



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**DETERMINAÇÃO DO CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA DE
UM MODELO RIGOROSO DE PERVAPORAÇÃO**

CAMILA BARATA CAVALCANTI

Campina Grande – PB, setembro de 2020.

**DETERMINAÇÃO DO CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA DE UM
MODELO RIGOROSO DE PERVAPORAÇÃO**

CAMILA BARATA CAVALCANTI

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em Engenharia
Química.

Orientadora: Profa. Karoline Dantas Brito

Campina Grande – PB, setembro de 2020.

C376d

Cavalcanti, Camila Barata.

Determinação do consumo específico de energia de um modelo rigoroso de pervaporação / Camila Barata Cavalcanti. - Campina Grande, 2020.

119 f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito.

Referências.

1. Pervaporação. 2. Etanol/Água. 3. Modelagem e Simulação. 4. Aspen Custom Modeler™. 5. Aspen Plus™. I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.

CDU 661.722(043)

**DETERMINAÇÃO DO CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA DE UM
MODELO RIGOROSO DE PERVAPORAÇÃO**

CAMILA BARATA CAVALCANTI

Dissertação apresentada em 18/09/2020

Banca Examinadora:



Prof^ª. Karoline Dantas Brito (Orientadora)

**Wagner
Brandão Ramos**

Assinado de forma digital
por Wagner Brandão Ramos
Dados: 2020.09.28 17:29:53
-03'00'

Prof. Wagner Brandão Ramos (Examinador 1)

ROMILDO PEREIRA
BRITO:41912675404

Digitally signed by ROMILDO
PEREIRA BRITO:41912675404
Date: 2020.09.28 19:21:22
-03'00'

Prof. Romildo Pereira Brito (Examinador 2)

**SHIRLENE KELLY SANTOS
CARMO:05656671496**

Assinado de forma digital por SHIRLENE KELLY
SANTOS CARMO:05656671496
DN: cn=SHIRLENE KELLY SANTOS
CARMO:05656671496, ou=UFERSA - Universidade
Federal Rural do Semi-Arido, o=ICPEdu, c=BR
Dados: 2020.09.28 16:41:20 -03'00'

Prof^ª. Shirlene Kelly Santos Carmo (Examinador 3)

Campina Grande – PB, setembro de 2020.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã, Jairo Coelho,
Maria Auxiliadora Barata e Carina Barata.
Minha fonte eterna de força e admiração.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jairo Coelho e Maria Auxiliadora Barata, que são os meus maiores exemplos de dedicação e persistência. Por sempre me apoiarem nas decisões profissionais. Pelo amor e cuidado incondicional. Por toda confiança, compreensão, conselhos, motivação e orações nos momentos difíceis. E principalmente por terem me ensinado desde criança que a educação sempre deveria estar em primeiro lugar durante minha vida.

À minha irmã, Carina Barata, por todos os ensinamentos, conselhos e zelo. Minha base psicológica, a quem recorro nos momentos de crise. Sempre me ajudando a seguir em um caminho mais assertivo.

À professora Karoline Brito, por toda orientação e acolhimento. Toda minha admiração e agradecimentos pelos ensinamentos transmitidos. Principalmente por ter acreditado no meu potencial e por continuar apostando.

Aos meus amigos do LARCA, por todo apoio e companheirismos durante esta jornada.

A Augusto, por todo apoio, paciência, compreensão, motivação, conselhos e dedicação durante este período.

Ao corpo docente de Engenharia Química da UFCG, por serem os responsáveis em passar os principais fundamentos desta carreira desde minha graduação.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba, Fapesq/PB, pelo financiamento da pesquisa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta etapa, o meu muito obrigada.

*“Neste mundo vocês terão aflições, mas
tenham coragem: eu venci o mundo.”*

(Jo 16, 33)

CAVALCANTI, CAMILA BARATA. **Determinação do consumo específico de energia de um modelo rigoroso de pervaporação.** 2020. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2020.

RESUMO

Misturas azeotrópicas são matérias-primas para importantes produtos da indústria química. Devido à dificuldade de separação destas soluções processos de destilação extrativa e azeotrópica são os mais utilizados atualmente e requerem elevada demanda energética ou o uso de substâncias tóxicas. Neste cenário, a pervaporação mostra-se como uma solução ecologicamente correta. Baseada na separação via membranas, a operação em temperaturas brandas proporciona um baixo gasto de energia, o que a torna atrativa economicamente. Contudo, a pervaporação ainda não é um processo disseminado na indústria. Uma das justificativas é a complexidade na quantificação de variáveis relativas à membrana nas mais diversas condições. Este fator resulta na ausência de modelos genéricos nos softwares de simulação. Desta forma, este trabalho visa a modelagem fenomenológica rigorosa de um processo de pervaporação utilizando uma membrana de poli(éter imida) destinada à desidratação do etanol. O modelo foi desenvolvido na plataforma Aspen Custom Modeler™. Duas abordagens foram implementadas e comparadas: a PERKAT, que considera as propriedades da membrana como constantes; e a PERVAP, que quantifica o coeficiente de difusão. Os resultados foram confrontados com dados experimentais e o modelo PERVAP apresentou melhor desempenho. As principais variáveis do processo foram avaliadas. Foi possível constatar a capacidade de separação do módulo de pervaporação em romper as barreiras do azeótropo, alcançando um produto com elevado nível de pureza em etanol, e recuperação de até 99.8%. Adicionalmente, o modelo genérico PERVAP foi exportado ao Aspen Plus™ e uma unidade de pervaporação em cascata foi simulada. O consumo específico de energia foi calculado e comparado ao de processos tradicionais de separação. Uma redução de 70% foi obtida comparada a destilação mais econômica.

Palavras-Chaves: Pervaporação; Etanol/água; Modelagem e simulação; Aspen Custom Modeler™; Aspen Plus™.

CAVALCANTI, CAMILA BARATA. **Determination of the specific energy consumption of a strict pervaporation model.** 2020. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2020.

ABSTRACT

Azeotropic mixtures are raw materials for important products in the chemical industry. Due to the difficulty in separating these solutions, extractive and azeotropic distillation processes are the most used today and require high energy demand or the use of toxic substances. In this scenario, pervaporation proves to be an ecologically correct solution. Based on separation via membranes, operation at mild temperatures provides low energy expenditure, which makes it attractive economically. However, pervaporation is not yet a widespread process in the industry. One of the justifications is the complexity in the quantification of variables related to the membrane in the most diverse conditions. This factor results in the absence of generic models in the simulation software. In this way, this work aims at the rigorous phenomenological modeling of a pervaporation process using a poly(ether imide) membrane intended for the dehydration of ethanol. The model was developed on the Aspen Custom Modeler™ platform. Two approaches were implemented and compared: PERKAT, which considers the properties of the membrane as constant; and PERVAP, which quantifies the diffusion coefficient. The results were compared with experimental data and the PERVAP model performed better. The main variables of the process were evaluated. It was possible to verify the capacity of separation of the pervaporation module in breaking the barriers of the azeotrope, reaching a product with a high level of purity in ethanol, and recovery of up to 99.8%. In addition, the generic PERVAP model was exported to Aspen Plus™ and a cascade pervaporation unit was simulated. The specific energy consumption was calculated and compared to that of traditional separation processes. A 70% reduction was obtained compared to the most economical distillation.

Keywords: Pervaporation; Ethanol/water; Modelling e simulation; Aspen Custom Modeler™; Aspen Plus™.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição do número de pesquisas ao longo do tempo relacionadas a pervaporação, pervaporação & membranas e pervaporação & modelagem como palavras-chave.....	17
Figura 2. Diagrama x-y para o azeótropo etanol/água.....	21
Figura 3. Ilustração de um módulo de pervaporação simplificado.....	25
Figura 4. Variação da temperatura no módulo de pervaporação.....	34
Figura 5. Esquema de transferência de massa durante PV.....	36
Figura 6. Esquema da conexão entre o Aspen Properties™ e ACM.....	40
Figura 7. Model Assistant na adição de novas variáveis ao modelo.....	41
Figura 8. Módulo de pervaporação criado em Aspen Custom Modeler™.....	42
Figura 9. Fluxograma do modelo PERKAT em Aspen Custom Modeler™.....	44
Figura 10. Fluxograma do modelo PERVAP em Aspen Custom Modeler™.....	45
Figura 11. Fluxograma simplificado de uma unidade de pervaporação.....	47
Figura 12. Processo de pervaporação em cascata.....	49
Figura 13. Fluxograma para a determinação da área de cada módulo de PV em cascata.	50
Figura 14. Disponibilização do modelo exportado no Aspen Plus™.....	51
Figura 15. Modelo final gerado na plataforma Aspen Custom Modeler™.....	55
Figura 16. Variação do fluxo de permeado em função da composição de etanol na alimentação.....	57
Figura 17. Efeito da composição de alimentação na seletividade ($\alpha_{H2O/EtOH}$) da membrana PEI.....	58
Figura 18. Influência da pressão sob o fluxo no lado do permeado.....	59
Figura 19. Influência do fluxo de alimentação na pureza de etanol na corrente de Retentado.....	60
Figura 20. Recuperação de etanol em função do fluxo total e composição de alimentação.	61
Figura 21. Unidade de pervaporação completa no Aspen Plus™.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de volume-livre para etanol e água.....	46
Tabela 2. Parâmetros de volume-livre para o polímero.....	46
Tabela 3. Especificações da corrente de alimentação.....	52
Tabela 4. Parâmetros de caracterização da membrana.	56
Tabela 5. Principais resultados das correntes da unidade de pervaporação.	63
Tabela 6. Comparação do consumo específico de energia.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Letras/Símbolos

C	Concentração molar
D	Coefficiente de difusão
D^m	Coefficiente de difusão da membrana
D_0	Fator pré-exponencial
E	Energia crítica
F	Vazão mássica
J	Fluxo molar
$\frac{K_{11}}{\gamma}$ e $\frac{K_{21}}{\gamma}$	Parâmetros do volume livre para o solvente
K_{12} e K_{22}	parâmetros do volume livre para o polímero
l	Espessura da membrana
P	Pressão
p^{sat}	Pressão de vapor do componente puro
Q	Quantidade de calor do sistema
R	Constante dos gases ideais
RC	Recuperação de etanol
SEC	Consumo específico de energia
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
v	Volume molar
\hat{V}^*	volume específico crítico livre
x	Fração molar do líquido
x^M	Fração mássica
y	Fração molar do vapor
z	Comprimento da membrana

Letras gregas

α	Seletividade
γ	Coefficiente de atividade do componente puro
$\bar{\gamma}^m$	Coefficiente de atividade da membrana
Δ	Variação
μ	Potencial químico
ξ	Razão entre o volume molar da unidade de salto do solvente e do polímero
ϕ_1	Fração de volume do solvente
χ	Parâmetro de interação binária solvente/polímero
ω	Fração mássica solvente/polímero

Inscritos superiores e inferiores

0	Substância pura
F	Corrente de alimentação
P	Corrente de permeado
R	Corrente de retentado
i	Etanol
j	Água
m	Superfície da membrana

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
INTRODUÇÃO	15
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	16
1.2. OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	18
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	19
CAPÍTULO 2	20
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. MISTURAS AZEOTRÓPICAS	21
2.2. SEPARAÇÃO DO ETANOL ANIDRO	22
2.3. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DA PERVAPORAÇÃO	23
2.4. O PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO	24
2.5. MEMBRANAS NA PERVAPORAÇÃO	26
2.6. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS	28
2.6.1. SOFTWARE ASPEN CUSTOM MODELER™	28
2.7. TRABALHOS MAIS RELEVANTES NA LITERATURA	30
CAPÍTULO 3	32
MODELAGEM E SIMULAÇÃO	32
3.1 INTRODUÇÃO	33
3.2 HIPÓTESES	33
3.3 ESTUDO DE CASO	34
3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO	34
3.4.1 BALANÇO DE MASSA	34
3.4.2 BALANÇO DE ENERGIA	35
3.4.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA ATRAVÉS DA MEMBRANA	35
3.4.3.1 MODELO PERKAT	36
3.4.3.2 MODELO PERVAP	38
3.5 MODELO EM ASPEN CUSTOM MODELER™	39
3.5.1 LINK ASPEN PROPERTIES™ E ASPEN CUSTOM MODELER™	39
3.5.2 MODELAGEM EM ASPEN CUSTOM MODELER™	40
3.5.3 EXPORTAR MODELO AO ASPEN PLUS™	43
3.5.4 FLUXOGRAMA DOS MODELOS IMPLEMENTADOS NO ASPEN CUSTOM MODELER™	44
3.6 PARÂMETROS DO MODELO	45
3.7 SOLUÇÃO NUMÉRICA E OTIMIZAÇÃO	46

3.8 UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO EM CASCATA	47
3.9 SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS™	51
3.10 CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA	52
<u>CAPÍTULO 4</u>	<u>54</u>
RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1. INTRODUÇÃO	55
4.2. MODELO EM ASPEN CUSTOM MODELER™	55
4.3. VALIDAÇÃO DO MODELO	56
4.4. SELETIVIDADE	57
4.5. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NO LADO DO PERMEADO	58
4.6. INFLUÊNCIA DO FLUXO DE ALIMENTAÇÃO / FRAÇÃO DE ETANOL RECUPERADO	59
4.7. MODELO PERVAP NO ASPEN PLUS™	61
4.8. CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA	64
4.9. LIMITAÇÕES DO MODELO	65
<u>CAPÍTULO 5</u>	<u>67</u>
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	67
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>70</u>
<u>APÊNDICE 1</u>	<u>77</u>
MODELO PERKAT	77
<u>APÊNDICE 2</u>	<u>81</u>
MODELO PERVAP GENÉRICO	81
<u>APÊNDICE 3</u>	<u>87</u>
ARTIGO	87

Capítulo 1

Introdução

1.1.Contextualização

Misturas azeotrópicas ocorrem em importantes processos da indústria química. O azeótropo é formado em misturas constituídas por espécies que apresentam volatilidade relativa próxima da unidade. Para esses tipos de sistemas químicos a destilação convencional é incapaz de alcançar determinados níveis de pureza.

A mistura etanol/água forma um azeótropo binário em 95,6% em massa de etanol. Atualmente, os processos mais desenvolvidos para separar esta mistura são as destilações extrativa e azeotrópica. No entanto, ambas requerem elevado consumo de energia e a destilação azeotrópica utiliza solventes com alto nível de toxicidade. Neste sentido, a pervaporação surge como uma tecnologia que visa superar estas desvantagens.

O processo de pervaporação (PV) é uma operação de separação que consiste na vaporização parcial de uma mistura líquida através de uma membrana (Smitha et al., 2004). A PV tem como força motriz o gradiente do potencial químico (Tsuru e Wang, 2013).

A pervaporação tem como principal vantagem o fato de que opera a temperaturas brandas e demanda apenas a reposição do calor latente perdido na mudança de fase da corrente permeada.

A PV tem sido utilizada na separação de misturas azeotrópicas, principalmente no segmento de desidratação de solventes orgânicos, remoção de componentes orgânicos diluídos e separação de misturas orgânico-orgânico (Shao e Huang, 2007).

Kober (1917) foi o primeiro cientista a empregar o termo “pervaporação”. Durante décadas, essa tecnologia foi considerada apenas como uma técnica de laboratório devido à baixa seletividade, baixo fluxo de permeado e elevado custo. O advento das membranas assimétricas estimulou o desenvolvimento de novas pesquisas na área. Essas membranas foram desenvolvidas por Loeb e Sourirajan (1963) e foram capazes de obter um fluxo de produto promissor. Só em 1983 foi construída a primeira unidade em escala piloto, instalada pela GFT Membrane Systems. A primeira planta em escala industrial projetada pela GFT, foi instalada por volta de 1988 em Bethéniville, na França (Alvarez, 2005). A partir de então, ocorreu o início da ascensão no número de pesquisas relacionadas a PV.

O número de pesquisas relacionadas ao tema “*pervaporation*” entre 1975 e 2020, é apresentado na Figura 1. As informações foram extraídas do repositório de pesquisas científicas ScienceDirect (2020). Atualmente os estudos acerca da PV estão em fase de forte crescimento. No intuito de avaliar subtemas, as palavras-chave “*membrane*” e “*modelling*” foram associadas a “*pervaporation*”. A quantidade de publicações

relacionadas a membranas é consideravelmente superior ao de pesquisas que mencionam a modelagem.

Por um lado, justifica-se que muitos processos de PV para alcançar a viabilidade econômica ainda dependem do desenvolvimento de membranas mais específicas com elevado fluxo de permeado e seletividade. Por outro lado, Jonquières et al. (2013) afirmam que um dos desafios para o setor de PV corresponde a formulação de modelos de transferência de massa para sistemas complexos, que descrevam fenômenos de acoplamento, termodinâmica e difusão. Wang et al. (2013) enfatizam que por meio de tais modelos será possível a otimização de condições de operação, como temperatura, pressão alimentação/permeado.

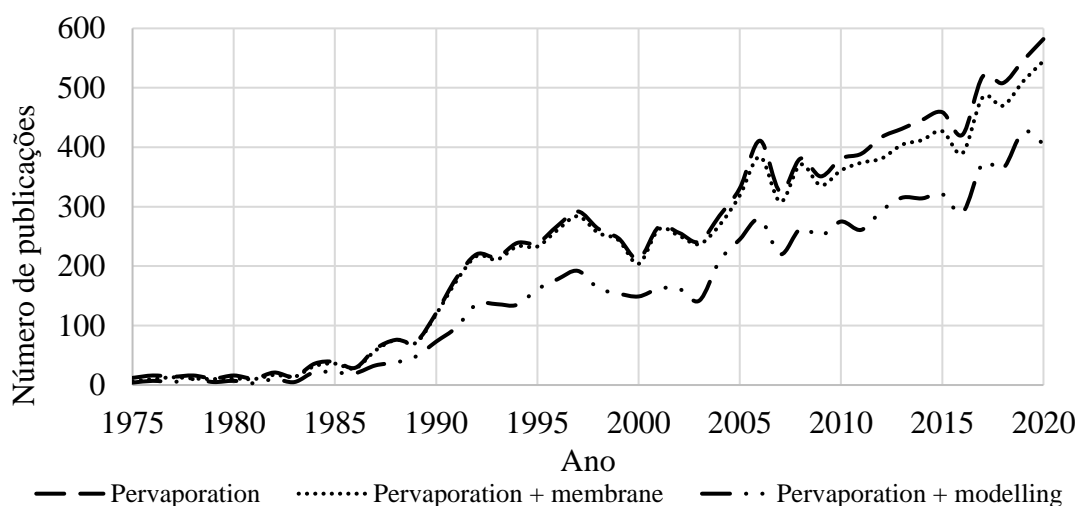


Figura 1. Distribuição do número de pesquisas ao longo do tempo relacionadas a pervaporação, pervaporação & membranas e pervaporação & modelagem como palavras-chave.

