação é calculada a partir da composição da alimentação e do permeado como ilustrado pela Equação 2. O seu valor expressa quantas vezes o permeado foi concentrado em determinado soluto, em relação com a composição da alimentação.

$$\alpha_{ij} = \frac{Y_i / Y_j}{X_i / X_j} \quad (2)$$

Onde, α_{ij} é a seletividade ou o fator de separação do componente i em relação ao componente j , Y e X são as concentrações do permeado e da mistura líquida, respectivamente.

Na pervaporação, por simplicidade e conveniência, o gradiente de concentração, ou pressão parcial, é amplamente adotado como força motriz. Desta maneira, os efeitos de não idealidade são representados com expressões semi empíricas, tanto para relacionar a concentração dos permeantes na fase líquida com a concentração na membrana, como para descrever a dependência do fluxo permeado com a concentração. Um segundo enfoque, é adotar o potencial químico como força motriz, levando em consideração fatores como o estado termodinâmico do permeante na fase líquida, a interação polímero-penetrante e os efeitos entrópicos.

O gradiente de potencial químico é obtido pela redução da pressão parcial do componente no lado permeado. A diferença da pressão parcial pode ser obtida de diversas maneiras: aplicando vácuo ao permeado, empregando um fluxo de gás inerte não condensável no lado permeado ou mantendo um gradiente de temperatura entre a alimentação e o permeado. A figura 8 mostra esquematicamente estas três formas de operação.



- Figura 8 - Possibilidades de operação do processo de pervaporação

CAPÍTULO III

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo trata da descrição dos materiais e equipamentos utilizados na parte experimental deste trabalho, bem como da metodologia aplicada.

O trabalho experimental foi desenvolvido no âmbito dos laboratórios de dessalinização, operações e processos, e materiais, dos departamentos de Engenharia Química e Engenharia de Materiais, ambos localizados no Campus II da Universidade Federal da Paraíba.

Esta pesquisa se concentrou na modificação química e física de membranas inorgânicas de alumina e zircônia com o objetivo de separar compostos orgânicos voláteis: etanol e isopropanol com concentrações variadas, para isto, foi desenvolvido e montado um sistema em escala de laboratório para testes de pervaporação.

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

3.2.1 Materiais

- Membrana cerâmica tubular do tipo Carbosep, fabricada por Rhône-Poulenc Group, Lyon-France, contendo um suporte de grafite e uma camada ativa de zircônia como membrana propriamente dita, apresentando 5cm de comprimento, e 6mm de diâmetro, a qual

apresenta um *cut-off*² de 15000 Dalton, sendo utilizado para ultrafiltração;

- Membrana de alumina tubular, fabricada em laboratório químico pela Sociedade de Cerâmicas Técnicas (SCT), França, contendo um suporte de alumina e a camada ativa também de alumina obtido pelo processo sol-gel, apresentando 5cm de comprimento e 6mm de diâmetro;

3.2.2 Produtos químicos

- Óleo de silicone do tipo polidimetilsiloxano (PDMS) fabricado por Dow Corning® do Brasil LTDA, referência 200;
- Etanol P.A, fornecido pelo Grupo Química com 99,5% de pureza, massa molecular 46,07 e densidade 0,789Kg/l;
- Isopropanol P.A, fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, massa molecular 60,10.
- Tolueno P.A, fornecido pela Arte Cola Nordeste S/A, com 99,7% de pureza; massa molecular de 93,13, densidade relativa de 0,866 Kg/l;
- Poliéster orto-ftálico, fornecido pela Resana S/A, sob o código Resapol 10-225.
- Peróxido de MEK (metil etil cetona), fornecido pela Quimifibra Produtos Químicos.

² *cut-off* é definido como sendo o valor do peso molecular para o qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95%. Assim, uma membrana de corte 15000 dalton é capaz de rejeitar 95% das moléculas presentes em uma solução de um soluto de peso molecular 15000 (Mulder, 1991).

- Nitrogênio líquido obtido no laboratório de criogenia do departamento Engenharia Agrícola da UFPB.
- Polimetacrilato de metila sólido;
- Tricloro metano P.A .

3.2.3 Vidraria

- Sistema de vidro para pervaporação;
- Ampolas térmicas;
- Tubos de ensaio;
- Soxhlet;
- Condensador de bola;
- Erlenmayer;
- Becker de volumes variados;
- Bastão de vidro;
- Balão de 100ml.

3.2.4 Equipamentos

- Célula de aço inox;
- Microbomba;
- Bomba de vácuo, modelo Q-355B, fabricada pela Quimis Aparelhos Científicos;
- Estufa;
- Dessecador;
- Balança digital;
- Refratômetro digital da marca ACATEC;
- Termostato;

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Montagem do Sistema de Pervaporação

A Figura 9 mostra uma representação esquemática do sistema de pervaporação, o qual consiste de um reservatório de alimentação, uma célula de aço inox contendo a membrana tubular em seu interior, um conjunto de vidraria contendo válvulas, tubulações e condensadores, e finalmente conectado a uma bomba de vácuo. Inicialmente foi montado o sistema de vidro que ficou suportado através de uma bancada por duas barras de ferro e garras metálicas e em

seguida, conectado por duas mangueiras a uma microbomba, sendo que uma das mangueiras segue em direção ao reservatório que contém a alimentação (composto orgânico-aquoso) e a outra mangueira é encaixada a célula de aço inox com as dimensões adequadas para as membranas de 5cm de comprimento e 1cm de diâmetro. Esta microbomba tem a função de circular a solução de alimentação através da membrana a ser testada e retornando a solução ao reservatório de alimentação.

A outra extremidade da célula de aço inox é conectada ao conjunto de vidro, que por sua vez está conectado a uma bomba de vácuo. De maneira que quando todo sistema está ligado os vapores dos compostos que permeiam a membrana são condensados em tubos que estão imersos em nitrogênio líquido. O conjunto de vidro contém uma bifurcação que permite controlar através de um conjunto de válvulas, a direção dos vapores a serem condensados. Isto permite uma análise contínua do processo, em termos de fluxo e concentração do permeado, sem precisar parar todo sistema, ou seja, a cada intervalo de tempo pré-fixado muda-se a direção do permeado e espera-se o condensado atingir o estado líquido, para então ser analisado. O sistema montado obedece a seguinte sequência: De um lado, alimentação, microbomba, célula de inox, retorna para alimentação, do outro lado, célula de inox, conjunto de vidro e bomba de vácuo.

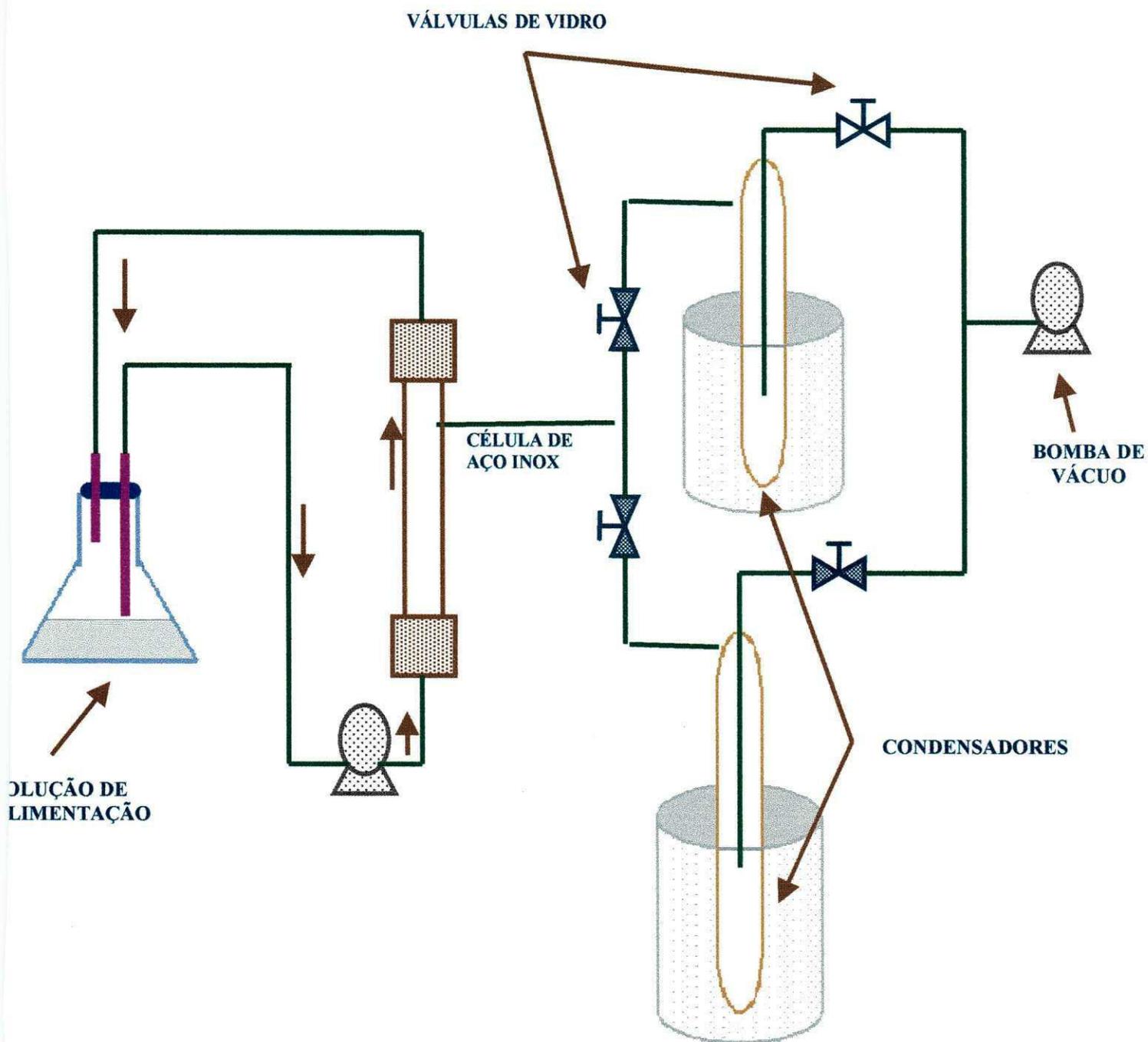


Figura 9 - Representação esquemática do sistema de pervaporação.

3.3.2 Calibração da vazão inicial

Para o cálculo da vazão inicial foi realizada a seguinte metodologia: Colocou-se o sistema de pervaporação em funcionamento, sem operar com a bomba de vácuo, ligando apenas a bomba de alimentação permitindo assim a passagem de água destilada pela célula aço-inox, a qual contém a membrana. Não foram observados quaisquer vazamentos ao longo das mangueiras e em suas conexões com outras partes do sistema. Foram realizadas cinco medições da vazão da água (mL) com o tempo (s), e a vazão média calculada da alimentação com água destilada foi de 36,5 mL/s, este valor foi fixado para todos os testes de pervaporação a temperatura ambiente (25^o C).

3.3.3 Testes de pervaporação

Após a montagem do sistema de pervaporação, a modificação química nas membranas de alumina e zircônia, e obtidas as curvas de calibração para o etanol e o isopropanol, foram feitos testes de pervaporação da seguinte maneira: Inicialmente a membrana a ser utilizada (zircônia ou alumina) foi acoplada a célula de aço-inox, e num bécker ficou a solução de alimentação (etanol-água ou isopropanol-água) com concentrações variáveis e conhecidas. Nas ampolas de garrafas térmicas colocou-se o nitrogênio líquido, o qual tem a função de condensar os vapores permeados através das membranas, após permeados os vapores nos tubos. Os tubos foram devidamente pesados em balança analítica, antes e depois de cada batelada. Com o sistema montado é ligada a bomba de vácuo por 10 min, sem funcionar a bomba de alimentação, nesta etapa, além da obtenção do vácuo desejado ~ 600mmHg, remove-se também algum vapor que possa estar dentro do sistema, em seguida é acionada a bomba que leva a solução de alimentação até a célula metálica, no momento em que a bomba de alimentação começa a funcionar cronometra-se o tempo, pois o sistema será trocado de lado em intervalos de tempo de 1h aproximadamente, e este tempo segue até 6h. O que é permeado pela membrana será coletado pelos

condensadores de vidro e em seguida são aquecidos até a temperatura ambiente para sua fusão total. Uma vez atingido o equilíbrio, o condensador é pesado e a massa do permeado é determinada. Tendo em conta a massa do permeado, o tempo de duração do experimento e a área de permeação da membrana, é calculado o fluxo permeado através da Equação 1. Após pesar o condensador, esta amostra é levada ao refratômetro, para determinar o índice de refração, e através da curva de calibração determinar a concentração do permeado, para então, calcular a seletividade da membrana modificada em relação as soluções de alimentação e do permeado. A seletividade é expressa através do fator de separação (α), como definido na Equação 2.

3.3.4 Modificação química na superfície da membrana de Zircônia utilizando o polidimetilsiloxano

O tratamento químico da membrana de zircônia foi realizado da seguinte maneira: Inicialmente as membranas de zircônia foram depositadas em um bécker de 250 mL e submetidas a um processo de lavagem em fluxo contínuo de água destilada com a finalidade de remover as impurezas possíveis encontradas na membrana de óxido de zircônio. Logo após, colocou-se o bécker com as membranas numa estufa com aproximadamente 132^oC de temperatura por duas horas para que ocorresse a secagem das membranas. Depois de secas as membranas foram imersas em óleo de silicone, o polidimetilsiloxano, e o bécker contendo as membranas e o óleo de silicone foram levados ao dessecador o qual estava acoplado a uma bomba de vácuo e, então, aplicou-se um vácuo de aproximadamente 160 mmHg, e observou-se a formação de bolhas saindo da superfície da membrana, comportamento este que resulta da saída de ar dos poros da membrana, e conseqüente penetração do óleo de silicone (PDMS). Com o desaparecimento total das bolhas vindas da membrana presume-se que o óleo tenha preenchido todos os poros da membrana, e então, foram retiradas do dessecador, porém ainda imersas no óleo. O sistema bécker+membrana+óleo foi conduzido a uma estufa a temperatura de 180^o C por duas horas, onde ocorreu

uma reação entre o óleo e a superfície de zircônia. Nesta reação, espera-se que ligações do tipo Si-O sejam rompidas e reajam com os grupos OH na superfície da membrana, ou seja, que ocorra ligações covalentes entre o óleo e a superfície do óxido de zircônia. Depois de secas em temperatura ambiente as membranas foram submetidas a uma lavagem com tolueno por um período de 48 horas para remoção do excesso de óleo, que não reagiu com a membrana. Para isto, utilizou-se um extrator composto de condensador de bolas, aquecedor, erlenmayer e um *sohxlet*. Após a lavagem, as membranas foram colocadas na estufa a uma temperatura de 65^o C por um período de 24 horas para retirada de algum tolueno que tenha ficado retido na membrana durante a última lavagem. Com as membranas secas foi realizada a impermeabilização nas extremidades das membranas utilizando poliéster + peróxido orgânico, este tratamento nas extremidades foi realizado para que não haja entrada de líquido vindo da alimentação na parte lateral do suporte que contém a membrana de zircônia. Finalmente, as membranas já modificadas pelo óleo de silicone e impermeabilizadas as extremidades estavam, então, prontas para os testes de pervaporação.

3.3.5 Modificação química na superfície da membrana de alumina utilizando o polidimetilsiloxano

O tratamento químico para a membrana de alumina com o polidimetilsiloxano foi realizado de maneira semelhante ao tratamento da membrana de zircônia, exceto pela impermeabilização das extremidades da membrana após modificação química, uma vez que a membrana de alumina foi fornecida já impermeabilizada pelo fabricante através de uma camada de vidro. A Figura 10 apresenta de forma sintética o procedimento utilizado para as modificações químicas das membranas de zircônia e alumina com o PDMS.

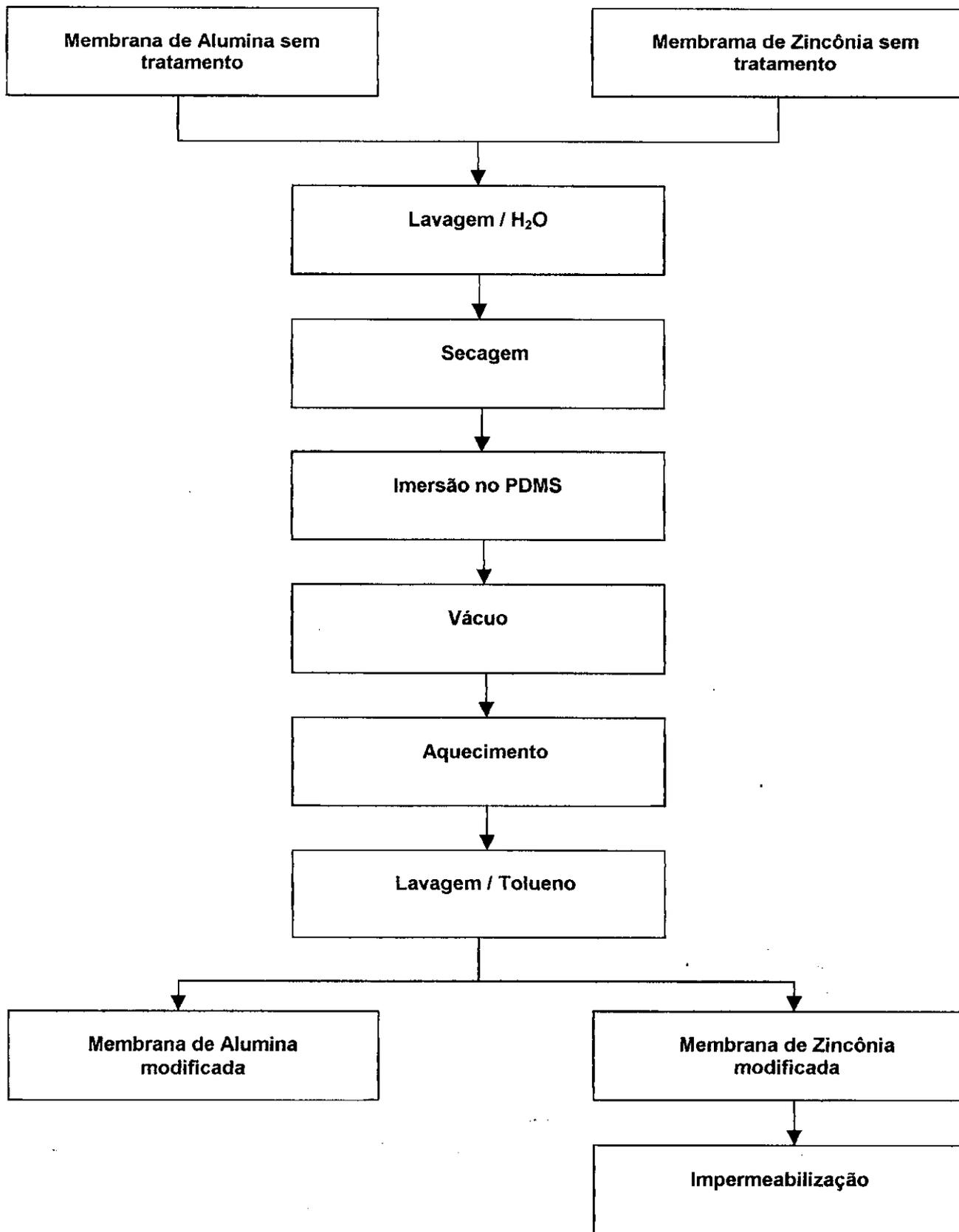


Figura 10 - Fluxograma da modificação química utilizando o PDMS

3.3.6 Modificação química na superfície da membrana de zircônia utilizando o polimetacrilato de metila

O tratamento químico na superfície da membrana de zircônia utilizando o polimetacrilato de metila é bem mais simples do que a modificação realizada pelo polidimetilsiloxano. Este tratamento ocorre da seguinte forma: Inicialmente as membranas de zircônia foram depositadas em um bécker de 250 mL e passaram pelo processo de lavagem em fluxo contínuo de água destilada com a finalidade de remover as impurezas possíveis encontradas no óxido de zircônio. Logo após, colocou-se o bécker com as membranas numa estufa com aproximadamente 132^oC de temperatura por duas horas para que ocorresse a secagem das membranas. Depois de secas as membranas, pesou-se 2,5 g de polimetacrilato de metila sólido, adicionou-se ao bécker que continha o polímero 50 mL de triclorometano P.A, para que houvesse a dissolução total do PMMA. Após dissolvido todo o polímero foi possível, então, modificar a superfície da membrana de zircônia da seguinte forma: em uma das extremidades da membrana utilizou-se um *plug* de teflon para bloquear uma das extremidades da membrana tubular, onde tornaria possível o preenchimento da membrana através da solução PMMA+CHCl₃, assim, esta solução permaneceria no interior da membrana por 10min, tempo suficiente para esta solução penetrar na superfície da membrana. Após este período de 10min, o teflon que isolava a extremidade era, então, retirado para que o excesso de solução escoasse, evitando entupimento da membrana, assim, a adesão polimérica acontece apenas na superfície interna da camada ativa da membrana formando um filme polimérico. Após este tratamento a membrana fica suspensa por uma garra metálica por um período de 48 horas para evaporação de todo solvente em temperatura ambiente. Em seguida foi feita a impermeabilização das extremidades. Esta etapa consiste em adicionar um catalisador (peróxido orgânico) ao poliéster, e mergulhar esta solução nas extremidades das membranas deixando em repouso por um período de 48h para que ocorra a reação de polimerização. Finalmente, as membranas modificadas pelo polimetacrilato de metila estavam, então, prontas para os testes de

pervaporação. O procedimento para a modificação na membrana de zircônia está representado no fluxograma da Figura 11, de forma simplificada.

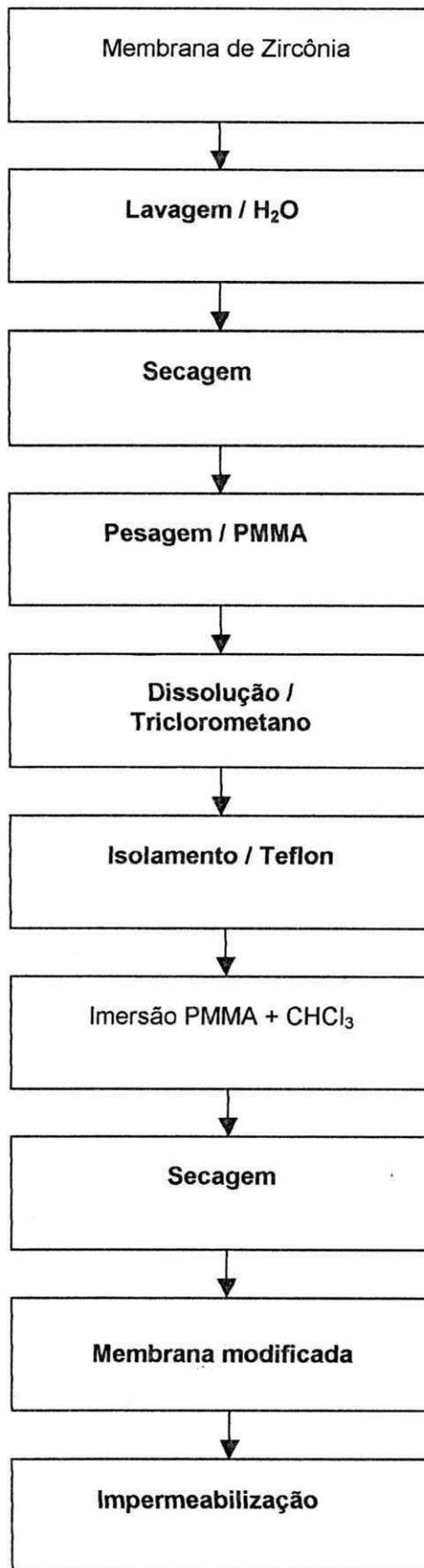


Figura 11 - Fluxograma da modificação química utilizando o PMMA

3.3.7 Obtenção das curvas de calibração

Foram feitas curvas de calibração tanto para o sistema etanol-água como para o sistema isopropanol-água. Para o sistema etanol-água a curva de calibração foi obtida pela preparação de várias soluções cujas concentrações estavam entre 4,6% e 95,5% em peso de etanol. Após o preparo das soluções, foram feitas as leituras do índice de refração em refratômetro digital acoplado a um banho termostatizado. A leitura foi realizada com temperatura constante do banho termostatizado em 25^o C.

Para o sistema isopropanol-água seguiu-se o mesmo procedimento anterior com faixas de concentração entre 4,3% e 99,5% em peso de isopropanol.

Com os valores do índice de refração obtidos para ambos os sistemas, etanol-água e isopropanol-água, foi possível traçar as curvas de calibração.

As curvas de calibração para o sistemas etanol-água e isopropanol-água estão no anexo A .

3.3.8 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Quatro análises foram realizadas no espectrofotômetro, sendo duas análises com o pó de alumina (com e sem modificação química), e duas análises com o pó de zircônia (com e sem modificação química). Para realização deste ensaio foi necessário a preparação da amostra, sendo empregado neste caso o pó de alumina com composição idêntica ao pó utilizado na confecção do suporte da membrana de alumina, e o pó de zircônia com composição idêntica ao pó empregado na camada ativa da membrana de zircônia, isto foi feito em virtude da dificuldade da realização destes testes na própria membrana. Utilizou-se o KBr junto com o pó (alumina ou zircônia com e sem modificação) para formar as pastilhas e em seguida foram levados ao espectrofotômetro.

As amostras foram realizadas em espectrofotômetro FTIR da marca Nicolet, modelo AVATAR 360, numa faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, e resolução de 2cm⁻¹ .

3.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microscópica da estrutura dos poros da membrana de zircônia foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura LEICA CAMBRIDGE, modelo stereoscan 360 pertencente ao Departamento de Engenharia Eletrônica da Universidade de Glasgow. As membranas de zircônia foram primeiramente cobertas por uma fina camada de ouro e depois foi realizada a varredura na própria membrana.