A escassez de modelos rigorosos para a PV é refletida nos softwares comerciais voltados à processos de engenharia química. A grande maioria não dispõe de uma biblioteca específica para um módulo de PV. O Aspen Plus™, por exemplo, utiliza modelos gerais como o SEP e o SEP2. Esses modelos combinam fluxos de alimentação e separam o fluxo resultante, de acordo com as especificações fornecidas pelo usuário. Além disso, esses modelos não incluem balanço de energia.

Recentemente, pesquisas voltadas a análise da viabilidade energética e econômica dos processos de PV também têm recebido foco nos últimos anos. Khazaei et al. (2018) e Babaie-Esfahany (2020) realizaram análise econômica e energética de processos.

Novita et al. (2018a) avaliaram sistemas híbridos de destilação extrativa e PV, aplicado a desidratação de álcoois. A melhor configuração obteve uma economia de até 41% em energia e de 25% no custo total.

Considerando que diversos trabalhos realizam avaliações energéticas utilizando modelos simplificados do módulo de PV, este trabalho visa implementar um modelo rigoroso para este processo, utilizando a ferramenta Aspen Custom Modeler™ (ACM). Esse modelo será, posteriormente, exportado para a biblioteca do Aspen Plus™. Por fim, o consumo específico de energia da PV será comparado ao consumo de tradicionais processos de destilação.

1.2.Objetivos e Organização da Dissertação

Na busca por processos mais eficientes energeticamente, menos poluidores e onerosos, a pervaporação tem ganhado destaque nas últimas décadas. Diante da atual demanda, principalmente na área de desidratação de etanol, diversos estudos têm abordado tal tema. Porém, devido à complexidade na caracterização dos diversos fenômenos que influenciam a permeação de determinado componente através da membrana, modelos matemáticos rigorosos para a PV são escassos. Esta escassez é refletida na maioria dos softwares comerciais de engenharia química, que não possuem modelos matemáticos para a simulação de processos de pervaporação.

Visando preencher esta lacuna, o presente trabalho tem como objetivo implementar um modelo rigoroso para a pervaporação, aplicado ao sistema etanol/água, no software Aspen Custom Modeler™ e posteriormente exportá-lo a biblioteca da plataforma Aspen Plus™. Além disso, será calculado o consumo específico de energia, com o intuito de comparar o potencial energético da pervaporação frente aos seus maiores concorrentes, os processos de destilação.

Assim, os seguintes objetivos específicos foram determinados:

- ✓ Implementar os modelos de transferência de massa PERKAT e PERVAP na plataforma Aspen Custom Modeler™;
- ✓ Confrontar os modelos PERKAT e PERVAP com dados experimentais e verificar o que apresentou maior acurácia;
- ✓ Realizar a análises de sensibilidade para verificar o comportamento das principais variáveis do modelo;

- ✓ Generalizar o código para o modelo de maior representatividade e exportá-lo a biblioteca do Aspen Plus™;
- ✓ Simular uma unidade de pervaporação em cascata no software Aspen Plus™;
- ✓ Calcular o consumo específico de energia e comparar o resultado a processos existentes na literatura.

1.3.Estrutura da dissertação

Neste trabalho, os desafios acerca da modelagem fenomenológica, implementação e simulação do processo de pervaporação são abordados conforme a estrutura descrita a seguir.

O Capítulo 2 abrange a revisão bibliográfica acerca dos temas mais relevantes para o entendimento da dissertação. A mistura de trabalho foi analisada, foi explicado como se deu o desenvolvimento histórico da pervaporação e seus principais conceitos, os fundamentos do software empregado e uma revisão dos trabalhos mais relevantes da literatura.

O Capítulo 3 engloba todo o detalhamento feito acerca da modelagem da transferência de massa através da membrana, a implementação do modelo no Aspen Custom Modeler™ e o procedimento de exportação do modelo para o Aspen Plus™.

O Capítulo 4 compreende a comparação e validação dos modelos estudados, as análises de sensibilidade para as principais variáveis do sistema de pervaporação, a simulação da unidade de pervaporação em cascata no Aspen Plus™ e a comparação do processo em termos de consumo específico de energia.

O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Misturas azeotrópicas

O azeótropo corresponde ao ponto de temperatura, pressão e composição, em que uma mistura submetida ao processo de destilação convencional, apresenta frações da fase líquida e vapor idênticas. Esta mistura pode ser de dois ou mais componentes voláteis.

Os fatores que favorecem a formação de um azeótropo são: 1) temperaturas de ebulição dos constituintes da mistura suficientemente próximas e 2) desvios da idealidade. Tais desvios indicam que o comportamento real do sistema foge do descrito pela Lei de Raoult. Um desvio positivo resulta na formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição (temperatura de ebulição do sistema menor do que a dos componentes puros que o constituem). Um desvio negativo resulta um azeótropo de máxima temperatura de ebulição (Figueirêdo, 2009).

A destilação extrativa e azeotrópica são os métodos mais utilizados para quebrar o azeótropo e permitir o enriquecimento do componente em uma das fases. Métodos menos usuais para separar azeótropos são: permeação a vapor, membranas micro porosas, extração líquido-líquido, osmose reversa, adsorção, destilação pressure-swing, reativa, etc (Sharma e Saini, 2020).

O sistema etanol/água forma um azeótropo homogêneo de mínima temperatura de ebulição. O diagrama de equilíbrio líquido-vapor para este sistema a 1 atm está apresentado na Figura 2.

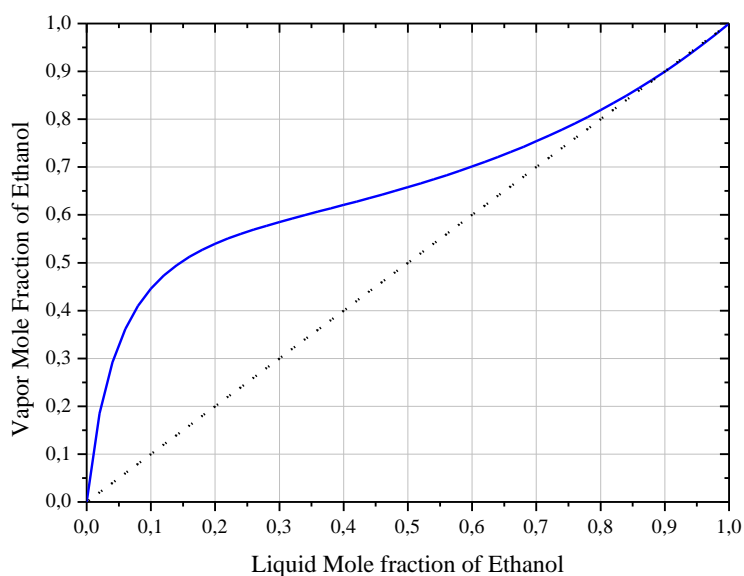


Figura 2. Diagrama x-y para o azeótropo etanol/água.

Este diagrama é obtido através do software Aspen Plus™, utilizando o modelo termodinâmico NRTL para determinar o coeficiente de atividade. O azeótropo é formado a 78,15°C e uma composição de 89,0% molar de etanol, o que equivale a 95,6% em massa.

2.2.Separação do etanol anidro

O etanol tem uma vasta aplicabilidade na indústria química na fabricação de tintas, vernizes, solventes, ésteres, éteres e como aditivo oxigenante à gasolina.

Atualmente, toda gasolina comum e premium vendida no Brasil deve conter 25% e 27%, respectivamente, de etanol combustível anidro (ANP, 2020). Para que o álcool seja considerado anidro, é necessário que a composição do álcool seja maior que 99,3% em massa ou 98,4% molar. Esta composição é superior ao ponto de azeotropia desta mistura. Neste caso, a destilação convencional é incapaz de alcançar o nível de separação desejado, sendo necessário a utilização de outras técnicas.

Atualmente, duas tecnologias são majoritárias na produção de álcool anidro no Brasil: a destilação extrativa, responsável por aproximadamente 25% da produção, e a destilação azeotrópica, com quase 70% (Cavalcanti, 2018).

A destilação azeotrópica faz uso de um agente de arraste. Neste caso, haverá a formação um azeótropo ternário de ponto de ebulição mínimo com uma segunda fase líquida (Junqueira, 2010). Neste processo, um baixo custo de investimento é requerido, porém, o emprego exclusivo de vapor de baixa pressão como fonte de aquecimento, acarreta um elevado consumo energético (Figueiredo, 2009). Além disso, a formação de duas fases líquidas dificulta o controle do processo. Por fim, os agentes de arraste utilizados geralmente são tóxicos, como benzeno, heptano e ciclohexano.

A destilação extrativa utiliza um terceiro componente (o solvente) com o ponto de ebulição superior ao da mistura, de forma a modificar os coeficientes de atividade e deslocar o ponto de azeotropia (Seader et al., 2011). Quando comparado à destilação azeotrópica, a extrativa é mais econômica em termos energéticos e consumo de água, e produz o dobro de álcool (Figueiredo, 2009). Tem como ponto negativo o elevado consumo de solvente, sendo o etileno glicol (não renovável) o mais utilizado.

Neste contexto, a pervaporação surge como alternativa a tais processos. De acordo com Alvarez (2005), a pervaporação é considerada umas das tecnologias de membrana mais promissoras, pois oferece soluções potenciais em uma gama de aplicações, desde a desidratação até a recuperação de compostos orgânicos de misturas aquosas. Além disso,

oferece redução de custos energéticos e de operação quando comparado aos dois processos anteriores (Fan et al., 2016).

O sistema químico investigado neste trabalho é a mistura etanol-água.

2.3.Desenvolvimento histórico da pervaporação

As primeiras membranas naturais para a separação de misturas etanol/água foram feitas de bexigas de porcos e datavam por volta do século 18 (Böddeker, 2018). Em 1917, o fenômeno de evaporação da água através de recheios coloides densos foi observado por Kober (1917) e denominado de pervaporação.

Devido à falta de aplicações, as pesquisas ligadas as indústrias acerca deste tema só surgiram a partir dos anos 1950, quando Binning estudou a pervaporação aplicada a separação de petróleo bruto em diferentes classes de hidrocarbonetos. Este estudo resultou em alguns experimentos em escala de bancada e patentes, como Binning e Stuckey (1960) e Binning et al. (1962). Entretanto, nenhum processo foi comercializado (Baker, 2012).

Esta técnica passou um período sendo considerada apenas uma ferramenta de laboratório devido ao baixo fluxo de permeação que as membranas poliméricas densas, as únicas empregadas naquela época, proporcionavam (Alvarez, 2005). No entanto, por volta de 1963, Loeb e Sourirajan (1963) aperfeiçoaram a técnica de preparo de membranas com morfologia assimétrica. Esta técnica foi denominada de inversão de fase por imersão-coagulação, que consiste em produzir membranas com uma fina camada densa seletiva e outra camada macroporosa como suporte (Ramos, 2012). Este avanço proporcionou um aumento considerável na permeação e seletividade da membrana.

A partir de então, as pesquisas sobre o processo foram retomadas, com destaque para a equipe de Eli Perry da Monsanto (Baker, 2012). Uma variedade de aplicações foi desenvolvida para a pervaporação, que geraram mais de doze patentes para a empresa entre o período de 1973 e 1980, como Strazik e Perry (1972) e Chiang e Perry (1976). Entretanto, até este momento, não havia a implementação de processos comerciais.

As pesquisas só tiveram um grande impulso quando a fabricação de membranas livres de defeitos alcançaram a escala industrial e com relevantes tempos de vida (Schiffmann, 2014). A GFT Membrane Systems (atual DeltaMem AG) foi pioneira neste ramo. Responsável por instalar a primeira planta em escala piloto em 1982, no Brasil (Brüschke, 1983). Esta planta visava a desidratação do etanol por meio de uma membrana hidrofílica à base de poli(álcool vinílico) suportado em filme microporoso de

poli(acrilonitrila), com capacidade produtiva de 1300 litros por dia de etanol a 99,2% molar. A primeira planta em escala industrial projetada pela GFT, foi instalada por volta de 1988 pela companhia Le Carbone Lorraine, em Bethéniville na França, com uma produção de até 5000 kg/h de etanol anidro (Alvarez, 2005).

O número de plantas de pervaporação cresceu ao longo dos anos, com as mais diversas aplicações. De 1984 a 1996, 63 plantas industriais foram construídas, em sua maioria para a desidratação de compostos orgânicos, como etanol, acetonitrilas, isopropanol e butanol (Smitha et al., 2004). Entre 1982 e 2004 foram mais de 100 plantas de pervaporação construídas para processos de destilação azeotrópica e outras 110 vendidas pela Sulzer Chemtech até o ano 2000 (Kujawski, 2000). Desde 2016, o negócio referente a tecnologia de membranas da Sulzer Chemtech (a Sulzer's Membrane Technology) pertence a DeltaMem AG. De acordo com seu site (DeltaMem AG, 2020), a empresa concluiu mais de 150 projetos. Segundo Jonquières et al. (2013), existem mais de 250 plantas em operação ao redor do mundo, o que demonstra a crescente demanda por este tipo de processo.

2.4.O processo de pervaporação

O processo de pervaporação (PV) é uma operação de separação que consiste na vaporização parcial de uma mistura líquida através de uma membrana (Smitha et al., 2004). É usado principalmente para separar misturas com características termodinâmicas peculiares, como as misturas que apresentam formação de azeótropo ou ponto pinch (Servel et al., 2014).

A membrana consiste em uma barreira física que separa as correntes de alimentação e retentado (fase líquida) da de permeado (fase vapor).

A força motriz que rege a transferência de massa na PV é o gradiente de potencial químico, que é resultado da diferença de concentração entre os lados opostos da membrana (Tsuru e Wang, 2013). Neste caso, a formação do azeótropo não impõe limitações na separação da mistura.

A ilustração de um módulo de PV simplificado é apresentado na Figura 3. A alimentação corresponde a uma solução líquida, a baixa temperatura e pressão atmosférica. O permeado é constituído pela fração de fluido que conseguiu permear e, conseqüentemente, vaporizou. Este vapor é imediatamente removido do módulo, através de um vácuo ou gás de arraste. O permeado é rico no componente que apresenta maior grau de difusividade na membrana. O retentado consiste na corrente de alimentação

concentrada nos compostos de menor afinidade com a membrana. A temperatura do retentado é menor que a temperatura de alimentação. Essa diminuição ocorre por causa da evaporação do permeado, que perde calor latente. Por este motivo, o tamanho do módulo de PV é limitado pela redução da temperatura.

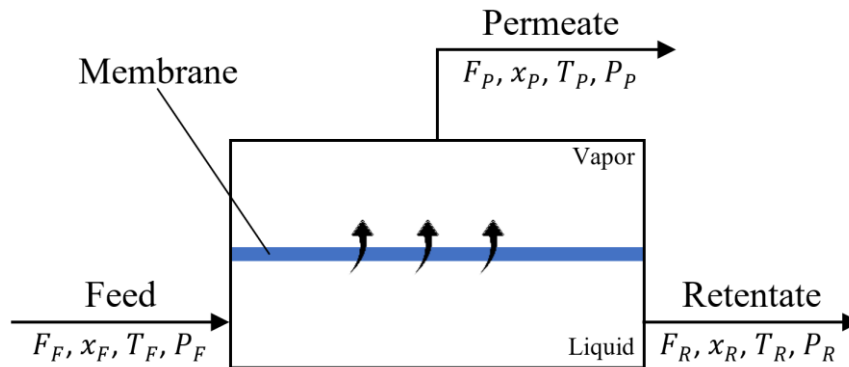


Figura 3. Ilustração de um módulo de pervaporação simplificado.

A principal vantagem do processo de PV está no fato de que as membranas operam a temperaturas brandas e demandam apenas a reposição do calor latente perdido na mudança de fase. Em contrapartida, tem como limitação o trade-off entre capacidade produtiva e custo de instalação.

Afim de alcançar viabilidade econômica, a ponto de ser competitiva com os processos de destilação, a PV é preferencialmente aplicada a sistemas em que o soluto possua composição inferior a 10% e membranas com alta seletividade sejam empregadas (Shao e Huang, 2007).

A PV é umas das tecnologias de membrana mais versáteis, uma vez que oferece soluções para uma gama de processos (Pulyalina et al., 2016). Os três maiores segmentos são: a desidratação de solventes orgânicos, a remoção de componentes orgânicos diluídos e a separação de misturas orgânico-orgânico (Shao e Huang, 2007).

A desidratação de componentes orgânicos é o setor de maior importância para a indústria de PV. Com destaque para a desidratação de álcoois, demandada principalmente por indústrias químicas, médicas e biofarmacêuticas (Wang et al., 2013). Além disso, a desidratação de isopropanol, glicóis, acetona e cloreto de metileno também têm recebido grande atenção no desenvolvimento de tecnologias. É um dos empregos da PV mais maduros e bem fundamentados da PV, ao longo de pelo menos 40 anos.