4.0 ANÁLISE DOS RESULTADOS

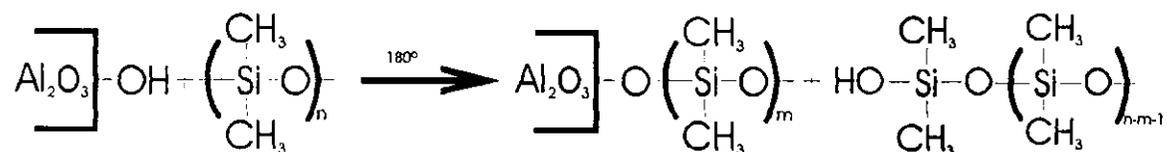
Este capítulo apresenta os dados experimentais obtidos no processo de separação por pervaporação utilizando soluções aquosas de etanol e de isopropanol, considerando o fluxo permeado e as seletividades das membranas modificadas de alumina e zircônia. Foram utilizados testes de espectroscopia no infravermelho do pó de alumina e zircônia com e sem modificação química através do PDMS, também foi realizada análise microscópica da membrana de zircônia.

Para análise destes parâmetros foi necessário a utilização de gráficos, e tabelas relacionados com o comportamento da variação da concentração de alimentação. As tabelas referentes aos fluxos permeados e seletividades encontram-se em anexo, bem como as curvas de calibração para o etanol e isopropanol.

4.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA MEMBRANA DE ALUMINA

A modificação química realizada na membrana de alumina com o polidimetilsiloxano (PDMS) teve como objetivo a obtenção de uma camada hidrofílica bastante fina (camada monomolecular) através de uma reação química entre o PDMS e a membrana de alumina, tornando a membrana densa, porém permeável, pois o PDMS preenche os poros da membrana interagindo com a superfície das mesmas em uma única camada formando ligações covalentes. A reação entre a membrana de alumina e o polidimetilsiloxano consiste na quebra

da ligação Si-OH do silicone para reagir com a superfície hidroxilada da alumina. A reação que ocorre é mostrada a seguir:



Depois de realizada a modificação na membrana de alumina com o polímero a membrana foi levada ao sistema de pervaporação e foi acoplada a célula metálica. Com o sistema em funcionamento verificou-se o efeito da modificação química quanto a hidrofobicidade da membrana, posteriormente avaliou-se a seletividade e permeabilidade da membrana frente a compostos orgânicos.

Inicialmente utilizou-se água destilada na alimentação e com os resultados obtidos verificou-se através da Figura 12 que a tendência do fluxo é crescente em tempo crescente, e que após 100 minutos o fluxo tende a ficar constante, isto ocorre porque a modificação química na membrana de alumina com o PDMS apresenta característica hidrofóbica, ou seja, a reação química entre a membrana e o PDMS ocorre de forma que o polímero preenche os poros da membrana, tornando-a impermeável e possibilitando, assim, a passagem de água após permear a membrana. Apesar da membrana permitir passagem de água foi observado que o fluxo ($\sim 9 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) teve diminuição significativa quando comparado com o fluxo permeado pela membrana sem tratamento químico ($\sim 18 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) significando que a modificação química ocorreu e será mostrado através dos testes de FTIR no ítem 4.16.

A Figura 13 mostra de forma esquemática a hipótese da mudança nas características morfológicas que possivelmente ocorre nos poros da membrana de alumina quando modificada pelo polidimetilsiloxano. O óleo de silicone interage

com a camada ativa da membrana de alumina de forma que a torna densa, permeável e seletiva.

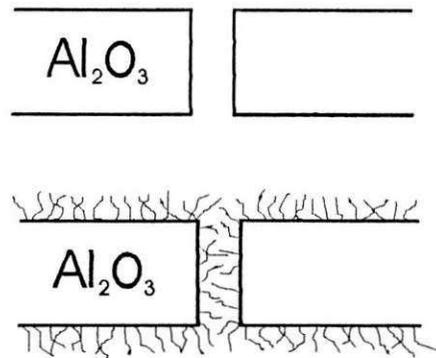


Figura 13 - Hipótese esquemática da morfologia dos poros da membrana de alumina antes e depois da modificação através do PDMS

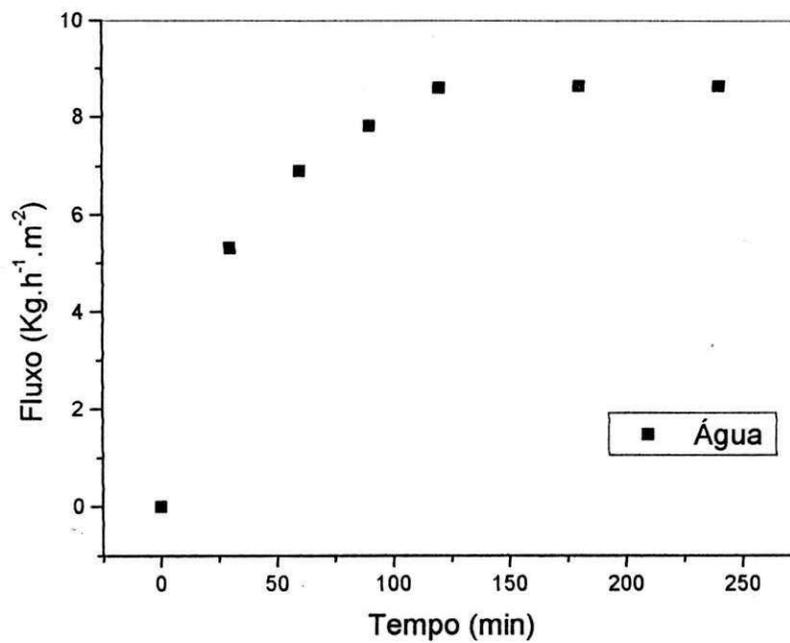


Figura 12 – Fluxo permeado de água versus tempo usando membrana de alumina modificada pelo PDMS.

4.2 PERMEABILIDADE DO ETANOL NA MEMBRANA DE ALUMINA MODIFICADA PELO PDMS.

Após verificar o comportamento da membrana de alumina com poros na ordem de 2nm, de acordo com o laboratório da SCT, modificada através do PDMS e utilizando água na alimentação passou-se, então, a utilizar diferentes concentrações de etanol na alimentação para verificar o fluxo do permeado e a seletividade da membrana de alumina modificada pelo PDMS. Através dos resultados apresentados na Figura 14, observa-se mais uma vez a característica hidrofílica que a membrana de alumina modificada pelo PDMS apresenta. Para concentração de 95% de etanol a membrana apresenta um fluxo inferior a $4,0 \text{ Kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, isto se deve ao fato da quantidade de água na alimentação ser pequena, contribuindo para um pequeno fluxo do permeado. Para concentrações menores que 95% de etanol, ou seja, para concentrações maiores de água na alimentação, verifica-se um maior valor no fluxo do permeado, como pode ser visto a 47% de etanol na alimentação atingindo um valor constante de aproximadamente $5,5 \text{ Kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, e de $10 \text{ Kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ para uma alimentação de 23% de etanol, portanto, para concentrações diluídas de etanol a membrana apresenta maior permeabilidade, mostrando assim que a membrana de alumina modificada pelo PDMS tem afinidade pela água apresentando característica hidrofílica.

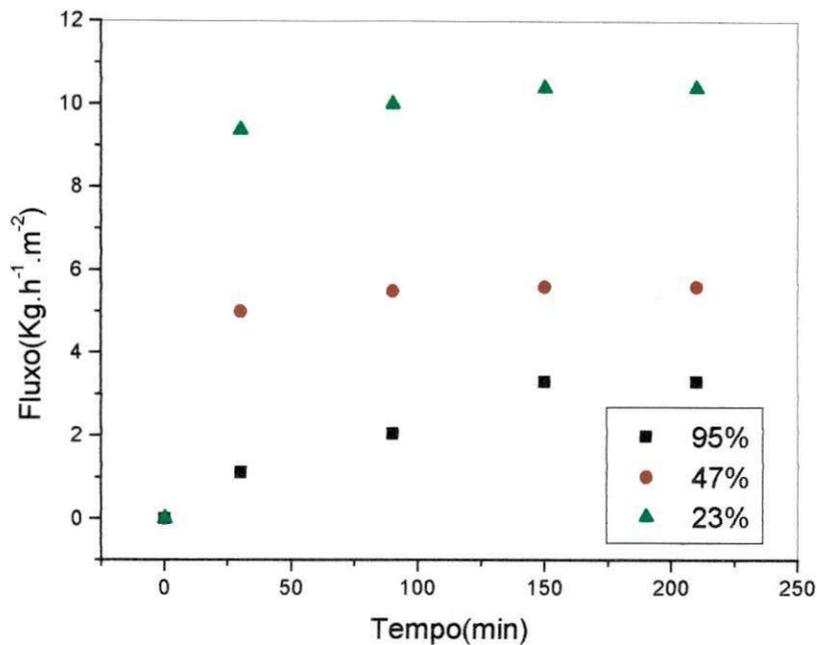


Figura 14 – Fluxo permeado de várias concentrações de etanol versus tempo usando membrana de alumina modificada pelo PDMS.

4.3 SELETIVIDADE NA MEMBRANA DE ALUMINA MODIFICADA PELO PDMS UTILIZANDO O ETANOL.

Com relação as concentrações de alimentação e do permeado, observa-se através das Tabelas 1, 2 e 3 que, para a concentração de 95% de etanol na alimentação após permear a membrana de alumina modificada obtém-se no lado permeado concentração variável entre 8 e 9% de etanol. Para concentração de 47% de etanol na alimentação após permear a membrana obtém-se concentração de 8,5% de etanol no lado permeado e para concentração de 23% de etanol na alimentação, a concentração do lado permeado é de aproximadamente 17% de etanol. Através destes dados verifica-se mais uma vez que a membrana de alumina modificada pelo polímero é altamente permeável à água dado ao caráter hidrofílico da mesma.

Em relação as seletividades, calculadas através da equação 2.0, observa-se ainda através das Tabelas 1, 2 e 3 que, para 95% de etanol tem-se seletividade 0,005, para 47% de etanol tem-se seletividade 0,101, e para 23% aproximadamente de etanol tem-se seletividade 0,661. Verifica-se que estas seletividades são baixas, pois foram calculadas em relação ao etanol, porém calculando seu inverso obtém-se altas seletividades em relação à água. Assim, a membrana de alumina modificada pelo PDMS possui caráter hidrofílico, e é altamente seletiva, principalmente para altas concentrações de etanol na alimentação, pois à medida que aumenta o teor de água na alimentação, verifica-se uma diminuição em relação a seletividade.

Tabela 1 – Resultados Experimentais Sistema 95% Etanol, utilizando membrana de alumina/PDMS, T=25^o C, IR=1,3610.

Tempo (min)	J(Kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C(%)	α
30	1,12	1,3378	8,2	0,004
90	2,05	1,3374	8,0	0,004
150	3,30	1,3385	9,1	0,005
210	3,30	1,3385	9,1	0,005

Tabela 2 – Resultados Experimentais Sistema Etanol-Água (47,7% Etanol), membrana de alumina/PDMS, IR=1,3586, T= 25^oC.

Tempo(min)	J(Kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	5	1,3325	3,4	0,038
90	5,5	1,3385	8,5	0,101
150	5,6	1,3384	8,5	0,101
210	5,6	1,3384	8,5	0,101

Tabela 3 – Resultados Experimentais Sistema Etanol-Água (23,4% Etanol), membrana de alumina/PDMS, IR=1,3482, T=25^oC.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	9,37	1,3340	4,4	0,150
90	10,0	1,3461	16,8	0,661
150	10,4	1,3461	16,8	0,661
210	10,4	1,3461	16,8	0,661

4.4 PERMEABILIDADE DO ISOPROPANOL NA MEMBRANA DE ALUMINA MODIFICADA PELO PDMS.

Foram utilizadas na alimentação concentrações de 95%, 53% e 33% de isopropanol com o objetivo de verificar a permeabilidade da membrana modificada pelo polímero (PDMS) através do fluxo permeado.

Observando a Figura 15 verifica-se que, para concentrações abaixo de 95% de isopropanol tem-se elevados fluxos, ou seja, a membrana apresenta elevada permeabilidade quando na alimentação encontra-se elevado teor de água, apresentando fluxo acima de 1,2 Kg.h⁻¹.m⁻².

Comparando comparando as figuras 14 e 15 observa-se que tanto o etanol como o isopropanol possuem elevados fluxos quando a concentração de alimentação apresenta-se mais diluída, ou seja, a membrana é mais permeável para baixas concentrações de etanol bem como para baixas concentrações do isopropanol. Observa-se ainda que para o etanol a facilidade de permeação é maior quando comparado com o isopropanol, uma vez que para o etanol os fluxos permeados apresentam-se mais elevados, isto provavelmente ocorre devido a maior afinidade do etanol, em relação ao isopropanol, pelo PDMS, uma vez que o etanol possui menos carbono em sua estrutura do que o isopropanol e isto contribui para uma maior liofilicidade do etanol, além do mais o etanol possui

menor tamanho e menor peso molecular, o que também contribui para uma maior permeabilidade através da membrana modificada.