Outra tradicional aplicação da PV é a remoção de componentes orgânicos diluídos, utilizada principalmente para a purificação de água e no controle de poluição e recuperação de solventes. Este processo compete diretamente com a destilação ou extração de solventes para a purificação de soluções com menos do que 1 ou 2% em massa de solventes orgânicos (Wang et al., 2013).

A separação de mistura de compostos orgânicos representa um dos maiores desafios da PV na atualidade, principalmente as que associam compostos aromáticos a espécies alifáticas com pontos de ebulição próximos (Jonquières et al., 2013). A maioria das misturas binárias deste grupo são de considerável relevância na indústria química e petroquímica, como metanol/MTBE, etanol/ETBE e etanol/ciclohexano, considerados problemas críticos em refinarias. É esperado um crescimento deste setor nos próximos anos devido à inovação de materiais para membranas (Galiano et al., 2016).

Os processos híbridos ampliam ainda mais o universo de utilização da PV. Estes sistemas são usados quando o emprego da destilação unicamente é insuficiente ou muito oneroso (Luyben, 2009), ou quando o uso da PV de modo global é inviável. Diversos trabalhos investigam os processos híbridos (Haelssig et al. (2011), Fontalvo e Keurentjes (2015), Paredes et al. (2017), Novita et al. (2018) e León et al. (2020)).

2.5.Membranas na Pervaporação

As membranas são o coração da PV e definidas como uma fina interface que modera a permeação de espécies químicas em contato com ela (Baker, 2004). Membranas sintéticas de um modo geral podem ser classificadas de acordo com uma infinidade de aspectos (Schiffmann, 2014): quanto ao componente alvo, hidrofóbica/organofílica, hidrofílica ou organoseletiva, se possui estrutura densa ou porosa, se tem formado tubular ou folha plana (flat sheet). As membranas de PV também podem ser classificadas de acordo com o material que as constituem, os principais tipos são: poliméricas, inorgânicas e híbridas.

As compostas por polímeros são as mais comuns, devido ao seu baixo custo, fácil processamento, boa estabilidade mecânica e propriedades de transporte ajustáveis. Estas são limitadas por seu fraco desempenho de resistência à poluição, baixa estabilidade química e térmica e, em particular, o trade-off entre permeabilidade e seletividade (Cheng et al., 2017).

Em contrapartida, membranas inorgânicas possuem alta estabilidade química e térmica, bem como, resistência ao inchaço do solvente, propriedades mecânicas mais

robustas e trabalham bem a altas temperaturas (Cheng et al., 2017). Entretanto, possuem propriedades de formação de filme pobre, o que causa uma alta fragilidade. São mais difíceis de serem fabricadas livres de defeitos em proporções industriais.

As membranas híbridas podem agregar os atributos de ambas morfologias anteriores. Suas principais características são: múltiplas interações, estrutura multiescala, multifásica e múltiplas funcionalidades (Cheng et al., 2017). Essas características possibilitam uma maior liberdade para a manipulação e design da estrutura, e permitem alcançar uma estabilidade de operação a longo prazo.

A morfologia está diretamente ligada as propriedades físicas que a membrana apresenta, são divididas em: densas, assimétricas e compostas.

As membranas densas têm estrutura homogênea e normalmente são preparadas via lenta evaporação de uma solução polimérica diluída ou pela extrusão do polímero fundido (Tsuru e Wang, 2013). São altamente seletivas, porém com fluxo de permeado muito baixo.

Membranas assimétricas são compostas por uma camada densa seletiva juntamente a uma camada de suporte microporosa. O processo de inversão de fases é utilizado no seu preparo (o mesmo desenvolvido por Loeb e Sourirajan, em 1963). Este processo consiste na indução da separação de fases em uma solução polimérica previamente homogênea (Tsuru e Wang, 2013). As melhores membranas, com maior fluxo de produto e seletividade, são aquelas obtidas através de otimização dos parâmetros de separação da membrana (Wang et al., 2013).

Membranas compostas tem o maior favorecimento para a aplicação industrial, devido a sua estrutura. Essas membranas são constituídas de uma camada ativa (que promove a separação) e o substrato (que fornece resistência mecânica, menor sorção a água e minimiza custos com material). Os principais métodos de preparo são: revestimento por imersão, photo-grafting e polimerização de interface (Tsuru e Wang, 2013). Estas membranas podem ter uma fina camada ativa sem comprometer a resistência mecânica da estrutura. Deste modo, materiais caros e de performance superior podem ser empregados em ultrafinas camadas seletivas, sem o comprometimento do custo-benefício (Wang et al., 2013).

As membranas assimétricas de fibra oca têm ganhado a atenção nos últimos anos para a separação de biocombustíveis via pervaporação. Tem como principais vantagens o alto fluxo de permeado por unidade de volume, uma estrutura de auto-suporte, boa flexibilidade e facilidade de manuseio na fabricação e operação (Wang et al., 2013). Para

a desidratação de biocombustíveis, podem ser preparadas de diversas formas a partir de polímeros hidrofílicos. Entre essas formas, estão as variações de poli(imida), que apresentam elevado potencial devido ao alto fator de separação e propriedades anti-inchaço.

As membranas de poli(éter imida) ou PEI fazem parte deste grupo e tem sido aplicada nos processos de pervaporação desde a década de 90, principalmente na desidrataação de álcoois.

A escolha da membrana mais adequada é baseada na mistura a ser separada e nas condições de operação do processo. Como o presente trabalho visa a separação do etanol e da água, a membrana PEI será utilizada.

2.6. Modelagem e simulação de processos industriais

Para o design e planejamento de processos químicos em escala industrial, tanto a modelagem quanto a simulação são ferramentas de fundamental importância. Ambas são as abordagens utilizadas em diversas pesquisas no meio acadêmico e largamente empregadas no setor industrial.

Através do desenvolvimento computacional, diversos softwares profissionais voltados a sistemas de engenharia química foram criados. Estes softwares ajudaram a promover pesquisas acerca de processos com maior nível de detalhamento, complexidade e rapidez.

O Aspen Plus™, pertencente a Aspentech®, é um exemplo deste tipo de software. É o mais utilizado para a modelagem e simulação de processos químicos (AspenTech, 2020). Porém, assim como na maioria das plataformas computacionais de processos químicos, o Aspen Plus™ não possui em sua biblioteca um modelo genérico para o processo de pervaporação; o que torna ainda mais lenta a disseminação desta tecnologia.

Com o intuito de diminuir tal lacuna, este trabalho apresenta a modelagem rigorosa do processo de PV implementada no software Aspen Custom Modeler™, também da Aspentech®, e a exportação do modelo genérico para a biblioteca do Aspen Plus™.

2.6.1. Software Aspen Custom Modeler™

O Aspen Custom Modeler™ (ACM) é uma plataforma de simulação com linguagem orientada a objetos, pertencente a AspenTech®. É uma parte integrante do

Aspen Engineering Suite™ (AES), um conjunto de produtos projetados com o objetivo de otimizar os processos de fluxo de trabalho e inovação.

O Aspen Custom Modeler™ é capaz de criar, editar e reutilizar modelos personalizados de processos não convencionais ou ausentes nas bibliotecas de simuladores convencionais (AspenTech, 2004). Deste modo, é possível implementar modelos fenomenológicos complexos e robustos, com códigos mais compactos e linguagem de fácil entendimento.

O ACM proporciona elevada flexibilidade, a ponto de possibilitar a modelagem tanto em regime estacionário, quanto em regime transiente. Portanto, processos contínuos, batelada e semi-batelada podem ser programados.

O Aspen Custom Modeler™ permite exportar um bloco ou fluxogramas inteiros para outros softwares como Aspen Plus™ e HYSYS™.

Um dos principais pontos positivos desta plataforma é o fato de dispor de todo o banco de dados da AspenTech®. São mais de 37 mil componentes, 127 pacotes de propriedades e mais de 5 milhões de pontos experimentais e parâmetros de interação (Aspen Custom Modeler, 2020). Este banco de dados inclui informações para componentes puros e equilíbrio de fases para químicos, eletrólitos, sólidos e polímeros. Também abrange os modelos de coeficiente de atividade e equações de estado, dos clássicos aos mais atuais. O software contém robustos algoritmos para a resolução de sistema de equações lineares e não lineares, equações diferenciais parciais e ordinárias e diversos métodos de otimização e estimação de parâmetros.

Todas estas informações estão disponíveis em formato padrão na plataforma ou são acessadas de forma simples, por meio de um link entre o ACM e o Aspen Properties™. O link com o Microsoft Excel ou Visual Basic também pode ser feito via Aspen Simulation Workbook™. A ferramenta OLE for Process Control™ (OPC) também é disponibilizada. Todos estes fatores conferem ao Aspen Custom Modeler™ uma gigantesca vantagem frente a outros softwares.

Devido a esta versatilidade, o ACM é utilizado em muitos setores, como os de produtos químicos, químicos, energia, alimentos e bebidas, metais e minerais, nuclear e bens de consumo. Segundo a AspenTech® (Aspen Custom Modeler, 2020), o emprego desta plataforma proporcionou a empresas como a Cargill, do ramo alimentício, alcançar uma economia de \$0,25-5,0 milhões por ano em projetos típicos. A Hits, Hitachi Zosen, corporação de engenharia, obteve uma redução total de custos estimada em 18%. Estes resultados demonstra o potencial desta ferramenta frente os problemas da indústria.

2.7.Trabalhos mais relevantes na literatura

Modelos fenomenológicos para simular o processo de PV não são facilmente encontrados em simuladores comerciais.

Khazaei et al. (2018) e Babaie et al. (2020), em que separadores simples são utilizados para representar um módulo de PV. Estes modelos têm aplicação limitada, visto que desconsideram a influência de fatores relevantes, como composição e temperatura de alimentação.

A escassez de modelos rigorosos para representar processos de PV tem motivado pesquisas a nível mundial, com o intuito de mensurar os diferentes fatores que podem interferir na transferência de massa através da membrana.

Toth e Mizsey (2015) investigaram a separação de metanol/água via membranas organofílicas. Os autores compararam resultados da PV quando o coeficiente de transporte é constante (Lovasz et al., 2007) e quando ele varia em função da concentração de alimentação (Valentínyi et al., 2013). Os autores concluíram que esta última abordagem é mais adequada para representar o processo.

Mafi et al. (2012) estudaram a purificação do etanol usando uma membrana hidrofóbica. Os autores utilizaram coeficiente de difusão constante e concluíram que a concentração da alimentação tem maior influência sobre a permeação do que a temperatura do sistema.

Ashraf et al. (2017) propuseram um modelo unidimensional para a desidratação de 1-butanol. Os autores consideraram a permeância como função da concentração e incluíram uma relação para avaliar a influência da temperatura.

Qiu et al. (2019) avaliaram os efeitos da transferência de massa na purificação do etanol usando membranas PDMS e mensuraram os efeitos de convecção e difusão através do modelo solução-difusão.

Mais recentemente, Soares et al. (2020) analisaram o padrão de fluxo em um módulo de PV usando fluidodinâmica computacional.

Pesquisas que determinem da viabilidade econômica e eficiência energética dos processos de PV, nas suas mais diversas configurações, tem sido cruciais para efetivar esta tecnologia em escala industrial.

Del Pozo Gomez et al. (2009) realizaram análise energética e econômica de um processo híbrido de destilação convencional integrada termicamente a PV, na separação de 2-propanol/água. Comparada a configuração tradicional, uma economia de 44,7% em energia e de até 20% no custo de operação foi obtida.

Harvianto et al. (2017) simularam o processo híbrido de destilação reativa termicamente acoplada (RDC) e a PV, para a produção de n-butil acetato a partir de n-butanol e metil acetato. Diversas configurações foram analisadas, porém a que alcançou melhores resultados foi a RDC ligada a coluna de stripper e ao módulo de PV. Comparado ao sistema convencional, uma economia de 63% na quantidade de energia fornecida ao reboiler foi obtida e uma redução de 43% no custo anual total.

Novita et al. (2018a) avaliaram sistemas híbridos de destilação extrativa e PV, aplicado a desidratação de álcoois. O melhor resultado obtido foi na configuração em que o módulo de PV é substituído da coluna retificadora, com uma economia de até 41% em energia e de 25% no custo total.

Khazaei et al. (2018) confrontaram os processos de destilação extrativa convencional, híbrido com PV e a PV em cascata na separação de tolueno e i-octano. Como relação ao consumo de energia a pervaporação em cascata apresentou a maior economia. Os autores concluíram que se o intuito do processo for purificar ambos os componentes, a rota tradicional é a mais econômica; mas se o objetivo é purificar apenas o i-octano, a PV em cascata é o processo mais vantajoso economicamente.

Diante o exposto, a PV pode ser considerada uma tecnologia promissora. No entanto, existe uma infinidade de aplicações e membranas a serem analisadas. Ainda não há um consenso com relação ao tipo de modelagem mais adequado, nem a configuração mais econômica. Estes fatores reforçam a necessidade de aprofundamento nas pesquisas e análises acerca deste tema.

Capítulo 3

Modelagem e Simulação

3.1 Introdução

O módulo de PV investigado visa a remoção de água (j) a partir de uma corrente concentrada em álcool (i). A membrana utilizada na separação foi a de poli(éter imida) (Ultem 1000, da General Electric Co.), que é uma membrana hidrofílica (seletiva a água). Neste sentido, o lado do permeado é rico em água, enquanto o retentado é rico em etanol. Desta forma, o retentado será a corrente de produto, no qual o etanol será obtido com elevada pureza. Por outro lado, a corrente de permeado será concentrada em água.

No presente trabalho, duas abordagens para a transferência de massa através da membrana foram modeladas e comparadas. Os parâmetros de difusão da membrana para cada abordagem foram determinados através de técnicas de otimização, utilizando dados experimentais existentes na literatura (Qariouh et al., 1999).

A partir do modelo que apresentou melhor ajuste, análises de sensibilidade para verificar a influência do fluxo e composição de entrada e pressão no lado do permeado foram realizadas. Restrições do processo puderam ser identificadas.

Sabido que a maioria dos softwares de simulação atuais não possuem em suas bibliotecas um modelo fenomenológico para o processo de pervaporação, toda a modelagem do módulo de PV foi implementada na plataforma Aspen Custom Modeler™ e, em seguida, exportada para o Aspen Plus™.

No Aspen Plus™, uma unidade de pervaporação em cascata foi simulada. Da mesma forma que em processos reais, os módulos de PV são seccionados e intercalados por trocadores de calor (devido à queda de temperatura entre as correntes de alimentação e retentado). Por fim, foi calculado o Consumo Específico de Energia (SEC) requerido pela unidade e, então, comparado aos dados de processos de destilação convencionais disponíveis na literatura.

3.2 Hipóteses

As seguintes premissas foram assumidas como verdadeiras na modelagem do módulo de pervaporação:

- ✓ A resistência da camada limite em ambas as faces da membrana é insignificante;
- ✓ O seio da alimentação está em equilíbrio com a face da membrana do lado da alimentação;
- ✓ O seio do permeado está em equilíbrio com a face da membrana do lado do permeado;

- ✓ A temperatura da membrana é constante no sentido da alimentação para o lado do permeado e varia na direção da alimentação para a corrente de retentado (Figura 4);
- ✓ A permeação ocorre em regime estacionário;
- ✓ Volume molar do permeante é constante;
- ✓ O vapor, no lado do permeado, comporta-se como gás ideal;

As considerações acima são baseadas nos trabalhos de Servel et al. (2014) e Schiffmann e Repke (2015) e não afetam acentuadamente a validade dos resultados simulados.

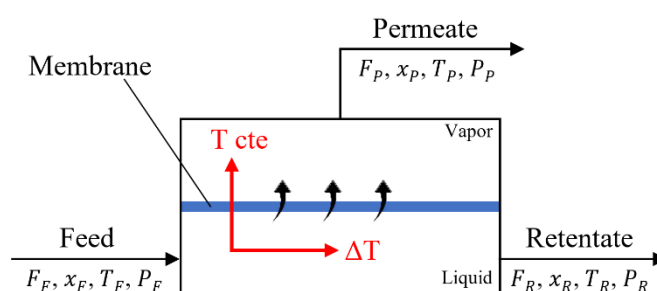


Figura 4. Variação da temperatura no módulo de pervaporação.

3.3 Estudo de caso

Os dados experimentais utilizados para a comparação e validação dos modelos foram obtidos por Qariouh et al. (1999): a alimentação é mantida a 40 °C e 1 atm e o permeado sob vácuo de 0.133 kPa.

As informações de entrada do modelo são: vazão, composição, temperatura e pressão da corrente de alimentação e pressão no lado do permeado. No modelo PERVAP, a espessura da membrana também deve ser especificada.

3.4 Modelagem matemática do processo

3.4.1 Balanço de massa

O balanço de massa em um módulo de PV em regime estacionário é obtido a partir da vazão mássica das correntes de alimentação (F_F), permeado (F_P) e retentado (F_R), em kg/h:

$$F_F = F_P + F_R \quad (1)$$

Sabendo que a vazão de alimentação é conhecida e a de permeado será determinada através no modelo solução-difusão, a Equação (1) resultará no valor de F_R . O balanço de massa por elemento é especificado, para a determinação da composição mássica do retentado:

$$x_F^M F_F = x_P^M F_P + x_R^M F_R \quad (2)$$

A fração de etanol recuperado na PV, Equação (3), é dada pela razão entre o fluxo de etanol no retentado e o fluxo de etanol na corrente de alimentação.

$$RC = \frac{J_R x_{i,R}}{J_F x_{i,F}} \quad (3)$$

3.4.2 Balanço de energia

O balanço de energia é aplicado ao módulo de PV através da entalpia molar (h), em J/kmol, que é definida a partir da temperatura, pressão e composição das correntes:

$$J_F h_{F(T_F, P_F, x_F)} = J_P h_{P(T_P, P_P, x_P)} + J_R h_{R(T_R, P_R, x_R)} \quad (4)$$

onde J_F , J_P e J_R são as vazões molares da alimentação, permeado e retentado, respectivamente, em kmol/h. Uma vez que os fluxos e as entalpias são calculados, as temperaturas podem ser determinadas. Para resolver o balanço de energia, de acordo com Serval as. (2014), as seguintes considerações foram feitas:

- ✓ A pressão da corrente de alimentação é igual a de retentado ($P_F = P_R$);
- ✓ A temperatura da corrente de alimentação é igual a de permeado ($T_F = T_P$).