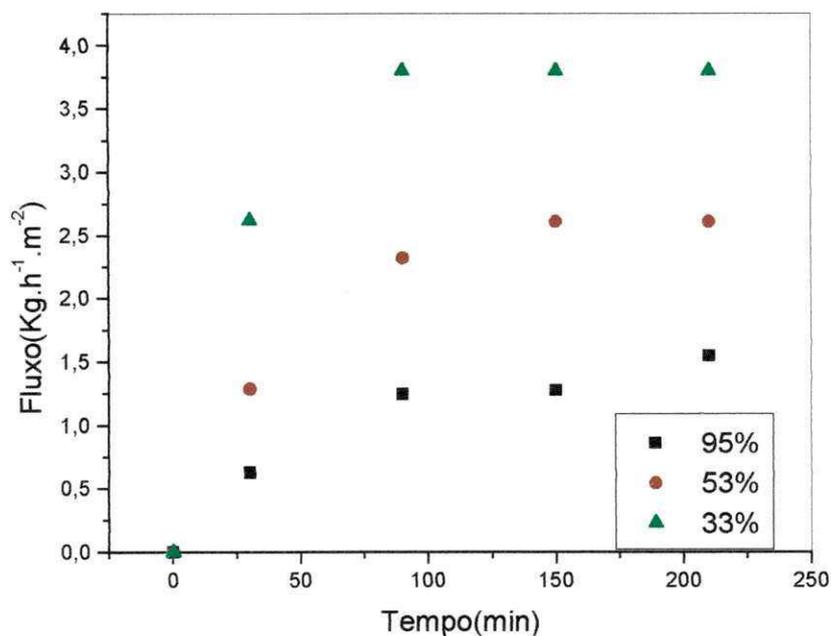


Figura 15 – Fluxo permeado de várias concentrações de isopropanol versus tempo usando membrana de alumina modificada pelo PDMS.

4.5 SELETIVIDADE NA MEMBRANA DE ALUMINA MODIFICADA PELO PDMS UTILIZANDO O ISOPROPANOL.

Com relação as concentrações de alimentação e do permeado utilizando membrana de alumina modificada pelo PDMS, observa-se através das Tabelas 4, 5 e 6 que, para as concentrações de 95%, 53% e 33% de isopropanol na alimentação, obtém-se respectivamente no permeado concentrações de aproximadamente 5%; 5,5% e 5,5% de isopropanol. Com estes dados comprova-se que tanto utilizando etanol como o isopropanol na membrana de alumina modificada pelo PDMS, a membrana apresenta caráter hidrofílico, uma vez que as

seletividades apresentadas nas Tabelas 4, 5 e 6, são muito baixas em relação ao isopropanol. Para 95% de isopropanol tem-se seletividade 0,0024, para 53% de isopropanol tem-se seletividade 0,049 e para 33% de isopropanol tem-se 0,115. Verifica-se que estas seletividades são baixas, pois foram calculadas em relação ao isopropanol, porém calculando seu inverso obtém-se altas seletividades em relação à água, sendo assim, a membrana de alumina modificada pelo PDMS é seletiva ao componente água, ou seja, a membrana consegue separar de uma mistura água-isopropanol moléculas de água. Verifica-se ainda que quanto maior a concentração de isopropanol na alimentação maior será a seletividade em relação a água.

Tabela 4 – Resultados Experimentais Sistema 95% Isopropanol, membrana de alumina/PDMS, T=25⁰ C, IR= 1,3754.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	0,63	1,3349	4,9	0,0027
90	1,25	1,3332	4,4	0,0024
150	1,28	1,3332	4,4	0,0024
210	1,28	1,3332	4,4	0,0024

Tabela 5 – Resultados Experimentais Sistema Isopropanol-Água (53% Isopropanol), membrana de alumina/PDMS, IR=1,3675, T=25⁰C.

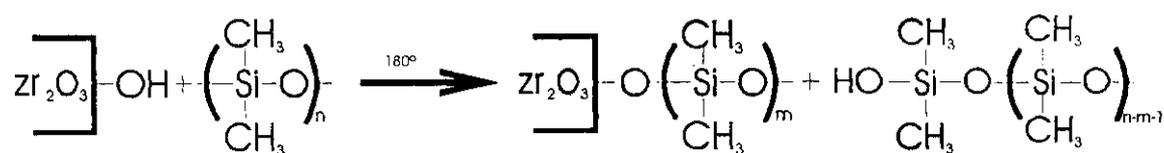
Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	1,29	1,3368	5,8	0,054
90	1,32	1,3367	5,7	0,053
150	1,61	1,3357	5,3	0,049
210	1,61	1,3357	5,3	0,049

Tabela 6 – Resultados Experimentais Sistema Isopropanol-Água (33%Isopropanol), membrana de alumina/PDMS, IR=1,3591, T= 25°C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	2,62	1,3346	4,8	0,102
90	3,8	1,3346	4,8	0,102
150	3,8	1,3348	4,9	0,104
210	3,8	1,3360	5,4	0,115

4.6 MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA UTILIZANDO PDMS.

A modificação química realizada na membrana de zircônia através do polidimetilsiloxano (PDMS) tem como objetivo a obtenção de uma camada hidrofílica bastante fina (camada monomolecular), tornando a membrana densa e permeável através da reação química entre o polímero e a membrana, pois o polímero irá preencher os poros da membrana, interagindo com a superfície da mesma formando uma única camada através de ligações covalentes. A reação entre a membrana de zircônia e o polidimetilsiloxano ocorre de maneira similar ao descrito para membrana de alumina; consiste na quebra da ligação Si-OH do silicone para reagir com a superfície hidroxilada da zircônia. A reação que ocorre é mostrada abaixo:



Após a realização da modificação na membrana de zircônia com o polímero(PDMS), a membrana foi levada ao sistema de pervaporação e foi acoplada a célula metálica. Com o sistema em funcionamento verificou-se o efeito

da modificação química na membrana e posteriormente avaliou-se a seletividade e permeabilidade da membrana de zircônia modificada pelo PDMS frente a compostos orgânicos.

Inicialmente foi utilizada água destilada na alimentação afim de observar o comportamento da membrana modificada pelo polímero(PDMS), e com os resultados obtidos verificou-se através da Figura 17 que os fluxos permeados apresentam-se crescentes no intervalo de 0 a 150 min, e que tende a ficar constante após 150 min atingindo fluxo de aproximadamente $8\text{Kg.h}^{-1} .\text{m}^{-2}$. Este comportamento indica que a membrana de zircônia modificada pelo PDMS apresenta-se com característica de hidroflicidade. Comparando o fluxo permeado antes e depois da modificação verifica-se que houve um decréscimo no fluxo do permeado, uma vez que para a membrana de zircônia sem modificação química obteve-se fluxo de aproximadamente $23\text{Kg.h}^{-1} .\text{m}^{-2}$, com este resultado verifica-se a eficiência da modificação química que será discutida no ítem **4.16** através dos testes de FTIR.

A Figura 16 apresenta de forma esquemática a hipótese do fenômeno morfológico que possivelmente ocorre nos poros da membrana de zircônia quando modificada através do polidimetilsiloxano. O óleo de silicone interage com a camada ativa da membrana preenchendo os poros de forma que a torna densa, permeável e seletiva.

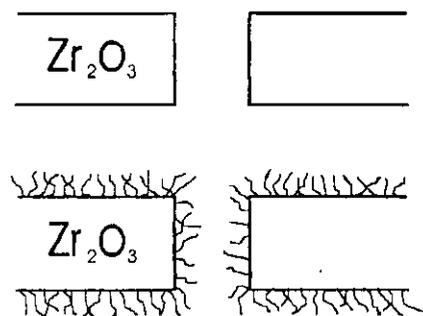


Figura 16– Hipótese esquemática da morfologia nos poros da membrana de zircônia antes e depois da modificação através do polidimetilsiloxano.

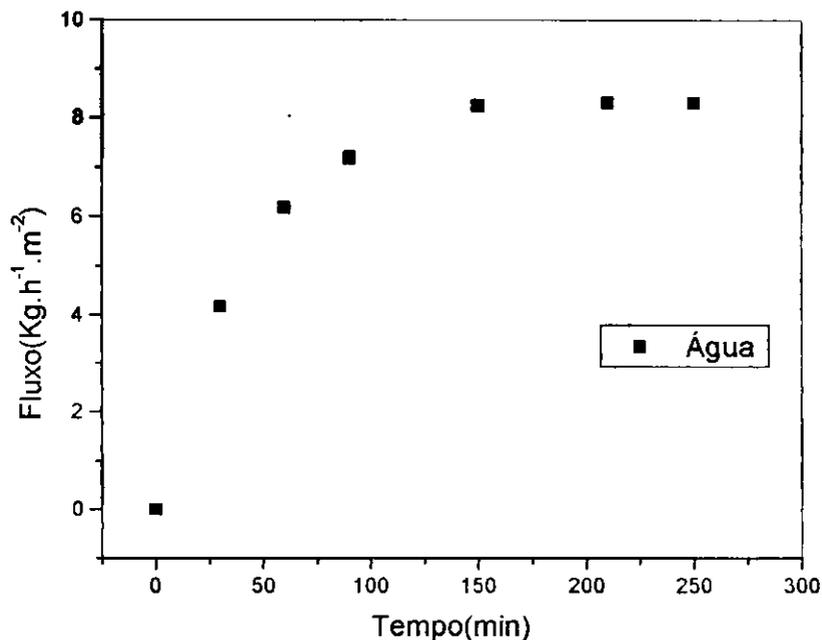


Figura 17– Fluxo permeado de água versus tempo usando membrana de zircônia modificada pelo PDMS.

4.7 PERMEABILIDADE DO ETANOL NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA MODIFICADA PELO PDMS.

Após verificar o comportamento da membrana de zircônia modificada pelo PDMS utilizando água na alimentação passou-se, então, a utilizar diferentes concentrações de etanol para verificar a permeabilidade da membrana através do fluxo permeado, bem como avaliar a seletividade da membrana em relação ao álcool etílico.

Através dos resultados apresentados na Figura 18, observa-se que a membrana de zircônia mais uma vez demonstra característica hidrofílica semelhante a membrana de alumina. Para concentração de 95% a membrana apresenta fluxos permeados de 3,8 Kg.h⁻¹.m⁻², para concentração de 52% a membrana apresenta fluxo em torno de 8,5 Kg.h⁻¹.m⁻² e para concentração de

30% de etanol o fluxo permeado é também em torno de $8,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Através desses resultados conclui-se que para concentrações mais altas de etanol o fluxo permeado é menor do que para concentrações mais baixas, como a 52% e 30% de etanol, isto mostra que, quanto maior é o teor de água na alimentação, maior será a permeabilidade da membrana em relação à água mostrando que, a membrana modificada tem afinidade pelo água e pouca afinidade em relação ao álcool etílico, evidenciando a característica hidrofílica que a membrana apresenta.

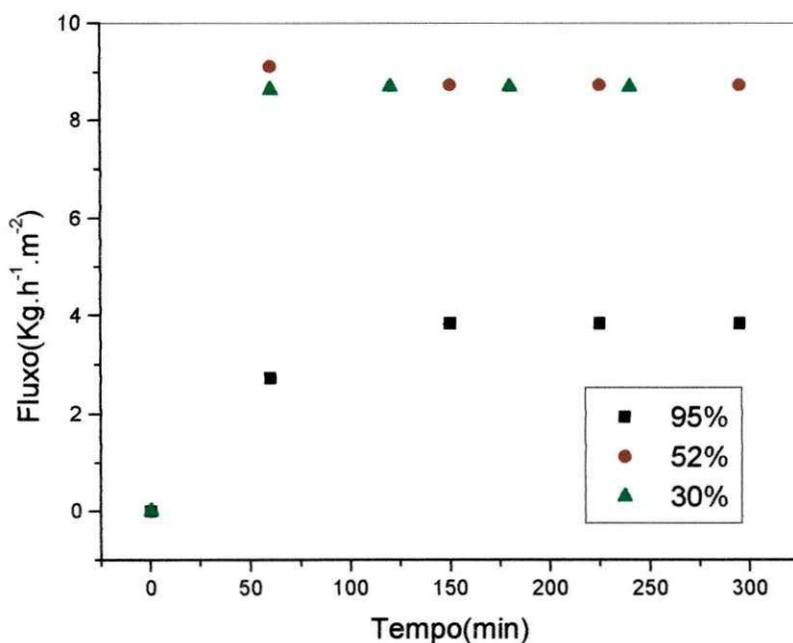


Figura 18 – Fluxo permeado de várias concentrações de etanol versus tempo usando membrana de zircônia modificada pelo PDMS.

4.8 SELETIVIDADE NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA MODIFICADA PELO PDMS UTILIZANDO ETANOL.

As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam as concentrações de alimentação e do permeado, bem como, as seletividades da membrana de zircônia modificada pelo PDMS em relação ao etanol.