3.4.3 Transferência de massa através da membrana

O modelo solução-difusão é o mais amplamente utilizado para descrever, de maneira unificada, a permeação através de membranas para osmose reversa, pervaporação e separação de gases (Wijmans e Baker, 2006). O mecanismo é dividido em três etapas: sorção, difusão e dessorção dos componentes na membrana.

O fluxo difusivo do componente i (etanol) através da membrana, de espessura l , em estado estacionário é definida com base na lei de Fick:

$$J_i = -D_i^m \frac{dC_i^m}{dz} \quad (5)$$

onde D_i^m é o coeficiente de difusão da membrana e C_i^m a concentração do componente i na superfície da membrana.

Este trabalho avaliou duas abordagens para determinar a transferência de massa através da membrana. A primeira abordagem utiliza o modelo PERKAT (Alvarez e Wolf, 2001), que engloba todos os parâmetros relativos à morfologia da membrana e interação com soluto em uma só variável. A segunda abordagem usa o modelo PERVAP (Alvarez et al., 2008), que determina o coeficiente de difusão através da teoria do volume livre e reduz a necessidade de informações experimentais.

A Figura 5 apresenta um esquema ilustrativo dos principais parâmetros da transferência de massa em uma membrana de PV. As duas abordagens utilizadas nesse trabalho são desenvolvidas baseando-se neste esquema.

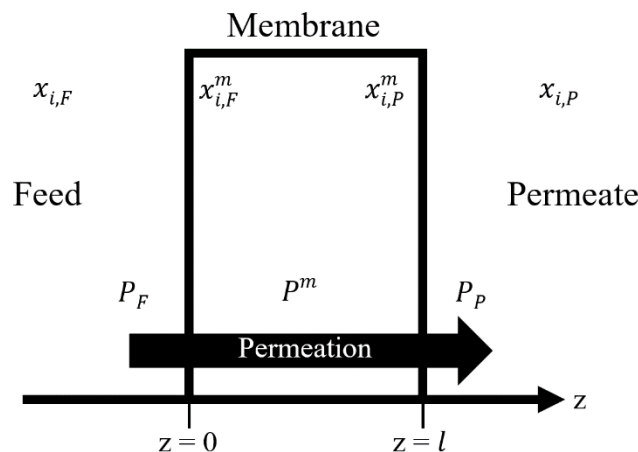


Figura 5. Esquema de transferência de massa durante PV.

3.4.3.1 Modelo PERKAT

O fluxo de permeado está relacionado ao gradiente do potencial químico conforme mostra a Equação (6):

$$J_i = -\frac{D_i C_i^m x_i^m}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} \quad (6)$$

O potencial químico, por sua vez, é função da composição no interior da membrana e da variação da pressão através dela:

$$d\mu_i = RT \ln(x_i^m \gamma^m) + v_i \Delta P \quad (7)$$

Sendo P^m a pressão em diferentes pontos da membrana, assume-se um decaimento linear:

$$P^m = P_F + \frac{z}{l}(P_P - P_F) \quad (8)$$

Para determinar a composição na face da membrana do lado da alimentação ($x_{i,F}^m$), considera-se a fase líquida em equilíbrio. Desta forma, o potencial químico no seio do fluido pode ser considerado igual ao potencial na superfície da membrana ($\mu_{i,F} = \mu_{i,F}^m$). Assim, pode ser obtida uma relação entre a composição de alimentação e os coeficientes de atividade do componente puro (γ_i) e da membrana (γ^m). As mesmas considerações foram feitas para o lado do permeado, assumindo o equilíbrio da fase vapor ($\mu_{i,P} = \mu_{i,P}^m$). Por fim, o fluxo de permeado pode ser determinado através da Equação (9).

$$J_i = \frac{D_i C_i^m}{l \gamma^m} \frac{v_i}{RT} \frac{P_F - P_P}{1 - \exp\left[\frac{v_i(P_P - P_F)}{RT}\right]} \left\{ \gamma_{i,F} x_{i,F} - \frac{P_F y_{i,P}}{P_i^{sat}} \exp\left[\frac{v_i(P_i^{sat} - P_F)}{RT}\right] \right\} \quad (9)$$

onde a fração de vapor na corrente de permeado ($y_{i,P}$) deve ser indicada a partir de experimentos, uma vez que a fração de alimentação é conhecida. O termo ($D_i C_i^m / l \gamma^m$) é chamado de parâmetro de transporte, e engloba as variáveis referentes as características morfológicas e cinéticas relativos à permeabilidade da membrana, considerado como constante ao longo da mesma.

Seletividade

O fator de separação ou seletividade, é um importante parâmetro pois quantifica a capacidade do módulo em transportar determinada espécie, uma vez que a composição de alimentação é conhecida. Assim, a seletividade para uma mistura binária é indicada na Equação (10):

$$\alpha_{i,j} = \frac{J_i x_{j,F}}{J_j x_{i,F}} \quad (10)$$

3.4.3.2 Modelo PERVAP

A ideia do modelo PERVAP é expressar o potencial químico em termos de concentração e incluir o termo de seletividade na Lei de Fick, Equação (5), com o intuito de não utilizar dados experimentais diretamente em sua estrutura. Desta forma, o fluxo do permeado pode ser definido como:

$$J_i = \frac{D_i^m}{l\gamma^m} \left(\gamma_{i,F} x_{i,F} - \frac{\alpha_{i,j} x_{i,F} p}{[1 + x_{i,F}(\alpha_{i,j} - 1)]} \right) \quad (11)$$

onde D_i^m é o coeficiente de difusão, γ^m é o coeficiente de atividade da membrana responsável por quantificar a afinidade entre a membrana com determinado componente, e $p = P_p/P_i^{sat}$ é a pressão relativa no lado do permeado. Nesta abordagem, as Equações (10) e (11) são resolvidas simultaneamente. Foi considerado que as fases vapor e líquido estão em equilíbrio ($\mu_{i,F} = \mu_{i,F}^m$ e $\mu_{i,P} = \mu_{i,P}^m$).

Determinação do coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão é responsável por prever a dependência entre temperatura, concentração e massa molar em sistemas poliméricos e mensura a resistência a transferência de massa de cada componente. Por este motivo, sua determinação é uma etapa crucial na modelagem de sistemas difusivos. A Teoria do Volume Livre (Vrentas e Duda, 1977 e 1979) é a base para a Equação (12):

$$D_i^m = D_0 (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times \exp\left(-\frac{\omega_1 \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*}{\frac{K_{11}}{\gamma} \omega_1 (K_{21} - T_{g1} + T) + \frac{K_{12}}{\gamma} \omega_2 (K_{22} - T_{g2} + T)}\right) \quad (12)$$

onde D_0 é um fator pré-exponencial; E é a energia crítica necessária para que uma molécula rompa as forças atrativas que as prendem a sua vizinhança; γ é um fator de sobreposição, que contabiliza o volume livre compartilhado; \hat{V}_i^* é o volume específico crítico livre de buracos exigido para um salto difusional do componente i ; ω_i é a fração mássica de i ; ξ é a constante que expressa a razão entre o volume molar da unidade de salto do solvente e do polímero; K_{11} e K_{21} são parâmetros do volume livre para o solvente; K_{12} e K_{22} são os parâmetros para o polímero; ϕ_1 é a fração de volume do solvente; χ é o parâmetro de interação binária solvente/polímero; T_{gi} é a temperatura de transição vítrea do componente i .

Muito trabalhos publicados na literatura estão baseados nesta teoria. Por exemplo, Mafi et al. (2012) desenvolveram um modelo de pervaporação hidrofóbica para a remoção de etanol de soluções aquosas. Os autores previram de forma satisfatória os fluxos de permeado e a seletividade, e determinaram os efeitos da concentração de alimentação e temperatura sobre a performance do sistema. Desta forma, foi possível determinar as condições de operação da PV. Um estudo feito por Darvishi et al. (2016) desenvolveram um modelo preditivo para a remoção de estireno de águas residuais provenientes de petroquímicas. Os autores compararam as teorias de volume livre de Vrentas e Duda, (1977 e 1979) e uma outra teoria proposta por Fujita (1961). Após a verificação com dados experimentais, a teoria de de Vrentas e Duda, (1977 e 1979) apresentou maior representatividade dos resultados. Entretanto, os autores constataram que a acurácia de ambas as metodologias diminui com o aumento da concentração da alimentação.

3.5 Modelo em Aspen Custom Modeler™

A modelagem em Aspen Custom Modeler™ se deu em diversas etapas, que estão descritas a seguir.

3.5.1 Link Aspen Properties™ e Aspen Custom Modeler™

Antes de iniciar a modelagem no ACM, foi necessário a definição dos componentes a serem utilizados, bem como o modelo termodinâmico, no software Aspen Properties™. O sistema químico de trabalho etanol/água foi selecionado. De acordo com a metodologia de Carlson (1996), visto que são componentes polares, não eletrólitos, com pressão de operação inferior a 10 bar, o modelo termodinâmico Non-Random Two-Liquid (NRTL) é o indicado para calcular os respectivos coeficientes de atividade, como utilizado por Servel et al. (2014). Este modelo foi utilizado em todos os softwares empregados neste trabalho. Após a seleção do modelo termodinâmico e definição dos parâmetros de iteração binária, os resultados das propriedades foram gerados e o arquivo salvo no formato ‘.bkp’.

Um novo flowsheet de trabalho foi aberto na plataforma Aspen Custom Modeler™. Como indicado na Figura 6, o seguinte procedimento foi executado: na janela *Exploring – Simulation* selecionar o item *Component List*, e em seguida *Default*; uma caixa de diálogo é aberta e pergunta se o usuário deseja iniciar a configuração *Component Properties*; esta opção é confirmada e outra caixa de diálogo indica três opções para a configuração das propriedades físicas. Para realizar a conexão entre o modelo em ACM

e Aspen Properties™, a célula *Use Aspen property system* foi selecionada e a opção *Import Aspen Properties file* foi escolhida. O arquivo em .bkp, anteriormente salvo, foi selecionado. Um certo tempo é necessário para realizar o link entre os programas, e então o *Status Properties* indica que a configuração foi realizada.

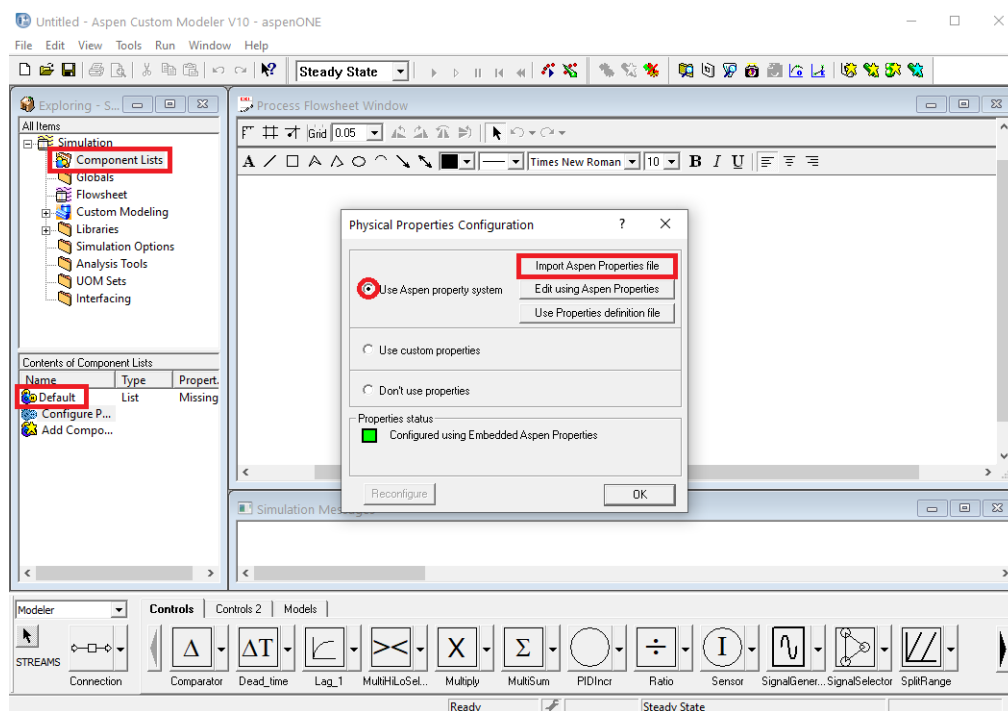


Figura 6. Esquema da conexão entre o Aspen Properties™ e ACM.

Tal procedimento possibilita o acesso do Aspen Custom Modeler™ a toda biblioteca de propriedades físico-químicas, modelos termodinâmicos e o extenso banco de dados disponíveis no Aspen Properties™.

3.5.2 Modelagem em Aspen Custom Modeler™

Inicialmente, para a criação do modelo em Aspen Custom Modeler™, na janela *Exploring - Simulation, Custom Modeling, Models, Add Model* foi selecionado e o novo modelo nomeado.

Em seguida, todas as variáveis objeto (VO) do processo devem ser definidas. O *Model Assistant* é uma ferramenta que facilita esta tarefa, e que pode ser acessado através do atalho Ctrl+M. Por meio deste assistente, é possível fazer a especificação de variáveis, parâmetros, portas, procedimentos, conjuntos, estruturas, submodelos e correntes. A Figura 7 apresenta o *Model Assistant* e a forma como a declaração das VO foi feita.

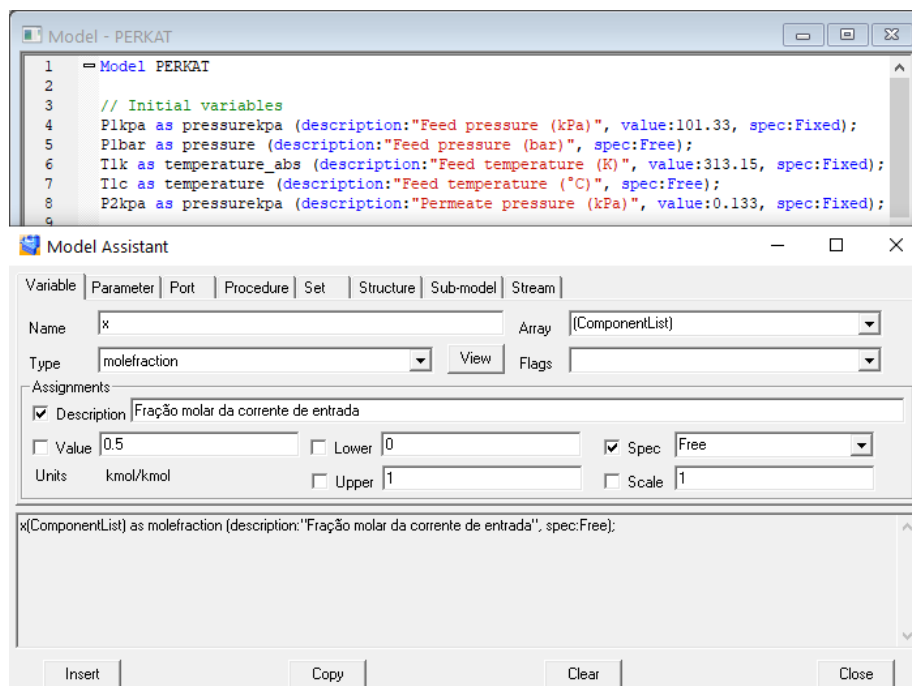


Figura 7. Model Assistant na adição de novas variáveis ao modelo.

No ACM a conversão de unidades não é realizada de forma automática pelo modelo. Além disso, para cada tipo de VO, apenas uma unidade está disponível no *Model Assistant*. Desta forma, se faz necessário a criação de novos tipos de VO.

A VO mais utilizada é a classe “variável”. Para o modelo foram criadas variáveis para a pressão (com unidade Pa e kPa), fluxo molar (em kmol/h), fluxo mássico (em kg/h) e o coeficiente de difusão (em m²/h). Os “parâmetros” são VO com valores específicos ou constantes. Por exemplo, para o modelo foi criada uma nova VO para representar a constante dos gases ideais (em J/mol K).

O ACM acessa diversas equações presentes no Aspen Properties™ por meio de VO chamadas “procedimentos”, estes são invocados pela função *Calls*. Equações como cálculo de flash, viscosidade, densidade, entalpia, constante de equilíbrio para reações iônicas, etc, estão disponíveis no ACM. Faz-se necessário apenas definir as variáveis de entrada para o cálculo, como temperatura, pressão e composição. No modelo, foram utilizados *Calls* para o cálculo da pressão de vapor e coeficiente de atividade de cada componente nas condições da corrente de alimentação, para o cálculo da entalpia e densidade molar das duas correntes de saída do processo, e uma *Call* específica para retornar os valores da temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico e massa molar de cada espécie a partir do banco de dados do Aspen Properties™.

As variáveis definidas como *Fixed* têm valores específicos fornecidos pelo usuário, enquanto as *Free* são calculadas pelo modelo. Para tal, é necessário determinar o grau de liberdade (DOF) do modelo. Nos modelos implementados, as variáveis fixas foram vazão, composição, pressão e temperatura da corrente de alimentação e a diferença de pressão entre o lado da alimentação e do permeado. No modelo PERVAP a espessura da membrana também é uma variável fixa.

Diferentemente de outros softwares, as equações no ACM não precisam ser organizadas de modo que a variável a ser determinada esteja do lado esquerdo da igualdade, isto é, isolar a variável de interesse. Na plataforma também é possível criar ícones personalizados para representar o modelo desenvolvido. O ícone criado para a pervaporação é apresentado na Figura 8.

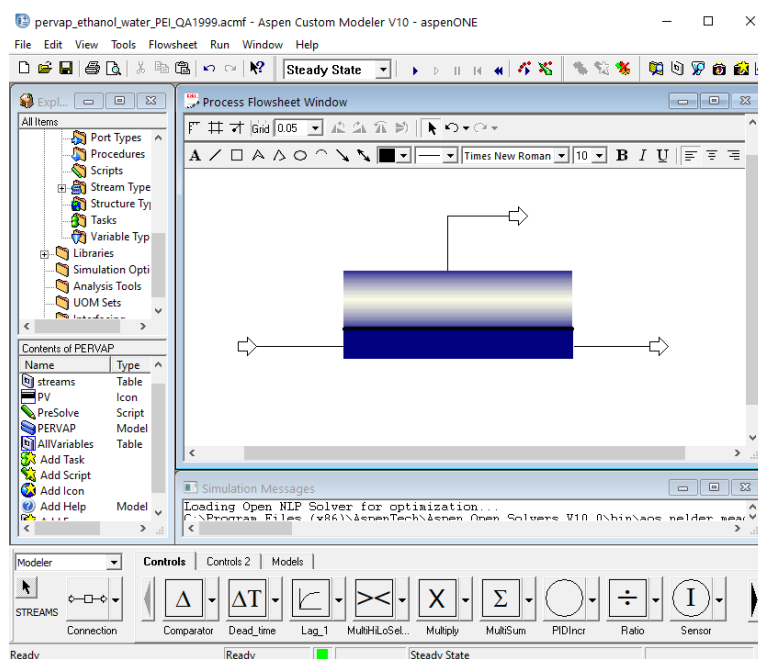


Figura 8. Módulo de pervaporação criado em Aspen Custom Modeler™.

O *Form* é uma ferramenta que cria tabelas e gráficos personalizados em regimes estacionário e transiente. O *Form* tipo *Profile Table* foi utilizado para plotar as análises de sensibilidade das principais variáveis do processo.

No ACM é possível realizar simulação no modo de inicialização, regime estacionário, regime transiente, estimação e otimização. O modelo desenvolvido foi implementado em regime estacionário. É importante ressaltar que o modo de otimização também foi utilizado na determinação dos parâmetros de difusão.

Após a implementação de toda a modelagem fenomenológica, as portas do modelo foram adicionadas. As portas são VO que representam os pontos de entrada ou saída do bloco, onde as correntes serão conectadas. É possível definir qualquer número de correntes de entrada ou saída do processo. O tipo de porta adequado é definido com base no sistema e no objetivo da simulação, por exemplo existem portas específicas para o emprego de correntes de calor ou de trabalho, assim como para componentes sólidos. Porém, apenas algumas portas têm compatibilidade com o Aspen Plus™. Para o modelo em estudo foram utilizadas três portas do tipo *MoleFractionPort*; uma de entrada (*Feed*) e duas de saída (*Permeated* e *Retentat*). Cada tipo de porta conecta o modelo a um determinado conjunto de variáveis. Para o tipo de porta escolhido neste trabalho foi necessário a especificação de temperatura, pressão, composição, fluxo mássico, entalpia e volume molar para todas as correntes.

3.5.3 Exportar modelo ao Aspen Plus™

Antes de exportar foi necessário verificar se o modelo está *square* (DOF = 0). O modelo deve ser compilado (F8), e a barra de status na parte inferior do software deve estar verde. Bem como, a simulação deve rodar sem avisos ou erros. Caso contrário, as especificações de variáveis *Free/Fixed* e a estrutura do modelo devem ser revisadas.

Posteriormente, com um click no botão direito no modelo a ser exportado, as propriedades do modelo foram exportadas, em *Exported Model Properties*. Em seguida, um script pré-solve foi selecionado em *Create Model Initialization Script*, que tem como objetivo ser um ponto de partida para a inicialização do modelo. Neste caso, define-se o valor de cada variável não fixa para o valor atual do bloco selecionado, se necessário (Aspen Tech, 2004).

Por fim, o comando *Package Model for Aspen Plus/HYSYS* foi escolhido, que é responsável por gerar o código correspondente às instruções de linguagem do ACM que definem o modelo. Ele exporta todas tabelas, ícones, gráficos, scripts, reações, pré-solver, configurações do solver e DLLs de códigos de procedimentos pertencentes ao modelo (Aspen Tech, 2004). Quando o código é gerado, um arquivo *.atmlz* é criado, e uma caixa de diálogo para a escolha do local de salvamento é exibida. Em seguida, o ACM pergunta se o usuário deseja fazer a instalação do modelo. Ao clicar confirmar, o modelo em *.atmlz* é copiado para uma pasta do software para realizar o seu registro e imediatamente o disponibilizar para uso no Aspen Plus™.

3.5.4 Fluxograma dos modelos implementados no Aspen Custom Modeler™

Os fluxogramas de cada modelo (PERKAT e PERVAP) implementados no Aspen Custom Modeler™ são apresentados nas Figura 9 e Figura 10 para um melhor entendimento do algoritmo criado.

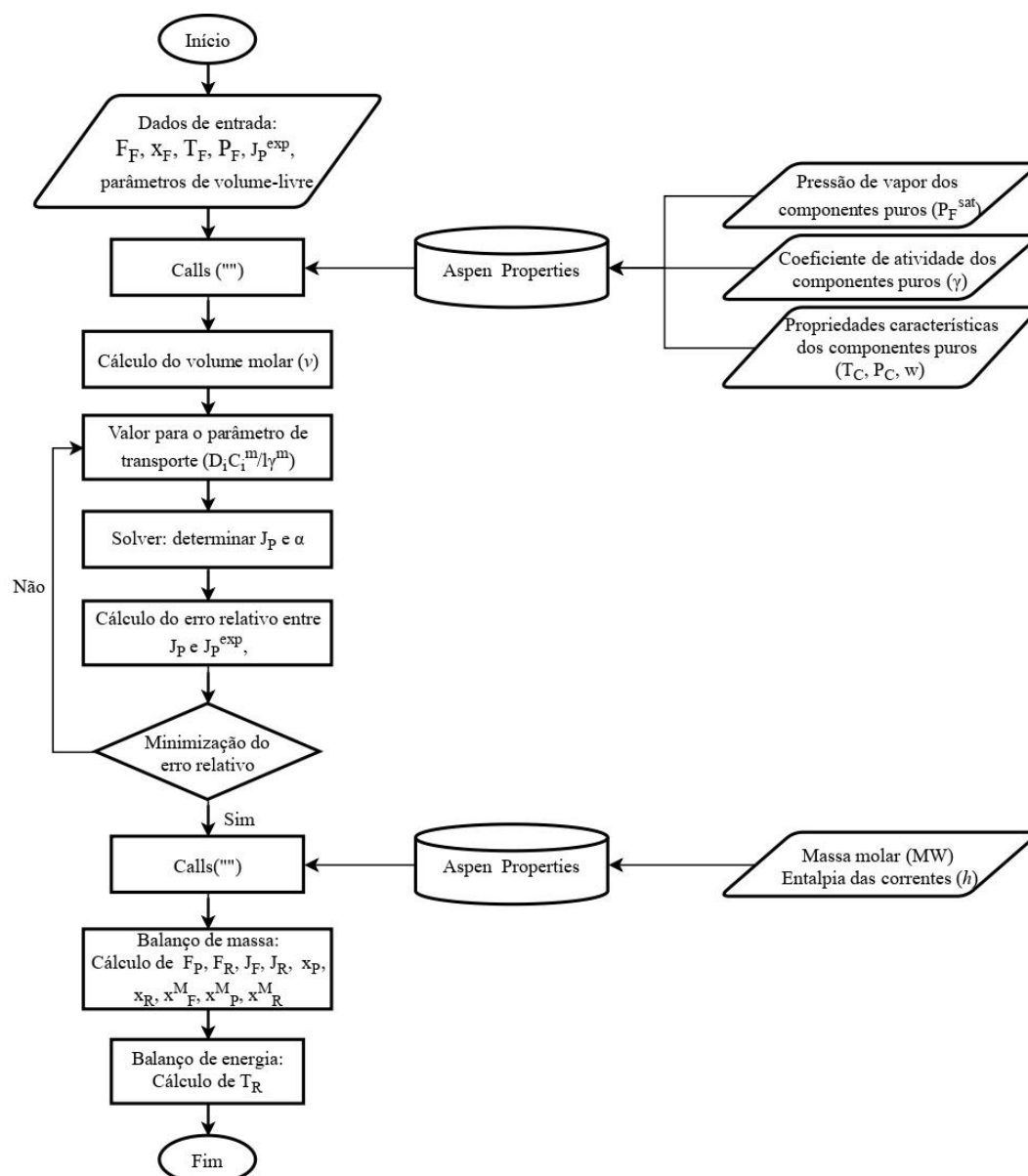


Figura 9. Fluxograma do modelo PERKAT em Aspen Custom Modeler™.

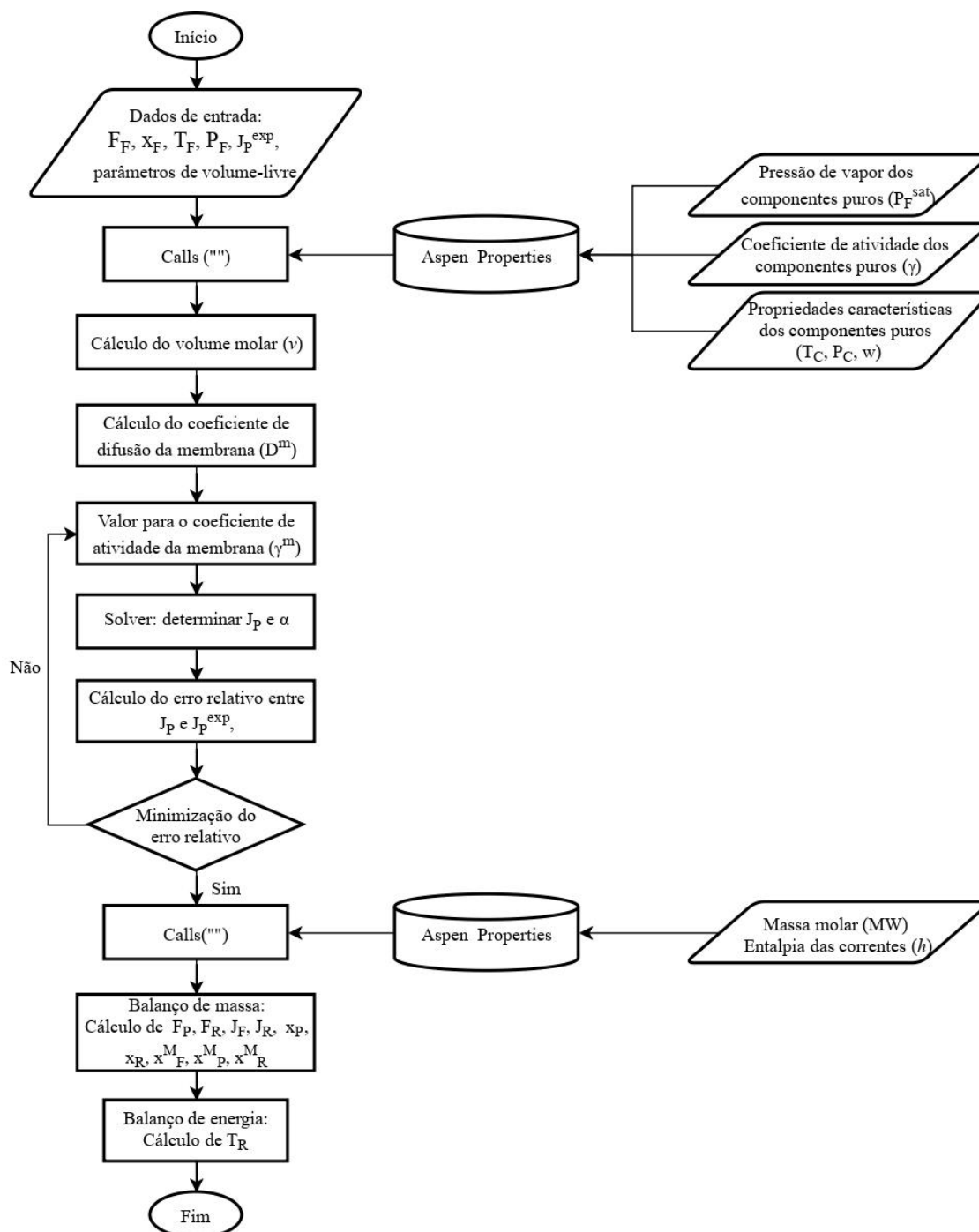


Figura 10. Fluxograma do modelo PERVAP em Aspen Custom Modeler™.

3.6 Parâmetros do modelo

O modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) foi utilizado para a correção da não idealidade da fase líquida. Enquanto a fase vapor foi considerada como ideal. A pressão de vapor e volume molar dos componentes da mistura do lado da alimentação foram determinados a partir da equação de Antoine estendida e a equação modificada de Rackett, respectivamente.

Os parâmetros de volume-livre utilizados para a determinação do coeficiente de difusão são apresentados na Tabela 1 para os componentes da mistura e na Tabela 2 para o polímero (membrana).

Tabela 1. Parâmetros de volume-livre para etanol e água.

Parâmetros	Etanol	Água
\widehat{V}_1^* (cm ³ g ⁻¹)	0.985	1.071
K_{11}/γ (cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹)	0.312×10 ⁻³	2.180×10 ⁻³
$K_{21} - T_{g1}$ (K)	111.80	-152.29
D_0 (cm ² s ⁻¹)	11.6×10 ⁻⁴	8.55×10 ⁻⁴
χ	0.043	0.053
ξ	0.124	0.035
E (cal mol ⁻¹)	0	0

Tabela 2. Parâmetros de volume-livre para o polímero.

Parâmetros	Polímero
\widehat{V}_2^* (cm ³ g ⁻¹)	0.804
K_{12}/γ (cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹)	6.93×10 ⁻⁴
$K_{22} - T_{g2}$ (K)	-509.9

O volume específico livre (\widehat{V}_i^*) foi estimado a partir do método de aditivos de consoantes atômicas de Sugden (Haward, 1970). O parâmetro de interação binária (χ) foi calculado através do método de contribuição de grupos de Lee e Danner (1996). Os dados dos parâmetros de volume-livre do polímero foram extraídos da literatura (Bretas et al. 1994), e são função da viscosidade e da temperatura do polímero puro. Assumiu-se diluição infinita para ambos os componentes.

Para o modelo PERVAP, se fez necessário a especificação da espessura da membrana (l), igual a 160 μ m (Qariouh et al., 1999).

3.7 Solução numérica e otimização

A resolução numérica do sistema de equações não-lineares foi através do método de Newton Mixed. Este método faz uso do método de Newton puro para etapas de inicialização e de regime estacionário e o Fast Newton para etapas dinâmicas. O Fast

Newton atualiza a matriz jacobiana apenas quando o progresso da convergência é baixo. Ao recalculas as derivadas com menos frequência este método é mais rápido, mas pode levar um caminho diferente para a solução, portanto sua eficácia varia. Deste modo, o método Newton Mixed faz a melhor combinação entre velocidade e robustez para as simulações dinâmicas (Aspen Tech, 2004). O método de Newton Mixed é o método padrão do Aspen Custom Modeler™.

O parâmetro de transporte, referente ao modelo PERKAT, e o coeficiente de atividade da membrana, do modelo PERVAP, foram determinados a partir da minimização do erro relativo entre os dados experimentais e os obtidos pelos respectivos modelos para o fluxo de permeado, conforme apresenta a Equação (13):

$$Erro(\%) = \frac{|x_{simulation} - x_{Experimental}|}{x_{Experimental}} \times 100 \quad (13)$$

O mínimo de cada função objetivo foi determinado através do método de Nelder-Mead (Simplex), que é um dos métodos de busca mais utilizados para resolver problemas de minimização, pois é eficiente e compacto. Esse método foi originalmente publicado em 1965 e é aplicado na resolução de problemas multidimensionais sem derivadas (Sing et al., 2018).

3.8 Unidade de pervaporação em cascata

Uma unidade de pervaporação em meio industrial é constituída pelo módulo da PV, por um trocador de calor (para condensar a corrente de permeado) e por uma bomba a vácuo, conforme indicado na Figura 11.

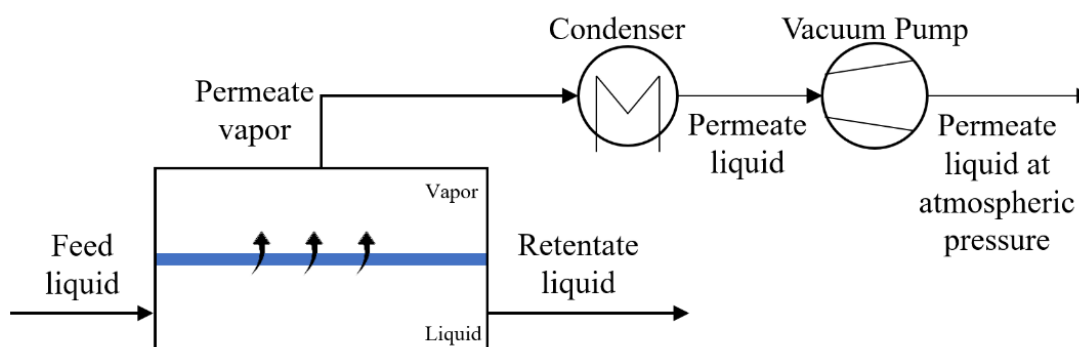


Figura 11. Fluxograma simplificado de uma unidade de pervaporação.