Para concentração de 95% em etanol na alimentação, após permear a membrana de zircônia modificada pelo PDMS, obtém-se no lado permeado concentração próxima a concentração de alimentação, ou seja, 95,5%. Para concentração de 52% de etanol na alimentação, obtém-se no lado permeado concentração de 68% em etanol, e ainda, para concentração de 30% de etanol na alimentação, obtém-se permeado de 46% em etanol após permear a membrana modificada.

Em relação as seletividades que também encontram-se nas Tabelas 7, 8 e 9 verifica-se que, para 95% de etanol têm-se seletividades próxima a 1,00, para 52% de etanol tem-se seletividade 1,96 e para 30% de etanol tem-se seletividade 1,99. Através destes resultados verifica-se que a membrana de zircônia não é seletiva a nenhum dos componentes da alimentação por apresentar seletividades próximas a unidade, ou seja, a membrana não consegue separar de forma significativa a água do álcool.

Tabela 7 – Resultados experimentais utilizando membrana de zircônia/PDMS, sistema 95% de etanol, T=25^o C, IR=1,3610.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
60	2,73	1,3610	95	1,0
120	3,84	1,3612	95,5	1,11
180	3,84	1,3612	95,5	1,11
240	3,84	1,3612	95,5	1,11

Tabela 8 – Resultados experimentais sistema etanol-água (52% etanol), membrana de zircônia/PDMS, IR=1,3593, T=25⁰C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
60	9,11	1,3604	67	1,87
150	8,73	1,3505	68	1,96
225	8,73	1,3505	68	1,96
295	8,73	1,3505	68	1,96

Tabela 9 – Resultados experimentais sistema etanol-água (30% etanol), membrana de zircônia/PDMS, IR= 1,3512, T=25⁰ C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
60	8,63	1,3578	45,6	1,95
150	8,69	1,3580	46,1	1,99
225	8,69	1,3580	46,1	1,99
295	8,69	1,3580	46,1	1,99

4.9 PERMEABILIDADE DO ISOPROPANOL NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA MODIFICADA PELO PDMS.

Utilizando diferentes concentrações de isopropanol na alimentação, verifica-se a permeabilidade da membrana de zircônia através do fluxo permeado. Na figura 19 observa-se que, para todas as concentrações o fluxo permeado apresenta comportamento semelhante, ou seja, para o intervalo de 0 a 150 minutos existe pequena oscilação, o fluxo tende a ser crescente até 150 min, e após 150 min, passa a ser constante, observa-se que dentro do erro experimental não existe praticamente nenhuma modificação do fluxo com o passar do tempo, o que significa dizer que a membrana não foi afetada pela mistura de isopropanol e água durante o período de trabalho.

Analisando ainda a Figura 19 observa-se que, a membrana é bastante permeável quando utiliza-se na alimentação baixas concentrações de isopropanol, este comportamento evidencia o caráter hidrofílico que a membrana modificada apresenta, pois à medida que diminui a concentração do isopropanol na alimentação há um aumento no fluxo permeado e conseqüentemente a permeabilidade é maior.

Comparando as Figuras 15 e 19 em que foram utilizados o isopropanol verifica-se comportamentos semelhantes; quanto maior a concentração de isopropanol na alimentação menor será o fluxo permeado, assim, verifica-se que as membranas modificadas de alumina e zircônia têm afinidade pela água, ou seja, possuem elevadas permeabilidades quando na alimentação encontra-se elevado teor de água.

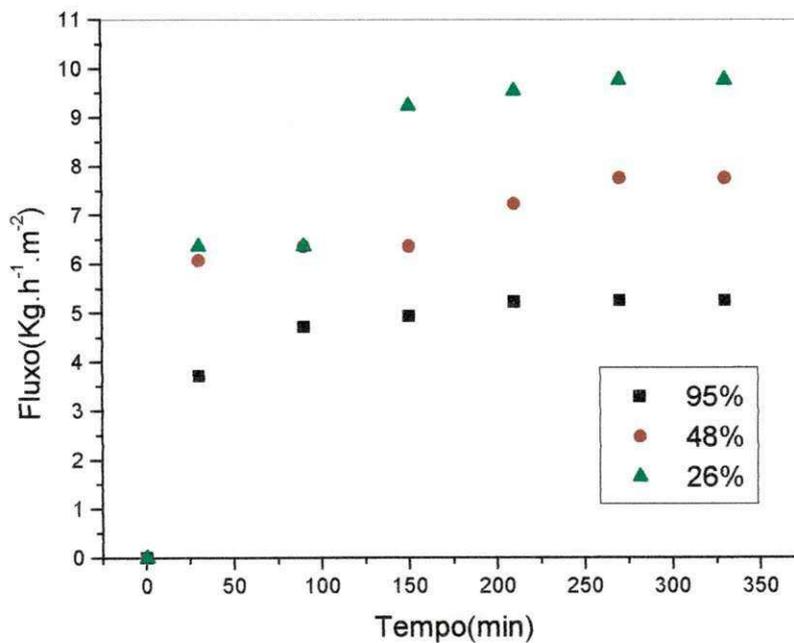


Figura 19 – Fluxo permeado de várias concentrações de isopropanol versus tempo usando membrana de zircônia modificada pelo PDMS.

4.10 SELETIVIDADE NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA MODIFICADA PELO PDMS UTILIZANDO O ISOPROPANOL.

Os resultados obtidos em termos de seletividade, definido conforme Equação 2, em função do isopropanol são apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12. Para concentração de 95% de etanol na alimentação após permear a membrana de zircônia modificada pelo PDMS obtém-se no lado permeado concentração de aproximadamente 96%, para concentrações de 48 e 26% na alimentação, obtém-se no permeado concentração de aproximadamente 54% de isopropanol. Ainda observando as seletividades nas Tabelas 10, 11 e 12, em relação ao isopropanol verifica-se que a membrana apresenta pouca seletividade para os componentes da alimentação, tendo em vista que a concentração de alimentação se assemelha a concentração do permeado, portanto a membrana de zircônia modificada pelo PDMS não apresenta boa seletividade. Este comportamento não é esperado, visto que, a membrana de zircônia reage de forma semelhante a membrana de alumina, mas será melhor explicado através da análise de microscopia eletrônica de varredura no item 4.17.

Tabela 10 - Resultados experimentais sistema isopropanol 95%, membrana de zircônia/PDMS, $t=25^{\circ}$ C, $IR=1,3753$.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	3,72	1,3751	91,0	0,532
90	4,72	1,3752	92,14	0,616
150	4,94	1,3752	92,14	0,616
210	5,23	1,3754	96,6	1,495
270	5,26	1,3754	96,6	1,495
330	5,26	1,3754	96,6	1,495

Tabela 11 – Resultados experimentais sistema isopropanol-água (48% isopropanol), membrana de zircônia/PDMS, IR= 1,3658, t= 25°C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	6,07	1,3733	69,7	2,492
90	6,36	1,3676	53,8	1,261
150	6,36	1,3676	53,8	1,261
210	7,23	1,3680	54,8	1,313
270	7,76	1,3678	54,3	1,287
330	7,76	1,3678	54,3	1,287

Tabela 12 – Resultados experimentais sistema 26% isopropanol, membrana de zircônia/PDMS, IR= 1,355, t= 25°C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	6,36	1,366	48,61	2,692
90	6,36	1,366	48,61	2,692
150	9,23	1,3667	50,63	2,918
210	9,54	1,3667	50,63	2,918
270	9,76	1,3679	54,41	3,396
330	9,76	1,3679	54,41	3,396

4.11 - DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA UTILIZANDO O PMMA

A modificação química realizada na membrana de zircônia através do polimetacrilato de metila (PMMA) tem como objetivo fechar os poros da membrana através da deposição de um filme polimérico na superfície da membrana, uma vez que para separar solventes orgânicos é necessário uma membrana densa, sem porosidades.

Após realizada a deposição na membrana de zircônia pelo polímero (PMMA), a membrana foi levada ao sistema de pervaporação e foi acoplada a uma célula metálica. Com o sistema em funcionamento, verificou-se o efeito da deposição química quanto a hidrofiliçidade da membrana e posteriormente

avaliou-se a seletividade bem como a permeabilidade frente a compostos orgânicos. Inicialmente foi utilizada para alimentação água destilada afim de observar a hidrofobicidade da membrana modificada pelo polímero (PMMA), com os resultados obtidos verificou-se através da Figura 21 que o fluxo apresenta-se abaixo de $4\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, tal comportamento indica que a deposição do filme ocorreu de forma eficiente, ou seja, houve considerável passagem de água mostrando que a membrana modificada apresenta característica hidrofílica. Comparando as figuras 21, 17 e 12 observa-se que os fluxos se comportam de maneira semelhante; cresce com o aumento do tempo, e após 150 minutos tende a ficar constante, isto mostra a estabilidade que o fluxo apresenta após certo tempo (150 min). Observa-se ainda que o polímero PMMA preenche mais os poros da membrana de zircônia, do que o PDMS nas membranas de alumina e zircônia, pois os fluxos de água permeados nestes dois últimos casos chegam próximo a $10\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

A Figura 20 apresenta de forma esquemática a hipótese do fenômeno morfológico que possivelmente ocorre na camada ativa da superfície da membrana de zircônia quando é depositado o filme polímero do polimetacrilato de metila. Neste caso, não ocorre modificação química na membrana, simplesmente o filme se deposita em sua superfície fechando os poros existente na membrana.

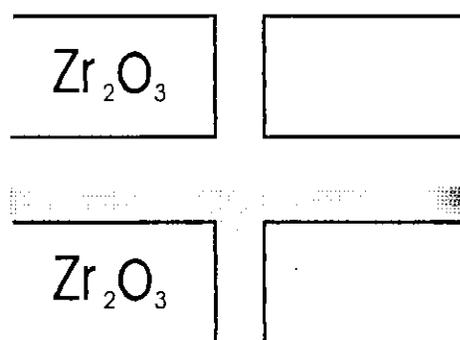


Figura 20 – Hipótese esquemática da morfologia dos poros na membrana de zircônia antes e depois da deposição polimérica através do PMMA.

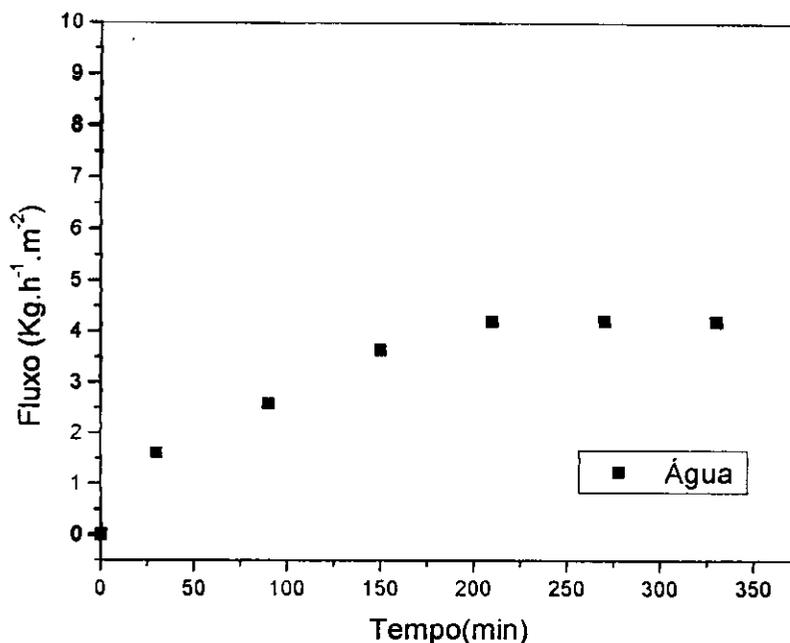


Figura 21 – Fluxo permeado de água versus tempo usando membrana de zircônia modificada pelo PMMA.

4.12 PERMEABILIDADE DO ETANOL NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA MODIFICADA PELO PMMA.

Após verificar o comportamento da membrana de zircônia modificada pelo polimetacrilato de metila utilizando água na alimentação, passou-se então, a utilizar diferentes concentrações de etanol para através do fluxo permeado observar a permeabilidade, e posteriormente analisar a seletividade da membrana modificada em relação ao álcool etílico.

Através dos resultados apresentados na Figura 22, observa-se a característica hidrofílica que a membrana de zircônia modificada pelo PMMA apresenta. Para concentração de 95% de etanol na alimentação após permear a membrana observa-se fluxo inferior a $4 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, ou seja, não é verificada elevadas permeabilidades, enquanto que, utilizando concentrações inferiores a

95% de etanol na alimentação, o fluxo permeado encontra-se acima de $3 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, ou seja, para concentrações diluídas de etanol a membrana apresenta maior permeabilidade, mostrando que a membrana de zircônia modificada pelo PMMA tem afinidade pela água apresentando característica hidrofílica.

Comparando as figuras 22, 18 e 14 observa-se comportamentos semelhantes; elevadas permeabilidades para baixas concentrações, significando que a modificação química para as membrana de alumina utilizando o PDMS foi eficiente, bem como, a modificação na membrana de zircônia utilizando o PMMA e o PDMS, que tornou a membrana hidrofílica e permeável.