No processo em estudo, a vaporização da corrente de permeado promove a perda de uma certa quantidade de calor latente. Este valor é subtraído da entalpia da corrente de alimentação, que por sua vez, resulta em uma corrente de retentado com temperatura mais baixa. Em escala industrial, esta redução de temperatura pode ser considerável, o que pode diminuir significativamente a taxa de permeação da membrana.

Para o modelo empregado, a taxa de produção de um módulo de PV é limitada pela área de membrana utilizada, isto é, para cada metro quadrado de membrana, apenas um determinado fluxo de permeado pode ser alcançado.

Ao levar em consideração a influência de tais fatores, entende-se que quanto maior a área do módulo, maior será a quantidade total de fluido permeado, o que geraria uma maior perda de calor latente, que por sua vez resultaria em uma temperatura de saída menor. Esta temperatura de saída pode chegar a ser tão baixa que pode inviabilizar o processo.

A atual solução para este problema consiste em seccionar a área total da membrana em pequenos módulos intercalados por trocadores de calor, de modo que, a redução de temperatura não tenha influência significativa na permeação e o módulo de PV opere em sua temperatura ótima. Nesta configuração, a corrente de alimentação de cada módulo será a corrente de retentado do bloco anterior. Também chamada de pervaporação em cascata, diversas pesquisas utilizam essa configuração, como Servel et al. (2014) e Khazaei et al. (2018). O diagrama deste processo é apresentado na Figura 12.

Os dados de entrada para o modelo são: as condições da corrente de alimentação (temperatura, pressão, vazão e composição), espessura da membrana e a queda de pressão entre o lado da alimentação e o do permeado (definidas com base nos dados experimentais de Qariouh et al. (1999)). A partir destas informações, o DOF do modelo é igual a 1, ou seja, é necessário a especificação de mais uma variável. No modelo, as variáveis que podem ser especificadas são: a área da seção transversal da corrente de permeado (para a conversão da vazão, $\text{kmol/m}^2\text{h}$, em fluxo, kmol/h), a composição e temperatura da corrente de retentado.

Para a completa especificação da unidade de pervaporação em cascata o algoritmo indicado na Figura 13 foi utilizado.

Na etapa 1, foi assumido uma diferença de temperatura entre a corrente de alimentação e a de retentado de 20°C (ΔT), baseada na consideração feita por Servel et al. (2014). Para assim determinar a temperatura da corrente de retentado, por meio da

Equação (14). E por consequência obter como resultado do modelo a área de secção transversal e a composição da corrente de retentado.

$$\Delta T = T_F - T_R \quad (14)$$

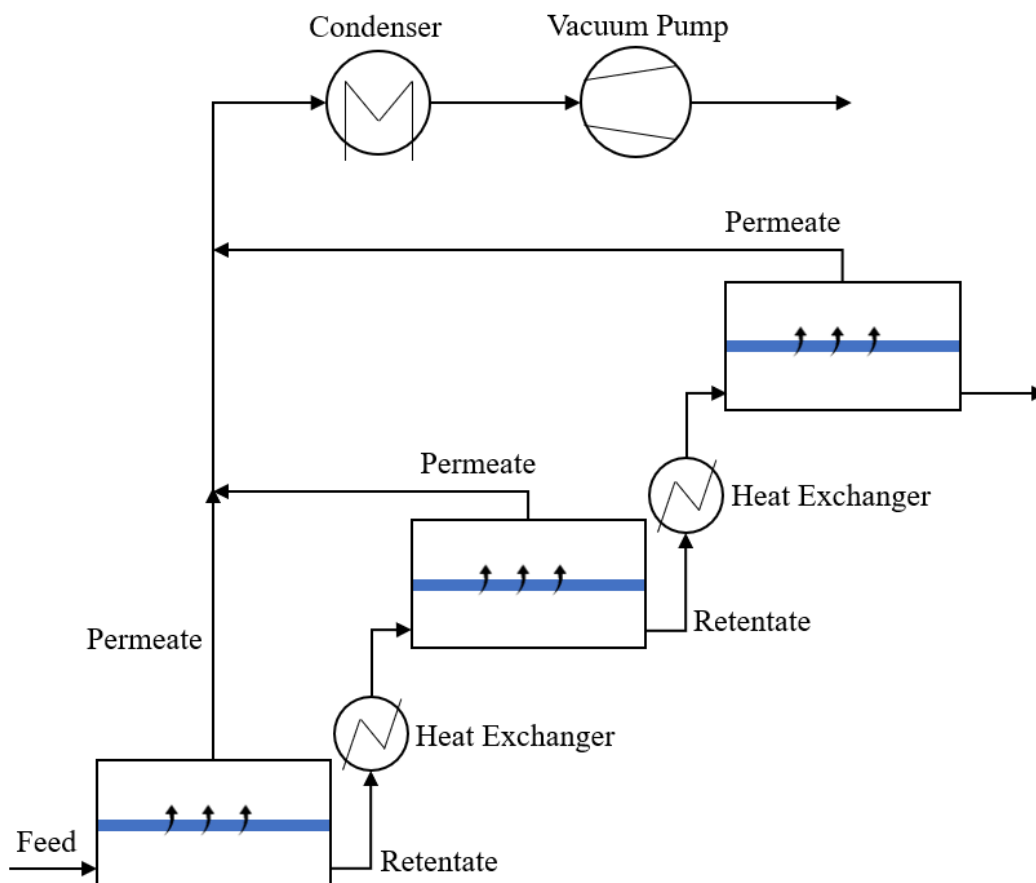


Figura 12. Processo de pervaporação em cascata.

Em seguida é avaliado se a composição de etanol no retentado ($x_{R,e}$) é maior ou igual a 99,99% em massa. Se não, a etapa 2 é executada, se sim, a etapa 3 é executada.

Na etapa 2, um novo módulo é adicionado ao processo, em que a corrente de alimentação será a corrente de retentado do módulo anterior e a mesma queda de temperatura (20°C) é considerada como dado de entrada. Mais uma vez, o modelo obterá como resultado, a área de seção transversal e a composição da corrente de retentado. Esta etapa será repetida até que $x_{R,e}$ se aproxime suficientemente de 99,99%.

A etapa 3 será executada apenas no último módulo, pois este que alcançará a pureza desejada. Nesta etapa, a corrente de alimentação será especificada a partir da corrente de retentado do bloco anterior e a composição desejada de etanol na corrente de

retentado, de 99,99%, será um dado de entrada do modelo. Por sua vez, o modelo terá como resultado a área da seção transversal e temperatura da corrente de retentado.

Deste modo, é definido para a unidade de pervaporação em cascata, o número de módulos necessários para alcançar a especificação e a área de cada um.

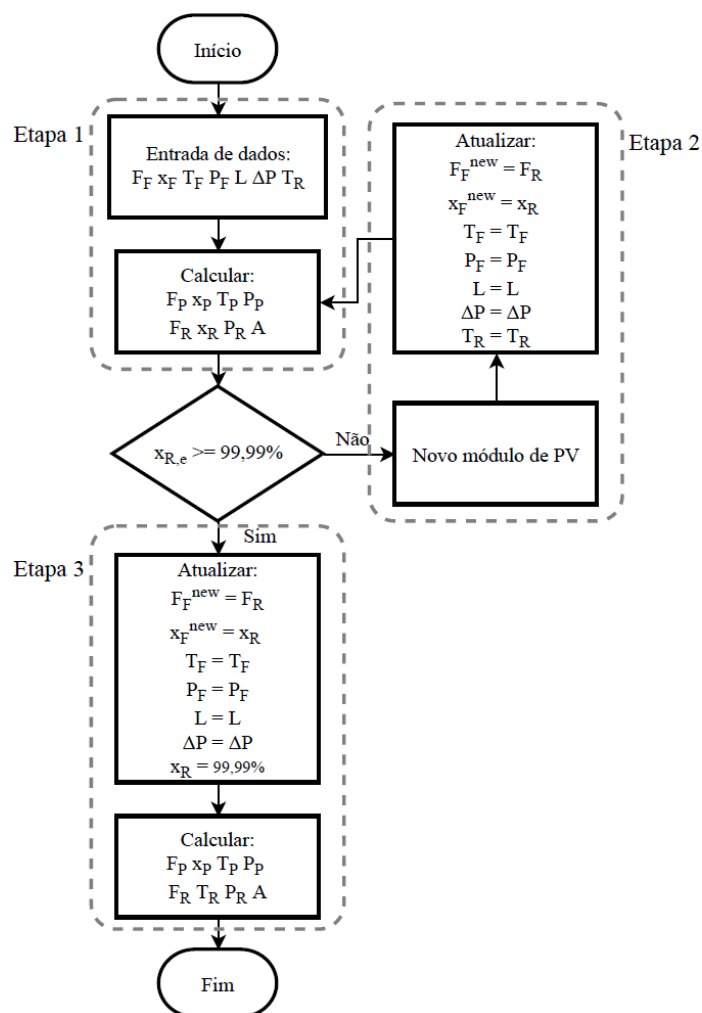


Figura 13. Fluxograma para a determinação da área de cada módulo de PV em cascata.

É importante destacar que a área calculada é a área da seção transversal, utilizada para converter o resultado do modelo PERVAP: uma vazão ($\text{kmol/m}^2\text{h}$) em fluxo (kmol/h) – esta etapa é requerida pelo balanço de massa e exportação do modelo. Este resultado não se refere a área para fins de dimensionamento, pois é uma variável que indica o sentido da influência de certos parâmetros do modelo sobre a magnitude da área total de projeto.

3.9 Simulação em Aspen Plus™

Após exportar o modelo do ACM, foi necessário disponibilizá-lo na biblioteca do Aspen Plus™. O seguinte procedimento foi realizado: na aba *Customize*, clicar em *Manage Libraries*; uma caixa de diálogo indica as bibliotecas disponíveis, o item *Is In Use* para o *ACM Models* deve ser marcado; assim, uma nova aba no *Model Palett* com os modelos instalados em ACM estará disponível. Este procedimento está apresentado na Figura 14.

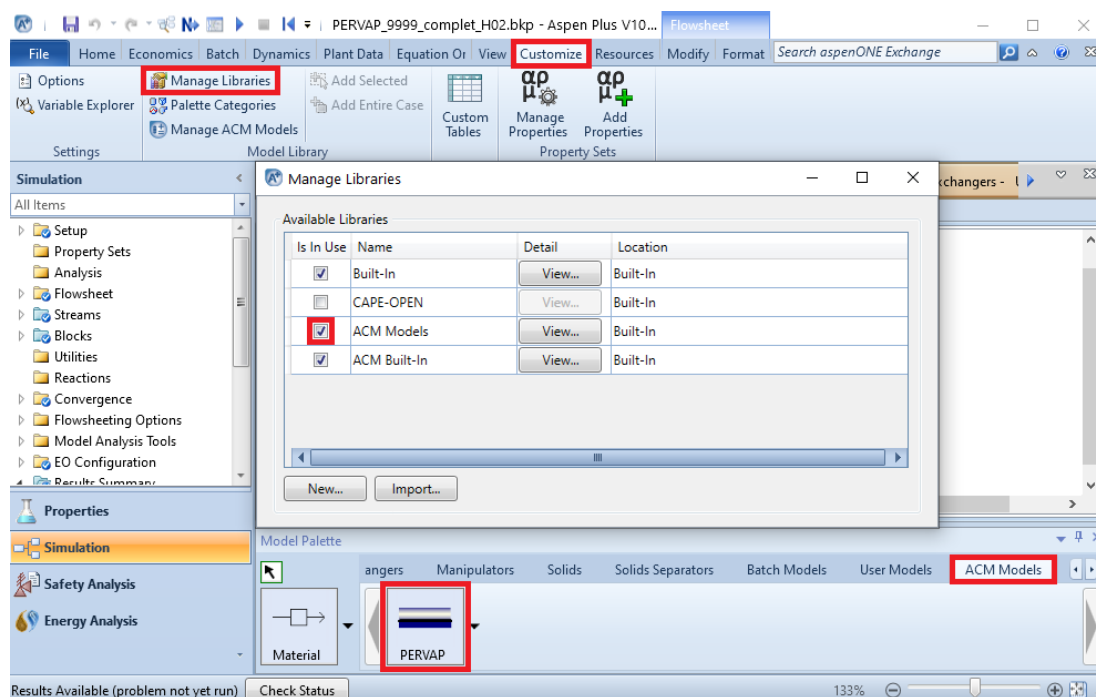


Figura 14. Disponibilização do modelo exportado no Aspen Plus™.

Uma nova simulação foi iniciada, com a definição dos componentes (etanol e água) e o modelo termodinâmico (NRTL). Com o intuito de posterior comparação do modelo a processos da literatura, as informações de fluxo e composição para a corrente de entrada foram reproduzidas da mistura M1 (etanol/água), apresentada no trabalho de Brito et al. (2016). Os dados de temperatura e pressão são os especificados experimentalmente para a operação da membrana, definidos por Qariouh et al. (1999). Todas essas informações estão indicadas na Tabela 3. A especificação de pureza para o etanol na corrente de produto foi de 99,99% em massa.

Os equipamentos que constituem uma unidade de pervaporação, apresentados anteriormente na Figura 12 foram adicionados: os módulos de PV exportados do Aspen Custom Modeler™, trocadores de calor tipo *Heater* foram utilizados tanto para

representar os aquecedores que intercalam os módulos de PV, quanto para o condensador, um misturador tipo *Mixer* e o bloco *Pump* para a bomba de vácuo.

Tabela 3. Especificações da corrente de alimentação.

Variáveis	Valores
Temperatura	40 °C
Pressão	1 atm
Vazão mássica	1886 Kg/h
Fração mássica de etanol	93,00 %
Fração mássica de água	7,00 %

Para o módulo de pervaporação foram especificados: a área da seção transversal, definida pelo fluxograma apresentado na Figura 13, a espessura da membrana (l), igual a 160 μ m; e a queda de pressão entre o lado da alimentação e a corrente de permeado, indicada pela Equação (15).

$$\Delta P = P_F - P_P \quad (15)$$

Visto que a corrente de alimentação está a 1 atm e a de permeado a 0,133 kPa (Qariouh et al. 1999), o ΔP foi de 101,192 kPa.

Os aquecedores foram definidos para reestabelecer a temperatura de pressão da corrente de alimentação, 40°C e 1 atm. O condensador foi especificado para a mesma pressão da corrente de permeado (0,133 kPa) e uma fração de vapor igual zero. Para a bomba de vácuo foi definida uma pressão de descarga de 1 atm.

3.10 Consumo Específico de Energia

O consumo específico de energia (SEC), Equação (16), é um tipo de indicador energético que relaciona a quantidade total de energia demandada por determinado processo para a produção de uma unidade de massa ou mol de produto dentro das especificações desejadas.

$$SEC = \frac{Q}{F_R} \quad (16)$$

onde Q corresponde ao somatório da energia requerida pelos trocadores de calor, condensador e bomba de vácuo. Tal razão foi utilizada para comparar, em termos energéticos, o processo de pervaporação as tradicionais colunas de destilação disponíveis na literatura. O trabalho de Brito et al. (2016) foi tomado como base.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1. Introdução

Os modelos PERKAT e PERVAP foram implementados na plataforma Aspen Custom Modeler™ e comparados aos dados experimentais de Qariouh et al. (1999). Após a validação do melhor modelo, as principais variáveis do sistema foram analisadas através de análises de sensibilidade com relação a fração de etanol de entrada.

Finalmente, o modelo que apresentou maior acurácia foi exportado para o software Aspen Plus™, para a implementação de uma unidade de PV em cascata e posterior quantificação do Consumo Específico de Energia do processo.

4.2. Modelo em Aspen Custom Modeler™

Os modelos de PV desenvolvidos na plataforma Aspen Custom Modeler™, tal qual a Figura 15 indica, foram obtidos a partir da entrada de dados da corrente de alimentação (vazão, temperatura, pressão e composição), e em adicional para o modelo PERVAP, a espessura da membrana e a área da seção transversal.

O código criado em ACM para o modelo PERKAT é apresentado no Apêndice 1, enquanto o do modelo PERVAP e toda a estrutura implementada para posterior exportação ao Aspen Plus™ encontra-se no Apêndice 2.

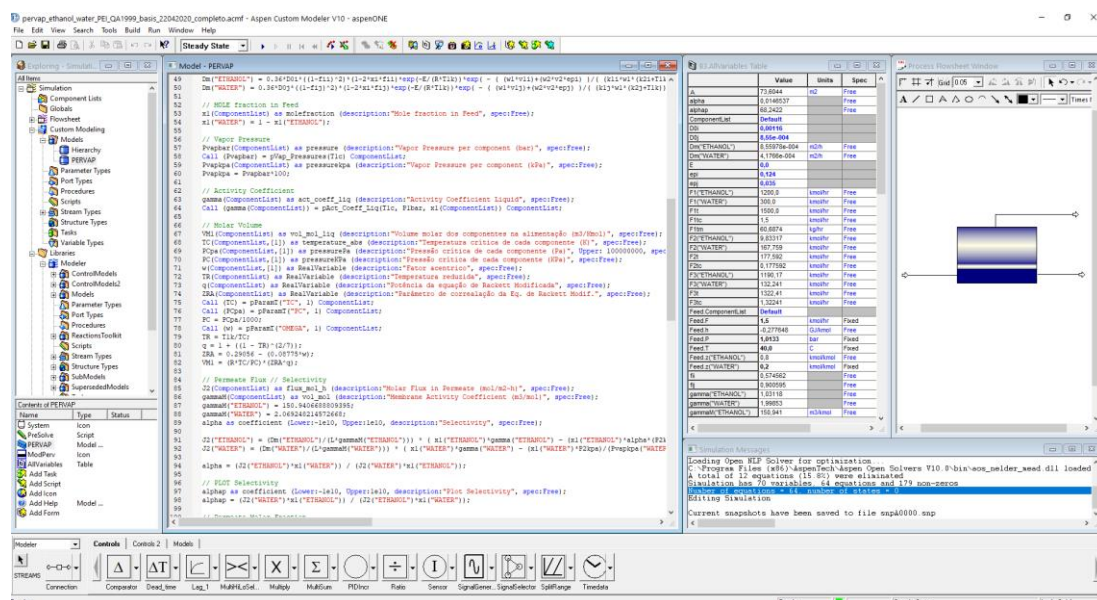


Figura 15. Modelo final gerado na plataforma Aspen Custom Modeler™.