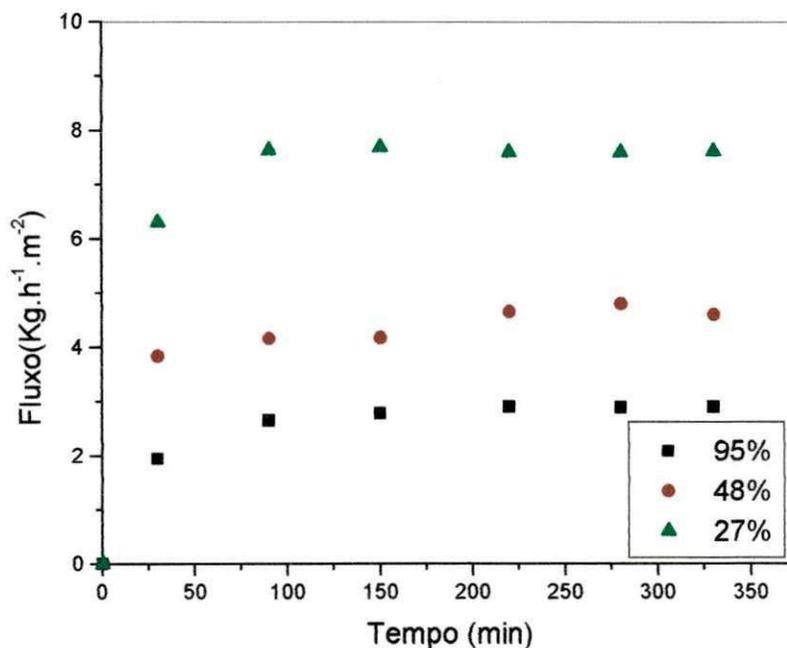


Gráfico 22 – Fluxo permeado de várias concentrações de etanol versus tempo usando membrana de zircônia modificada pelo PMMA.

4.13 SELETIVIDADE NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA MODIFICADA PELO PMMA UTILIZANDO O ETANOL.

As Tabelas 13, 14 e 15 apresentam as concentrações de alimentação e do permeado, bem como as seletividades da membrana de zircônia com deposição de filme polimérico de PMMA, em relação ao etanol.

Para concentração de 95% de etanol na alimentação, após permear a membrana de zircônia modificada pelo polimetacrilato de metila, obtém-se no lado permeado concentrações variáveis entre 4,5% e 6,0%. Para concentração de 48% de etanol na alimentação após permear a membrana obtém-se concentração na faixa de 4,0% e para concentração de 27% de etanol na alimentação a concentração no lado permeado é na faixa de 3,5%. Através destes dados verifica-se que a membrana de zircônia modificada pelo PMMA apresenta caráter hidrofílico, ou seja, a membrana se apresenta altamente permeável quando na alimentação existe elevada quantidade de água.

Em relação as seletividades que também encontram-se nas Tabelas 13, 14 e 15, verifica-se que, para 95% de etanol têm-se seletividades de aproximadamente 0,003, para 48% de etanol têm-se seletividades próximas a 0,044 e para 27% de etanol têm-se seletividades 0,100 aproximadamente. Com estes resultados verifica-se que a membrana de zircônia com deposição polimérica de PMMA é bastante seletiva para a água.

Tabela 13 – Resultados experimentais sistema 95% etanol, utilizando membrana de zircônia/PMMA – R= 1,3610, T= 25^o.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	1,95	1,3351	4,6	0,003
90	2,66	1,3351	4,6	0,003
150	2,79	1,3352	4,6	0,003
220	2,91	1,3352	4,6	0,003
280	2,91	1,3358	6,0	0,003
330	2,91	1,3358	6,0	0,003

Tabela 14 – Resultados experimentais sistema etanol-água (48% etanol), membrana de zircônia/PMMA, IR= 1,3584, T=25⁰C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	3,84	1,3328	3,6	0,041
90	4,16	1,3337	4,2	0,087
150	4,17	1,3336	4,1	0,047
220	4,65	1,3327	3,5	0,040
280	4,80	1,3330	3,7	0,042
340	4,60	1,3325	3,4	0,039

Tabela 15 – Resultados experimentais sistema etanol-água (27% etanol), membrana de zircônia/PMMA, IR= 1,3501, T=25⁰C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	6,31	1,3326	3,4	0,094
90	7,64	1,3330	3,7	0,103
150	7,69	1,3330	3,7	0,103
220	7,60	1,3323	3,2	0,088
270	7,60	1,3326	3,4	0,094
330	7,62	1,3326	3,4	0,094

4.14 PERMEABILIDADE DO ISOPROPANOL NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA MODIFICADA PELO PMMA.

Foram utilizadas na alimentação concentrações de 95%, 38% e 17% de isopropanol na alimentação com o objetivo de verificar a permeabilidade da membrana modificada pelo polímero (PMMA) através do fluxo permeado.

Observando a figura 23, verifica-se que, para concentrações abaixo de 95% de isopropanol apresentam fluxos mais altos, isto porque a membrana tem afinidade pelo componente água, confirmando que a membrana modificada pelo

PMMA tem caráter hidrofílico, e apresenta fluxos acima de $4\text{Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, indicando elevada permeabilidade.

Comparando as Figuras 22 e 23 observa-se que tanto para o etanol como para o isopropanol, são verificados fluxos altos quando a concentração de alimentação está mais diluída, ou seja, a membrana é altamente permeável para baixas concentrações de etanol e de isopropanol. Comportamento semelhante ocorreu quando utilizou-se a membrana de alumina modificada pelo PDMS, como pode ser observado através das Figuras 14 e 15.

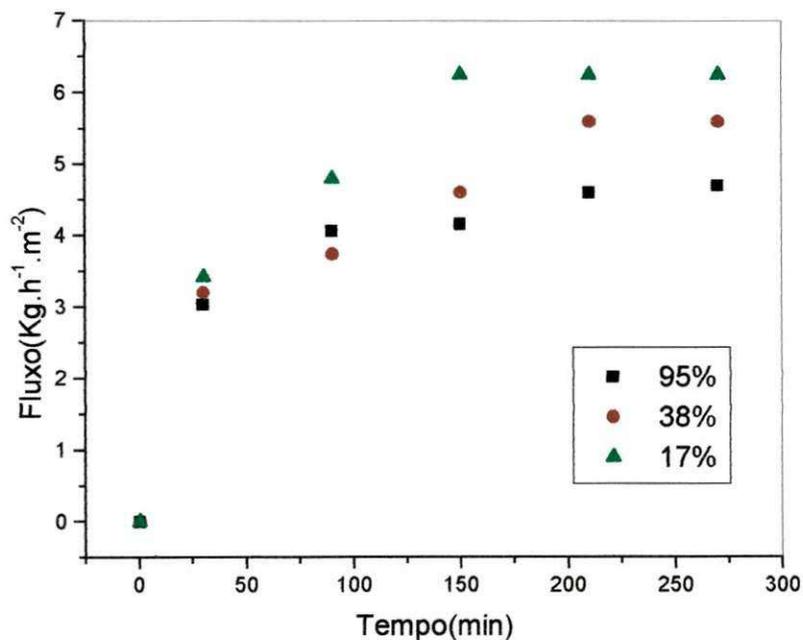


Figura 23 – Fluxo permeado de várias concentrações de isopropanol versus tempo usando membrana de zircônia modificada pelo PMMA.

4.15 SELETIVIDADE NA MEMBRANA DE ZIRCÔNIA MODIFICADA PELO PMMA UTILIZANDO O ISOPROPANOL.

Com relação as concentrações da membrana de zircônia com deposição polimérica de PMMA, utilizando na alimentação o isopropanol com concentrações de 95%, 38% e 17% de isopropanol, verifica-se através das Tabelas 16, 17 e 18 que, para alimentação de 95% de isopropanol obtém-se no lado permeado concentração de aproximadamente 50% de isopropanol, para alimentação contendo 38% de isopropanol obtém-se no permeado aproximadamente 20% de isopropanol, e para 17% de isopropanol na alimentação obtém-se no permeado aproximadamente 5,0% de isopropanol.

Em relação as seletividades que também estão nas Tabelas 16, 17 e 18 verifica-se que para 95%, 38% e 17% de isopropanol, têm-se respectivamente as seletividades de aproximadamente 0,05; 0,46 e 0,25.

Com estes dados comprova-se que tanto para o etanol como para o isopropanol, a membrana de zircônia modificada pelo PMMA apresenta caráter hidrofílico, uma vez que as seletividades apresentadas nas Tabelas 16, 17 e 18 são muito baixas em relação ao isopropanol, sendo assim, a membrana de zircônia modificada pelo PMMA é seletiva ao componente água, pois a membrana consegue separar mais moléculas de água do que do isopropanol.

Tabela 16 – Resultados experimentais sistema 95% isopropanol, membrana de zircônia/PMMA. IR= 1,3754, T=25°C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	3,03	1,3649	45	0,043
90	4,06	1,3649	45	0,043
150	4,16	1,3669	52	0,057
210	4,60	1,3669	52	0,057
270	4,70	1,3685	56	0,066
330	4,70	1,3685	56	0,066

Tabela 17 – Resultados experimentais sistema isopropanol-água (38% isopropanol) , membrana de zircônia/PMMA, IR=1,3613, T=25°C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	3,20	1,3494	19	0,382
90	3,74	1,3500	20	0,407
150	4,60	1,3525	22	0,460
210	5,60	1,3525	22	0,460
270	5,60	1,3525	22	0,460

Tabela 18 – Resultados experimentais sistema isopropanol-água (17% isopropanol), membrana de zircônia/PMMA, IR= 1,3470, T= 25°C.

Tempo(min)	J (Kg.h. ⁻¹ .m ⁻²)	IR	C (%)	α
30	3,42	1,3348	3,8	0,192
90	4,79	1,3338	3,2	0,006
150	6,25	1,3344	3,4	0,171
210	6,25	1,3349	4,9	0,251
270	6,25	1,3349	4,9	0,251
330	6,25	1,3349	4,9	0,251

4.16 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

As análises de FTIR foram realizadas com o pó de alumina calcinada antes e depois da modificação química, e com o pó de zircônia, obtida pelo processo sol-gel, também, antes e após modificação, a fim de se verificar as alterações ocorridas na estrutura química da membrana após modificação, detectando a presença dos componentes do siloxano.

Nenhuma mudança significativa foi observada nos espectros de absorção utilizando o pó de alumina com e sem modificação química, isto pode ser analisado através da Figura 24. Curiosamente em trabalhos anteriores, observa-se através da Figura 25 que, a 1250 cm⁻¹ encontra-se um pico bastante acentuado que indica a presença de ligações do tipo Si-CH₃ , evidenciando que ocorreram

ligações covalentes entre o pó de alumina e o silicone (Lira, 1996), este comportamento ocorre de forma idêntica entre a membrana de alumina e o silicone, mostrando assim, a eficiência da modificação química realizada com a membrana.

As diferenças de comportamento entre os espectros da Figura 24 com os espectros da Figura 25 são provavelmente atribuídas pelo fato de que o pó de alumina apresentado na Figura 24 foi preparado pela técnica sol gel, enquanto que, o pó de alumina apresentado na Figura 25 foi calcinado perdendo, assim, suas hidroxilas, conseqüentemente não ocorre a reação entre o pó e o silicone. Vale salientar que, a membrana de alumina é composta de um suporte de alumina calcinada, uma camada intermediária, e uma camada fina ativa, com pequenos tamanhos de poro (~2nm), sendo as duas últimas obtidas pelo processo sol-gel. No caso, da camada ativa a consolidação é obtida a temperatura em torno de 500°C e nesta temperatura ainda se verifica através de análises de FTIR grupos OH em sua superfície. Para o suporte, a alumina utilizada é sinterizada a mais de 1300°C, significando que os grupos OH são removidos da superfície e conseqüentemente não se obtém a reação das moléculas do PDMS com o suporte da membrana. Estes resultados são evidenciados na Figura 24, onde não houve modificação do espectro obtido para o pó de alumina calcinada quando comparado com o pó da alumina calcinada e submetida a reação com o PDMS.

Observando os espectros da Figura 26 em que foi utilizado o pó de zircônia, obtido pelo processo sol-gel, verifica-se que a 1000 cm⁻¹ localiza-se um pico característico de ligações do tipo Si-CH₃, este comportamento demonstra a eficiência da modificação realizada com a membrana de zircônia através do polidimetilsiloxano.