4.3. Validação do modelo

Os parâmetros chave para a caracterização da membrana são responsáveis por imprimir de qual forma a difusão de cada componente ocorrerá através da mesma. Sendo o parâmetro de transporte ($D_i C_i^m / l \gamma^m$) referente ao modelo PERKAT e o coeficiente de atividade da membrana (γ^m) ao PERVAP. Tais variáveis foram determinadas por meio da minimização entre os resultados de cada modelo e os dados experimentais. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos, bem como os valores do coeficiente de difusão, utilizado no modelo PERVAP.

Tabela 4. Parâmetros de caracterização da membrana.

Parâmetros	PERKAT	PERVAP	
	$D_i C_i^m / l \gamma^m$ (mol h ⁻¹ m ²)	D_i^m (m ² h ⁻¹)	γ^m (m ³ mol ⁻¹)
Etanol	0,188	$8,56 \times 10^{-4}$	145,768
Água	4,358	$4,18 \times 10^{-4}$	2,034

O fluxo relativo a cada componente da corrente de permeado é apresentado na Figura 16 e confrontado aos dados experimentais de Qariouh et al. (1999). Os dados em azul referem-se aos fluxos de água no permeado (indicados pelo eixo y do lado esquerdo) e os dados em preto referem-se aos fluxos de etanol (eixo y do lado direito). Para o modelo PERKAT, o erro absoluto para os fluxos de etanol e água são de 14,36% e 27,96%, respectivamente. Para o modelo PERVAP, esses desvios são de 10,75% e 5,43%. Portanto, o modelo PERVAP (mais rigoroso) representou melhor a tendência dos dados experimentais.

É possível observar que o fluxo de água no permeado é sempre preponderante ao de etanol, pois a membrana é hidrofílica (seletiva à água). Contudo, na região de formação do azeótropo, a diferença entre os fluxos é reduzida substancialmente. Este resultado sugere a ocorrência de transporte acoplado de ambos os componentes, causado pelas fortes interações com a membrana.

Tendo em vista que o modelo PERVAP apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, este será utilizado para as demais análises, assumindo-se que este descreve o comportamento real do processo.

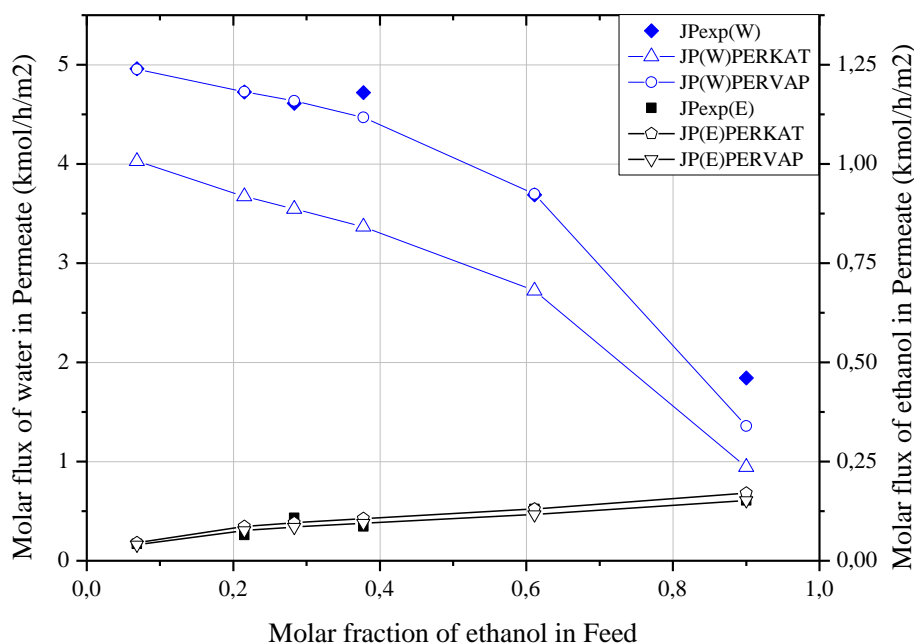


Figura 16. Variação do fluxo de permeado em função da composição de etanol na alimentação.

4.4. Seletividade

O modelo solução-difusão indica que a seletividade durante a pervaporação é governada pelas taxas de sorção e difusão dos elementos da mistura (Qariouh et al., 1999). Portanto, a seletividade da água frente ao etanol ($\alpha_{H_2O/EtOH}$) mensura a dificuldade de permeação do etanol em relação à água. A Figura 17 mostra que o aumento da composição de etanol na alimentação resulta em um crescimento diretamente proporcional ao fator de separação. Apresentando um comportamento quase linear.

Realizando uma análise conjunta entre as Figura 16 e Figura 17, pode-se destacar que o aumento da fração molar de etanol na entrada provoca considerável redução no fluxo de água no permeado, enquanto o fluxo de etanol aumenta levemente. Este comportamento é consequência do crescimento da seletividade da membrana para o etanol. Deste modo, é possível sugerir que: (1) a baixas e moderadas concentrações de etanol, as moléculas de água têm uma maior mobilidade no interior da membrana, devido ao seu menor tamanho molecular; (2) altas concentrações deslocam o gradiente de concentração, que impacta no coeficiente de atividade, e por conseguinte favorece a

permeação do componente indesejado. É importante destacar que, ainda assim, a membrana permanece preferencialmente seletiva a água em toda a faixa de concentração.

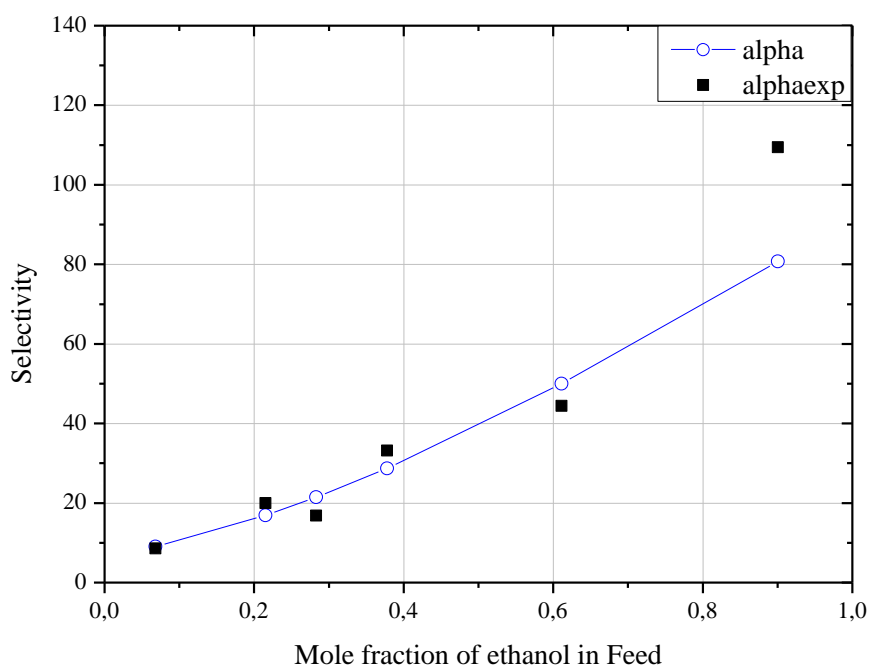


Figura 17. Efeito da composição de alimentação na seletividade ($\alpha_{H_2O/EtOH}$) da membrana PEI.

4.5. Influência da pressão no lado do permeado

De forma geral, o modelo solução-difusão sinaliza que a redução da pressão no lado do permeado favorece a difusão através da membrana. Isso acontece por causa do gradiente de concentração que se forma entre as faces que, por sua vez, deslocam o potencial químico (a força motriz do processo). Foi realizada uma análise de sensibilidade nesta pressão para verificar o seu efeito, conforme apresenta a Figura 18.

A pressão tem efeito significativo apenas em soluções com baixa concentração de etanol, inferiores a 60%. Em regiões com alta concentração de etanol o efeito da pressão é irrelevante. Este resultado reafirma a ocorrência do transporte acoplado de forma preponderante em altas concentrações de etanol. Neste caso, a permeação da água é prejudicada devido ao aumento da fração de etanol na alimentação, como mostrado na Figura 16.

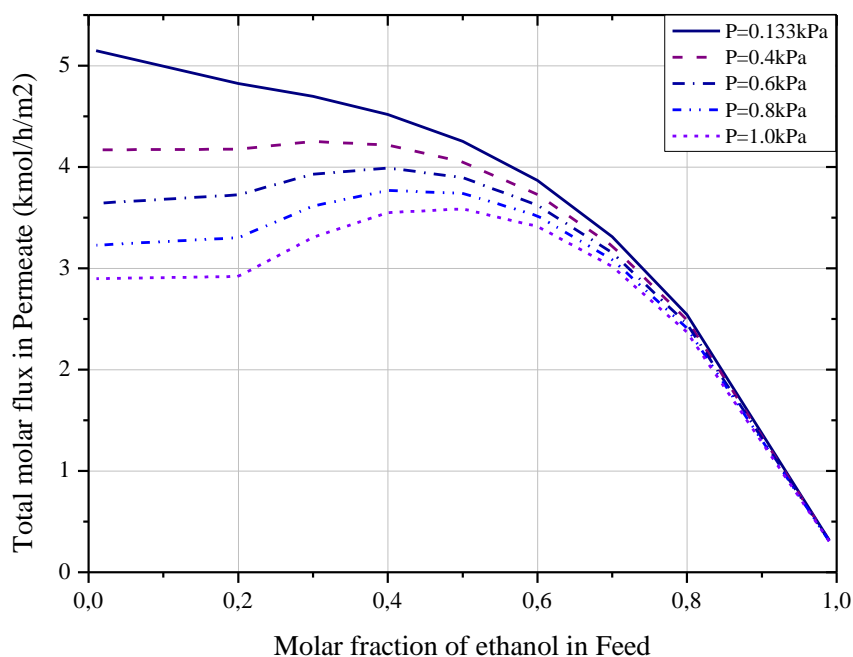


Figura 18. Influência da pressão sob o fluxo no lado do permeado.

Um comportamento quase constante do fluxo molar total da corrente de permeado pode ser observado em concentrações de etanol inferiores a 20% e nas pressões mais altas no lado do permeado. Como é sabido, são dois os fatores que promovem o gradiente do potencial químico, a diferença de concentração e de pressão entre as faces da membrana. Neste caso, para pressões no lado do permeado superiores a 0,4 kPa (que significa um menor gradiente da pressão), este fator passa a não ser preponderante sobre o fluxo de permeado. Por sua vez, fica a cargo da concentração da alimentação alcançar um gradiente mínimo necessário para promover o aumento da permeação, causando assim tal comportamento.

4.6. Influência do fluxo de alimentação / Fração de etanol recuperado

O fluxo de alimentação é uma variável que comumente pode ser utilizada para o controle da composição de saída do processo. A Figura 19 mostra a influência de tal variável na pureza do etanol na corrente de retentado apresentada.

É possível constatar que o aumento do fluxo total de entrada ocasiona uma corrente de produto com menor grau de pureza. Considerando a membrana tem uma taxa

fixa de permeação por metro quadrado, o que for acrescentado na alimentação servirá apenas para diminuir a concentração da corrente de produto.

A Figura 19 também pode ser interpretada como um diagrama x-y, mesmo indicando frações de líquido, onde a linha preta indica a composição de equilíbrio. Percebe-se que neste sistema não há limitação na separação em toda a faixa de alimentação. Portanto, não é verificada a formação de um azeótropo binário em torno de 89% molar de etanol, típico das tradicionais separações via destilação. Este resultado potencializa o emprego da pervaporação.

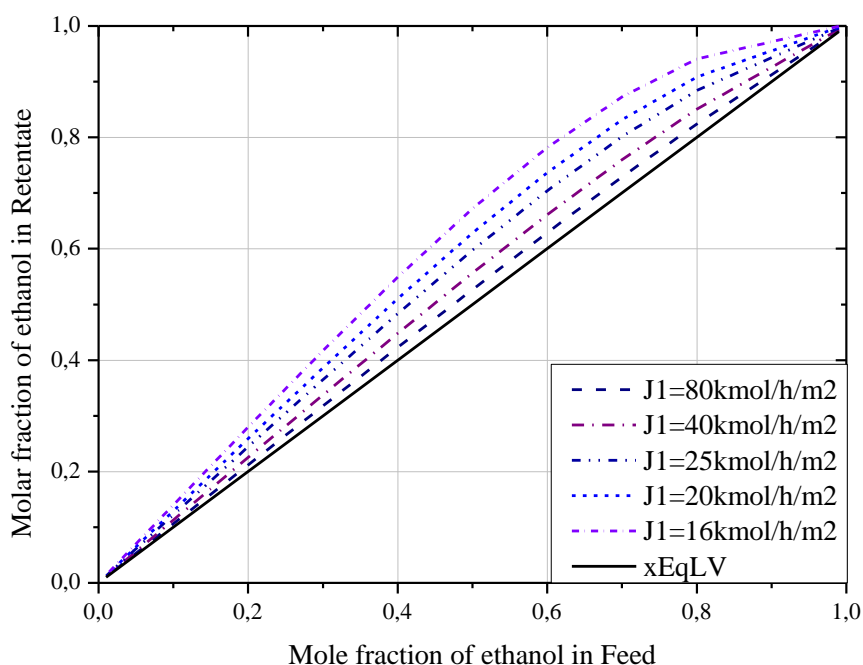


Figura 19. Influência do fluxo de alimentação na pureza de etanol na corrente de Retentado.

A Figura 20 apresenta a recuperação de etanol na corrente de retentado quando o fluxo de alimentação é variado. Observa-se uma menor eficiência da membrana na recuperação de etanol quando há baixa concentração de etanol na entrada. Esta recuperação pode ser melhorada com o aumento do fluxo inicial. É importante destacar que a fração recuperada, mesmo no desempenho mais fraco, é superior a 93%. Para altas concentrações de etanol na alimentação, este valor pode variar entre 98.9 e 99.8% (molar).

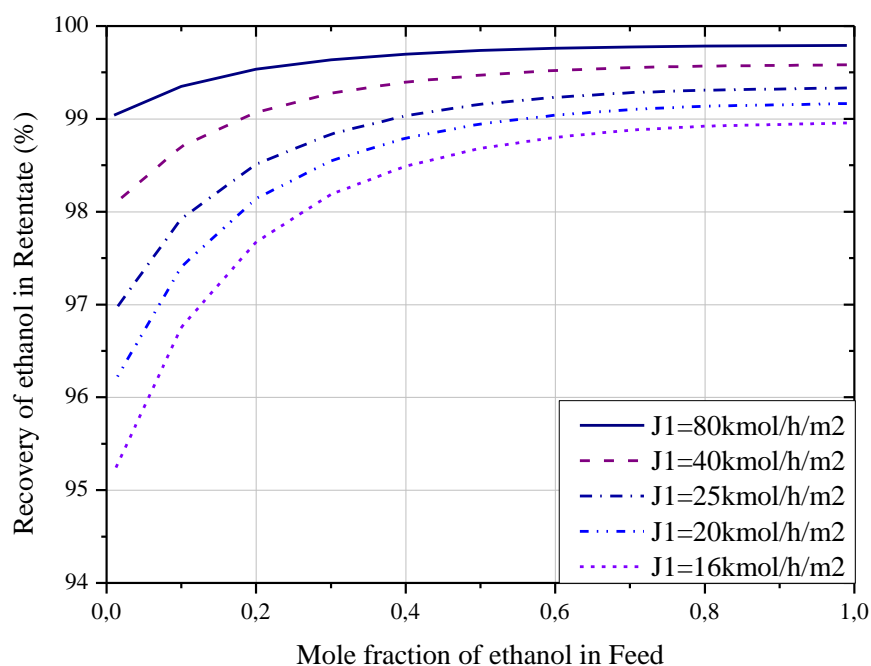


Figura 20. Recuperação de etanol em função do fluxo total e composição de alimentação.

4.7. Modelo PERVAP no Aspen Plus™

O modelo PERVAP foi exportado para o Aspen Plus™, por meio de uma .DLL disponível em sua biblioteca, com o intuito de simular uma unidade de pervaporação em cascata. A Figura 21 apresenta a tela do software com o fluxograma do processo, constituído por quatro módulos de pervaporação, três trocadores de calor, um misturador, um condensador e uma bomba de vácuo.

Como dados de entrada foi utilizada uma corrente de alimentação de 1886 kg/h, com 93% e 7% em massa de etanol e água, respectivamente (Brito et al., 2016). Os principais resultados obtidos para cada uma das correntes encontram-se na Tabela 5.

Observa-se que a especificação de pureza alcançada é de 99,99% em massa de etanol na corrente de produto do último módulo. Para a corrente total de permeado (após o *Mixer*), 73,49% em massa de água foi alcançado na fase vapor, posteriormente condensada pelo trocador de calor (COND01) e comprimida para a pressão atmosférica pela bomba de vácuo (P01).