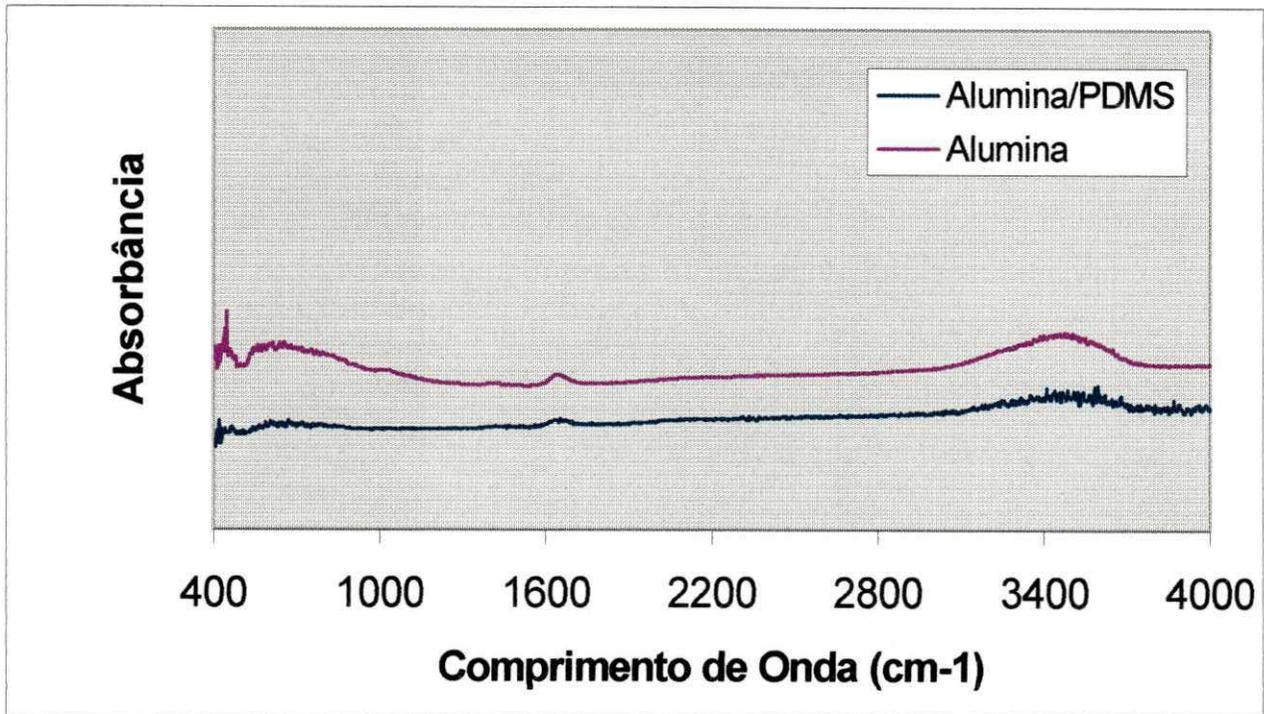


Figura 24 – Espectros de absorção no infravermelho do pó de alumina calcinada com e sem modificação química através do PDMS.

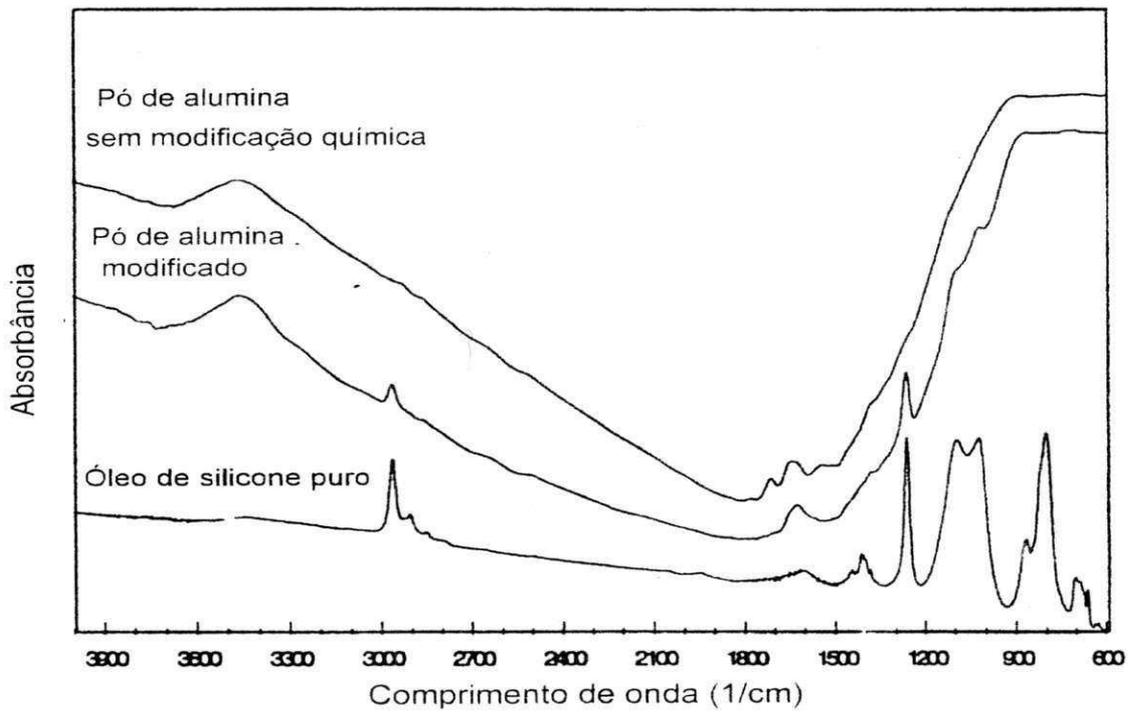


Figura 25 - Espectros de absorção no Infravermelho do pó de alumina obtida pelo processo sol gel com e sem modificação química através do PDMS (Lira, 1996).

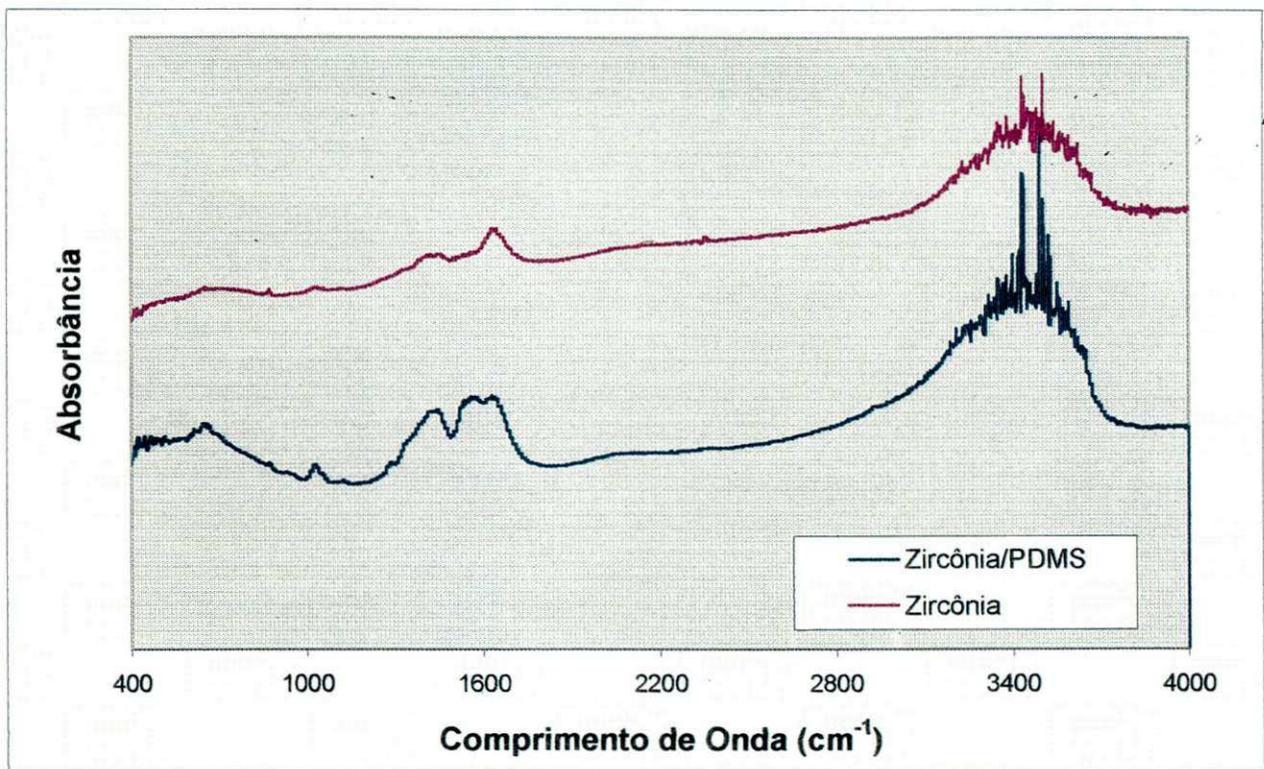


Figura 26 – Espectros de absorção no infravermelho do pó de zircônia obtida pelo processo sol-gel com e sem modificação química através do PDMS.

4.17 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com os resultados encontrados da seletividade para a membrana de zircônia, foi necessária a análise de microscopia eletrônica, uma vez que, estes resultados apresentaram anomalias, onde a membrana de zircônia apresentou comportamento totalmente diferente ao da membrana de alumina, ou seja, a membrana depois de modificada apresentou, não só seletividade, como também permeabilidades com valores aleatórios e bastante diversos. Daí a necessidade de analisar através da microscopia eletrônica, a estrutura da membrana de zircônia.

Com as imagens obtidas pela microscopia, como são apresentadas nas Figuras 27 e 28, foi possível compreender o porque da não seletividade apresentada para a membrana de zircônia modificada através do PDMS. Observando-se a Figura 27 verifica-se uma fissura distribuída através da superfície da membrana, isto significa que a membrana apresenta defeitos de fabricação em sua estrutura, daí o porque da não eficácia na modificação química. A Figura 28 mostra a mesma imagem da fissura vista na Figura 27, só que de forma ampliada.

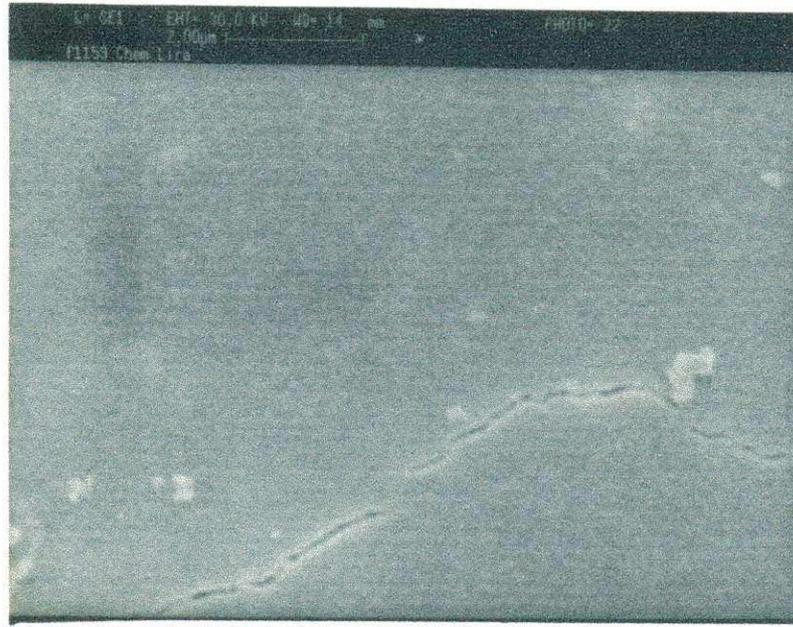


Figura 27 - Micrografia obtida da superfície da camada ativa da membrana de zircônia.

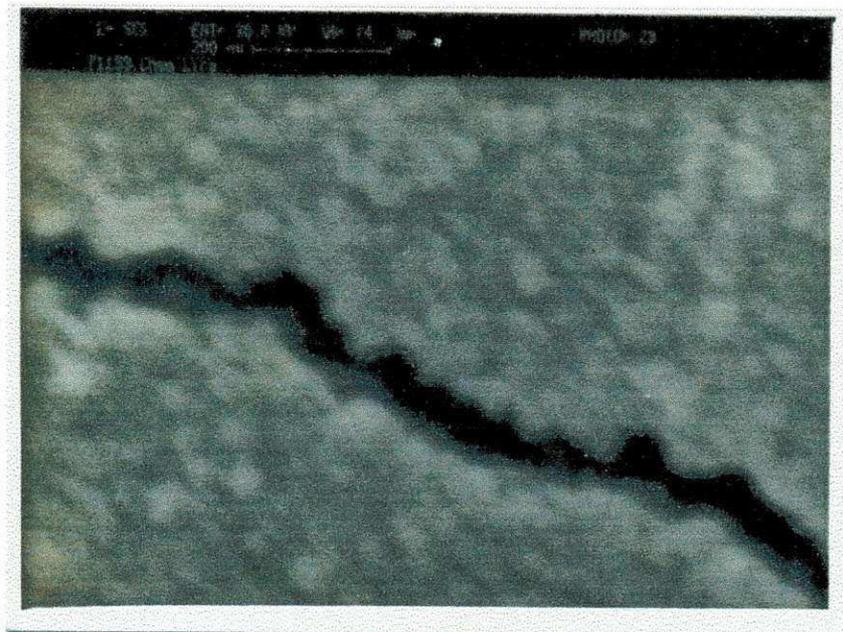


Figura 28 – Microscopia ampliada, obtida da superfície da camada ativa da membrana de zircônia.

CAPÍTULO V

5.0 CONCLUSÃO

Os estudos realizados no presente trabalho, relativos a modificação e deposição química nas membranas de alumina e zircônia para uso em pervaporação, levaram as seguintes conclusões:

- 1) A modificação química realizada com a membrana de alumina através do PDMS ocorreu com êxito, sendo esta modificação obtida através da reação entre a superfície interna da membrana e o polímero, e comprovada através de análise de FTIR.
- 2) A membrana de alumina modificada com o PDMS apresentou boa seletividade para misturas de água-etanol e água-isopropanol, sendo que nestes casos a membrana modificada apresentou maior permeabilidade para a água em relação aos álcoois.
- 3) A membrana de alumina modificada com o PDMS apresentou maior seletividade para maiores concentrações de álcoois na alimentação.
- 4) A modificação química realizada na membrana de zircônia através do PDMS, também ocorreu com êxito e foi confirmada através de análises de FTIR.
- 5) A membrana de zircônia modificada com o PDMS apresentou baixa seletividade para misturas de água-etanol e água-isopropanol. Isto ocorreu devido aos defeitos (microfissuras) encontrados na membrana de zircônia e comprovados através das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

- 6) A deposição do filme polimérico de PMMA na superfície da membrana de zircônia foi realizada com sucesso. Neste caso, verificou-se redução bastante significativa no fluxo permeado, não apenas dos solventes puros como para as misturas (água-álcoois).
- 7) A membrana de zircônia modificada pelo PMMA apresentou boa seletividade para misturas de água-etanol e água-isopropanol, principalmente para altas concentrações de álcoois na alimentação.
- 8) As membranas de alumina e zircônia depois de modificadas com o PDMS, bem como, a membrana de zircônia com deposição polimérica de PMMA apresentaram características hidrofílicas.
- 9) Os resultados obtidos para permeabilidade e seletividade da membrana de alumina modificada através do PDMS são consistentes com a hipótese de que a membrana tratada não apresenta poros abertos. De maneira análoga, os resultados obtidos para a membrana de zircônia com deposição do PMMA sugere a formação de um filme denso depositado na superfície da membrana.
- 10) As membranas de alumina e zircônia (sem defeitos) depois de modificadas através do PDMS, apresentam grande potencial de aplicação em pervaporação, principalmente na separação de misturas água-etanol e água-isopropanol.

CAPÍTULO VI

6.0 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho realizado, sugere-se as seguintes etapas:

- Realizar modificações com polímeros dissolvidos, a fim de se verificar a influência do tempo de deposição na espessura do filme depositado.
- Realizar modificações químicas com diferentes viscosidades do polidimetilsiloxano;
- Realizar modificações químicas com outros tipos de polímeros, tais como; PVA, Polimida, Poliacetato de celulose e outros.
- Observar a influência da temperatura de alimentação e da célula metálica sobre o sistema experimental.
- Fazer um estudo sobre outros álcoois, como o butanol, iso-butanol, terc-butanol, etc.
- Fazer um estudo do sistema binário etanol-isopropanol.

CAPÍTULO VII

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aptel, P., Challard, N., Cuny, J. and Néel, J., **Application of the pervaporative process to separate azeotropic mixtures**, Journal of Membrane Science 1, 271, (1976).
- Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L. Strathmann, H., **Membrane Separation Systems**, by the Department of Energy Separation Systems Research Needs Assessment Group, Vol.I, 1990.
- Bhave, R.R., **Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications**, Reinhold, New York, 1991.
- Boddeker, K. W., **Commentary: tracing membrane science**, Journal of Membrane Science, 100, 65 (1995).
- Brandt, D.C., Leitner, G.F & Leitner, W.E., **Reverse Osmosis States of The Art**, In Zahid Amjad (ed.), Reverse Osmosis – membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications, Van Nostrand – Reinhold, New York, 1993.
- Brydson, J. A ., **Plastics Materials**- 4th ed., British Library Cataloguing in Publication Data, 1982.
- Burggraaf, A .J. & Keizer, K., **Synthesis of Inorganic Membranes**, in R. Bhave (ed.), Inorganic membranes, Van Nostrand, New York, Chap. 2, 1991.

Chamberlain, R., Borges C. P., Habert, A. C. and Nobrega, R., **Fraction of Fusel Oil Coupling Pervaporation and Destillation**, 1995.

Christian, L., Lira, H.L. & Paterson, R., **Preparation and Properties of Surface Modified Ceramic Membranes**. Part III. Gas Permeation of 5nm Alumina Membranes Modified by trichloro-Octadecylsilane. *Journal of Membrane Science* 120(187-195), 1996.

Gillot, J., **The Developing Use of Inorganic Membranes: A Historical Perspective**, in R. Bhave (ed.) *Inorganic membranes*. Van Nostrand, New York. Chap.1., 1991.

Habert, A. C., Borges, C. P. & Nobrega, R. **Processos de Separação com Membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Química, 1997.

Hoffmann, W., **Rubber Technology Handbook**, Kappelerstr. 5, D-4000 Dusseldorf 13, West Germany, 1989.

Howell, J.A, Sanchez, V., Field, R.W., **Membrane in Bioprocessing: Theory and Applications**, Glasgow, 1993.

Hriesh, H.P., **Inorganic membranes for Separation and Reaction**. Elsevier, Netherlands, Chap.2., 1996.

Larbot, A., Julbe, A., Randon, J., Guizard, C & Cot, L., **Preparation and Characterization of Inorganic Membranes**, First International Conference on Inorganic Membrane Montpellier, France, 1989.

Lira, H. L., **Preparation and Properties of Ceramic and Surface Modified Ceramic Membranes**, Tese de Doutorado, Universidade de Glasgow, UK, 1996.

- Moscoso, L. B. F., Greus, A. R. & Miranda, M. I. A., **Estudios de Hinchado de Films de Silicona para Membranas de Pervaporación**, Anais de II CITEM, pp.276-283, Rio de Janeiro, 1994.
- Mulder, M., **Basic Principles of Membrane Technology**, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991.
- Nakagawa, T., **Gas Separation and Pervaporation**, in Membrane Science Technology, New York, 1997.
- Neel, J., **Fundamentals of Pervaporation for Etanol/Water Separation in The Membrane Alternative; Energy Implications for Industry**, J. A Howell. Ed., Elsevier Applied Science, London. P.59., 1992.
- Nobrega, R.; Habert, A. C.; Garcia, M. E. F., Esposito, R. J., **Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation through polyvinylalcohol membranes**, 3rd Intern. Conference on Pervaporation Process in the Chemical Industry. Ed. R. Bakish, Nancy, France, 326, 1988.
- Paiva, A. L. O., Garcia, M.E.F., Nobrega, R. & Habert, A. C., **Permeation of Alcohols Arough Poly (dimetilsiloxano) Membranes**, Anais do II CITEM, pp. 311-317, Rio De Janeiro, 1994.
- Paterson, R., **Present Applications and Future Prospects for Ceramic Membrane Technology**, Colloid and Membrane Research Group, Department of Chemistry university of Glasgow G12 8QQ, Scotland, U.K., 1995.
- Pereira, C.C., Borges, C. P & Habert, A. C., **Development of Composite membranes for Removal Trace organics from Water by Pervaporation Process**, Anais do II CITEM, pp. 292-301, Rio de Janeiro, 1994.

Pessoa L., **Membranas de poliuretano para o fracionamento de misturas de etanol-água por pervaporação**, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1983.

Pires, L. A., **O comportamento de membranas de EVA na separação de misturas etanol-água por pervaporação**. Tese de Mestrado. COPPE/UFRJ, 1993.

Rapin, J. L., **The Betheniville Pervaporation Unit The First Large Scale Productive Plant for The Dehydration of Etanol**, In Proceedings of Third International Conference on Pervaporation Process in The Chemical Industry, R. Bakish, Ed., Englewood, New jersey, 1992.

Rautenbach, R., Klatt, S. & Vier, J., **State of The Art of Pervaporation: 10 Years of Industrial**, in Proceedings of Sixth International Conference on Pervaporation Process in The Chemical Industry, New Jersey, 1992.

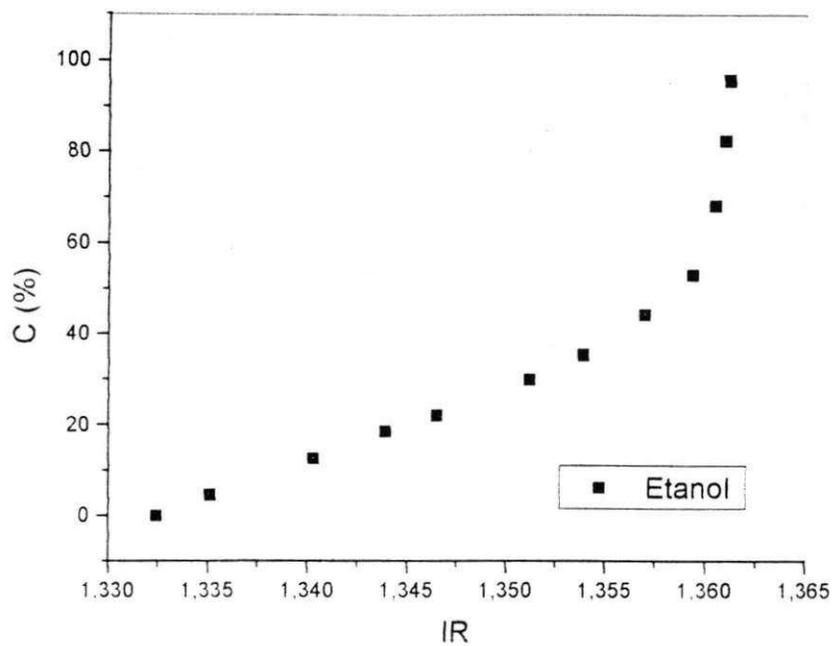
Rautenback, M., Franke and Klatt. S. T., **Dehidratation of organic mixtures by pervaporation**, Experimental and theoretical studies on ternary and multicomponent systems. Journal of Membrane Science, 61, 31-48 (1991).

Soria, R., **Overview on Industrial Membranes**, Catalysis Today, 25 (285-290), 1995.

Tusel, G. F., Ballweg, A., **Method and apparatus for dehydration mixtures of organic liquids and water**, U.SPAT. Nro 4.405.409; Sept 20, 1983.

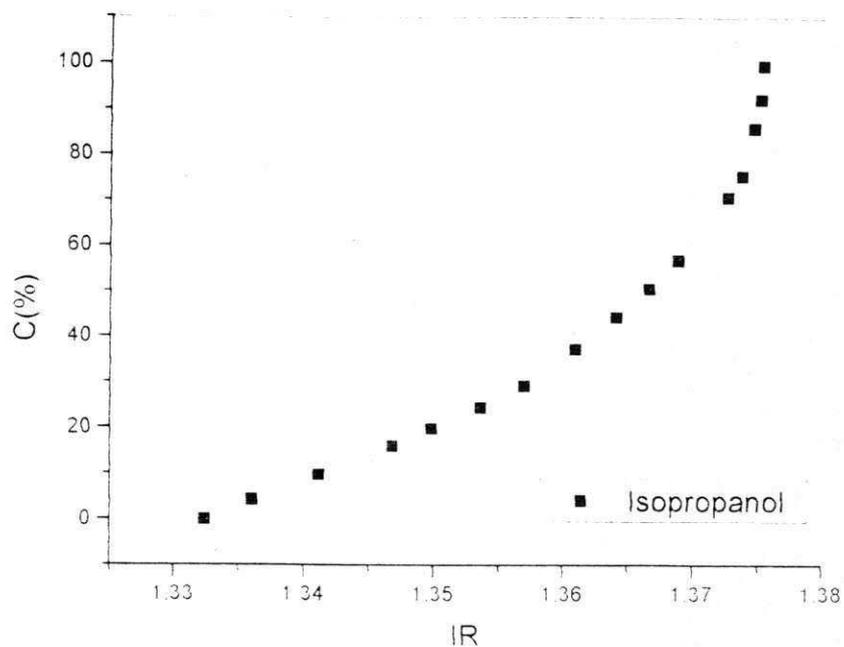
Van Vlack, L. H., **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, Editora Campus Ltda, pp. 299-343, Rio de Janeiro, 1994.

ANEXO A
Curvas de calibração



Curva de Calibração para Etanol (Índice de refração versus concentração)

IR	C(%)
1,3324	0
1,3351	4,57
1,3403	12,6
1,3439	18,6
1,3465	22,12
1,3512	29,95
1,3539	35,4
1,357	44,19
1,3594	52,9
1,3605	68
1,361	82,2
1,3612	95,5



Curva de calibração para o Isopropanol (Índice de refração versus concentração)

IR	C(%)
1.3324	0
1.336	4,29
1.3411	9,81
1.3468	16,09
1.3498	19,93
1.3536	24,49
1.357	29,28
1.361	37,36
1.3642	44,26
1.3667	50,63
1.3689	56,86
1.3727	70,61
1.3738	75,27
1.3747	85,8
1.3752	92,14
1.3754	99,5