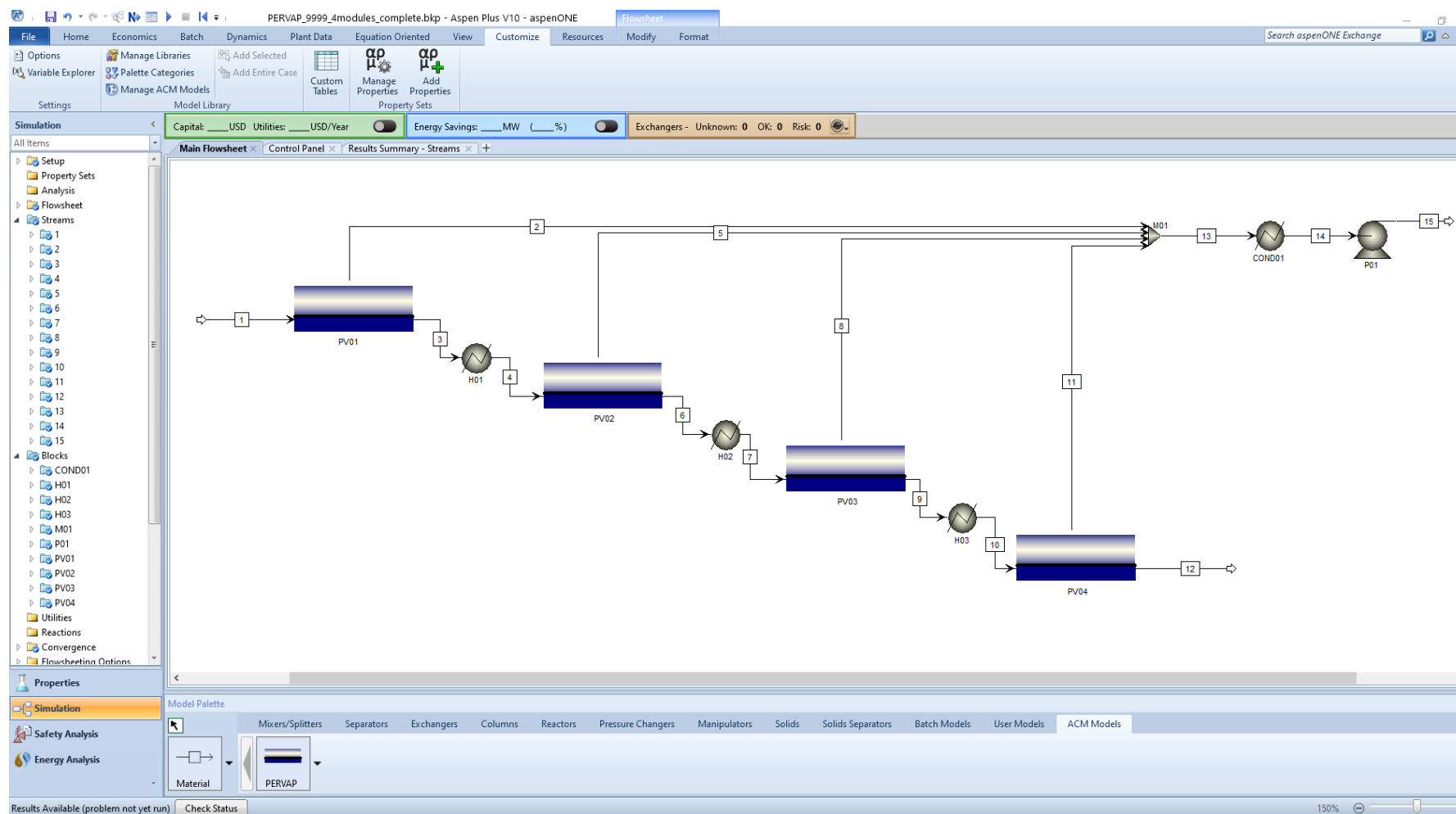


Figura 21. Unidade de pervaporação completa no Aspen Plus™.

Tabela 5. Principais resultados das correntes da unidade de pervaporação.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido
Temperatura (°C)	40,00	40,00	20,00	40,00	40,00	20,00	40,00	40,00	20,00	40,00	40,00	25,58	40,00	-25,68	-25,58
Pressão (bar)	1,0133	0,0013	1,0133	1,0133	0,0013	1,0133	1,0133	0,0013	1,0133	1,0133	0,0013	1,0133	0,0013	0,0013	1,0133
Fluxo Molar (kmol/h)	45,4011	2,3479	43,0531	43,0531	2,2657	40,7874	40,7874	2,1862	38,6012	38,6012	1,5514	37,0498	8,3513	8,3513	8,3513
Etanol	38,0729	0,1516	37,9212	37,9212	0,1916	37,7296	37,7296	0,2772	37,4524	37,4524	0,4120	37,0404	1,0325	1,0325	1,0325
Água	7,3282	2,1963	5,1319	5,1319	2,0741	3,0578	3,0578	1,9090	1,1488	1,1488	1,1394	0,0095	7,3188	7,3188	7,3188
Fração Molar															
Etanol	0,8386	0,0646	0,8808	0,8808	0,0846	0,9250	0,9250	0,1268	0,9702	0,9702	0,2656	0,9997	0,1236	0,1236	0,1236
Água	0,1614	0,9354	0,1192	0,1192	0,9154	0,0750	0,0750	0,8732	0,0298	0,0298	0,7344	0,0003	0,8764	0,8764	0,8764
Fluxo Mássico (kg/h)	1886,000	46,552	1839,448	1839,448	46,194	1793,253	1793,253	47,162	1746,091	1746,091	39,507	1706,584	179,416	179,416	179,416
Etanol	1753,980	6,9848	1746,995	1746,995	8,8284	1738,167	1738,167	12,772	1725,395	1725,395	18,981	1706,413	47,5665	47,5665	47,5665
Água	132,0200	39,568	92,4524	92,4524	37,366	55,0867	55,0867	34,390	20,6963	20,6963	20,526	0,1706	131,849	131,849	131,849
Fração Mássica															
Etanol	0,9300	0,1500	0,9497	0,9497	0,1911	0,9693	0,9693	0,2708	0,9881	0,9881	0,4805	0,9999	0,2651	0,2651	0,2651
Água	0,0700	0,8500	0,0503	0,0503	0,8089	0,0307	0,0307	0,7292	0,0119	0,0119	0,5195	0,0001	0,7349	0,7349	0,7349

A área referente a cada módulo foi determinada de acordo com o algoritmo apresentado anteriormente na Figura 13. Os resultados foram de 1,097 m², 1,331 m², 1,845 m² e 2,625 m², respectivamente para os módulos PV1, PV2, PV3 e PV4, indicados na Figura 21.

Conforme verificado na Tabela 5, o aumento das áreas é justificado pelo fato de que à medida que cada módulo é acrescentado ao processo, a composição de etanol aumenta ao final de cada corrente de produto, que é a corrente de entrada do módulo seguinte.

Como já constatado anteriormente, o aumento da composição de etanol na alimentação favorece a ocorrência do transporte acoplado do componente indesejado, que por sua vez, diminui o fluxo total permeado por metro quadrado de membrana, e reduz a quantidade de calor latente perdido. Assim, é possível utilizar uma maior área de membrana para uma dada quantidade de calor fixa (definida pelo ΔT de 20°C assumido).

Percebe-se, também, que o fluxo de alimentação diminui ao longo dos módulos. O que favorece a obtenção de um produto com elevada pureza. A fração de etanol recuperado pelas correntes 3, 6, 9 e 12 são 99,60%, 99,49%, 99,27% e 98,90% respectivamente. Conforme comentado anteriormente, constata-se que a redução do fluxo prejudica o percentual de etanol recuperado.

4.8. Consumo Específico de Energia

O consumo específico de energia (SEC) foi calculado visando comparar, em termos energéticos, a unidade de pervaporação simulada com tradicionais processos de destilação disponíveis na literatura.

Para uma alimentação de 1886 kg/h, a unidade de pervaporação produziu 37,05 kmol/h de etanol a 99,99% molar. Para esta produção, foram necessários 28,22 kW para o H01, 27,14 kW para o H02, 26,06 kW para o H03, 112,76 kW para o condensador e 0,017 kW para a bomba de vácuo.

Foram considerados os trabalhos de Tutui-Avila et al. (2014) para destilação extrativa convencional (CS) e termicamente acoplada (TCS), e aos de Brito et al., (2016) para a destilação extrativa com (CS+) e sem (CS-) integração térmica, e termicamente acoplada com (TCS+) e sem (TCS-) integração térmica. A Tabela 6 compara o SEC obtido pela unidade de pervaporação (UPV) com os trabalhos supracitados.

Tabela 6. Comparação do consumo específico de energia.

	CS ^a	CS ^{-b}	CS ^{+b}	TCS ^a	TCS ^{-b}	TCS ^{+b}	UPV
SEC (kW/kmol)	29,86	23,05	18,30	26,05	23,97	18,03	5,24

^a Tutui-Avila et al. (2014)

^b Brito et al., (2016)

Observa-se que a UPV apresenta SEC três vezes menor do que a via mais econômica (TCS+), o que equivale a uma redução de 70%. Com este resultado, a pervaporação demonstra seu potencial energético frente aos processos de destilação.

Assim como este trabalho, outras fontes da literatura obtiveram resultados promissores. Khazaei et al. (2018) mostraram que a PV em cascata obteve um consumo 2 vezes menor de energia, comparada a um processo de destilação extrativa na separação de tolueno e i-octano. Servel et al. (2014) obtiveram um ganho energético de 20% comparada a destilação para a separação de ácido acético e água. Processos híbridos também têm quantificado ganhos energéticos na ordem de 40%, como mostrado pelos trabalhos de Novita et al. (2018) e Derl Pozo Gomez et al. (2009).

É importante destacar que somente o SEC e savings de energia não são suficientes para avaliar a escolha de uma tecnologia em detrimento de outra. Custos relativos à investimentos, operação e manutenção são fatores cruciais para a definição de novos projetos. A viabilidade varia de acordo com o tipo de componente a ser separado, bem como a membrana utilizada.

4.9. Limitações do modelo

Por mais que o modelo utilizado seja considerado rigoroso, quando comparado com outros disponíveis na literatura, como os de Khazaei et al. (2018) e Babaie et al. (2020), o presente modelo apresenta algumas limitações:

- A permeação é avaliada em apenas uma direção;
- Não leva em consideração efeitos fluidodinâmicos, como a polarização da concentração;
- O coeficiente de difusão, pela teoria do volume livre, não leva em consideração a variação da temperatura e composição do sistema;

- Não reporta informações com relação ao dimensionamento do módulo de pervaporação.

Ainda assim, este modelo pode fazer uma avaliação rápida e robusta com relação a capacidade de permeação da membrana. Modelos com tal estrutura são adequados para uma comparação rápida de diferentes configurações do sistema e uma estimativa aproximada da demanda de energia e custos de instalação (Schiffmann e Repke, 2015).

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos futuros

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A modelagem fenomenológica do processo de pervaporação, utilizando uma membrana de poli(éter emida) para separar a mistura azeotrópica, etanol/água, foi implementada no software Aspen Custom Modeler™. Duas abordagens foram investigadas: PERKAT e PERVAP. Os modelos foram confrontados com dados da literatura e o PERVAP representou os dados experimentais com maior acurácia. Estes resultados confirmam a importância de incluir as variáveis que correlacionam as características morfológicas da membrana na modelagem do processo.

A partir da avaliação do comportamento dos perfis de fluxos na corrente de permeado e seletividade, constatou-se que o aumento da concentração de etanol na entrada promove a ocorrência do transporte acoplado do elemento indesejado através da membrana, afetando de forma significativa a permeação da água no meio.

A redução da pressão no lado do permeado facilita a difusão, devido a intensificação do gradiente do potencial químico entre as faces da membrana. Entretanto, tem efeito preponderante em concentrações de etanol inferiores a 60% na alimentação. Por outro lado, para pressões superiores a 0,4 kPa se faz necessário um gradiente de concentração mínimo para promover o aumento da permeação.

Através da análise do comportamento da composição do etanol na corrente de produto final, foi possível constatar a não formação do ponto de azeotropia, sendo possível alcançar elevado teor de pureza. Todavia, a uma composição constante, o aumento do fluxo de alimentação resulta em um produto menos concentrado. Em contrapartida, favorece o índice de recuperação de etanol, que pode variar entre 93 e 99,8%.

Por meio da exportação do modelo da plataforma Aspen Custom Modeler™ para o Aspen Plus™, foi possível realizar a simulação de uma unidade completa de pervaporação em cascata, tal qual sistemas reais.

Observou-se que o aumento da área da seção transversal da membrana a cada módulo adicionado ao sistema, se deve ao aumento da composição de alimentação, que reduz a taxa de permeação por metro quadrado de membrana (considerando a diferença de temperatura fixa assumida de 20°C). Também foi constatado que a redução do fluxo total de alimentação em cada módulo favorece a obtenção de um produto com elevada pureza. Por outro lado, reduz a fração de etanol recuperada ao longo dos módulos.

O consumo específico de energia foi comparado com o trabalho de Brito et al. (2016). O resultado de 5,24 kW/kmol foi obtido, representando uma economia de 70%

relativo à tecnologia mais econômica de destilação do trabalho de Brito (destilação extrativa termicamente acoplada com integração térmica). Este resultado demonstra o potencial energético da pervaporação frente aos tradicionais processos de separação. Entretanto, este fator não deve ser considerado isoladamente. A avaliação econômica do processo é uma das etapas cruciais para definir a viabilidade de um processo.

Como sugestões para trabalhos futuros, podem ser citados: avaliação econômica da unidade de pervaporação, a discretização da membrana nas três direções de permeação, incluir a influência da temperatura e composição no coeficiente de difusão e adicionar a etapa de dimensionamento dos módulos de pervaporação.

Referências Bibliográficas

- ALVAREZ, M. E. T. **Modelagem e simulação do processo de pervaporação na separação de misturas azeotrópicas**. 2005. 192 f. Tese (doutorado) - Univerisdade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2005.
- ALVAREZ, M. E. Torres *et al.* Development of a Mathematical Model for Studying Bioethanol–Water Separation Using Hydrophilic Polyetherimide Membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 4, p. 2256–2265, 2008. DOI 10.1002/app. .
- ALVAREZ, M. E. Torres; MARTINI, R. F.; WOLF-MACIEL, M. R. Characterization and simulation of the pervaporation process for separating azeotropic mixtures. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 9, n. C, p. 567–572, 2001. DOI 10.1016/S1570-7946(01)80089-4. .
- ANP. 2020. **Gasolina**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-centrais-de-materias-primas-petroquimicas-cpq/gasolina>. Acesso em: 29 ago. 2020.
- ASHRAF, Muhammad Tahir *et al.* One-dimensional modeling of pervaporation systems using a semi-empirical flux model. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 502–512, 2017. DOI 10.1016/j.seppur.2016.10.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.043>.
- ASPEN CUSTOM MODELER. 2020. **Aspen Tech**. Disponível em: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-custom-modeler>. Acesso em: 29 ago. 2020.
- ASPEN TECH. Aspen Custom Modeler 2014.1 - Modeling Language - Reference Guide. p. 1–315, 2004. .
- ASPENTECH. 2020. Disponível em: <https://www.aspentech.com/>. Acesso em: 2 ago. 2020.
- BABAIE, Omid; NASR ESFAHANY, Mohsen. Optimization of a new combined approach to reduce energy consumption in the hybrid reactive distillation–pervaporation process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 151, n. December 2019, p. 107910, 2020. DOI 10.1016/j.cep.2020.107910. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107910>.
- BAKER, R. W. Overview of Membrane Science and Technology. **Membrane Technology and Applications**. 2 ed. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, Ltd., 2004. p. 1–14. DOI 10.1002/0470020393.ch1.
- BAKER, R. W. Pervaporation. **Membrane Technology and Applications**. 3 ed. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, Ltd., 2012. p. 379–416.
- BINNING, R.C.; JENNINGS, J.F.; MARTIN, E.C. **Process for removing water from organic chemicals**. . US: Patent 3,035,060. , 1962
- BINNING, R.C.; STUCKEY, J.M. **Method of separating hydrocarbons using ethyl cellulose selective membrane**. . US: Patent 2,958,657. , 1960
- BÖDDEKER, K. W. **Liquid Separations with Membranes: An Introduction to Brarrier Interference**. 2 ed ed. Hamburg, Germany: Springer Nature Switzerland,

- 2018.
- BRETAS, R. E.S.; COLLIAS, D.; BAIRD, D. G. Dynamic rheological properties of polyetherimide/polyetheretherketone/liquid crystalline polymer ternary blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 34, n. 19, p. 1492–1496, 1994. DOI 10.1002/pen.760341909.
- BRITO, K D *et al.* Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive Distillation Process. **Computers and Chemical Engineering**, v. 93, n. 4, p. 185–196, 2016. DOI 10.1016/j.compchemeng.2016.06.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.06.013>.
- BRÜSCHKE, Hartmut. **Verwendung einer mehrschichtigen Membran zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen nach dem Pervaporationsverfahren.** . [s.l.]: EP 0 096 339 B2. , 1983
- CARLSON, Eric C. Don ' t Gamble With Physical Properties. **Chemical Engineering Progress**, n. October, p. 35–46, 1996. .
- CAVALCANTI, C. J. S. **SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO COMBUSTÍVEL.** 2018. 115 p. f. Universidade Federal de Pernambuco, 2018. Disponível em: https://movisa.org.mx/images/NoBS_Report.pdf.
- CHENG, Xuanxuan *et al.* Hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal of Membrane Science**, v. 541, n. May, p. 329–346, 2017. DOI 10.1016/j.memsci.2017.07.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.009>.
- CHIANG, R.; PERRY, E. **Process for separating aqueous formaldehyde mixtures.** . US: Patents 4,067,805. , 1976
- DARVISHI, Abdolmajid *et al.* Computational fluid dynamic modeling of a pervaporation process for removal of styrene from petrochemical wastewater. **RSC Advances**, v. 6, n. 19, p. 15327–15339, 2016. DOI 10.1039/c5ra18700a. .
- DEL POZO GOMEZ, Maria T. *et al.* Reduction of energy consumption In the process industry using a heat-integrated hybrid distillation pervaporation process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 9, p. 4484–4494, 2009. DOI 10.1021/ie801540a. .
- DELTAMEM AG. 2020. Disponível em: <https://www.deltamem.ch/>. Acesso em: 31 ago. 2020.
- FAN, Senqing; XIAO, Zeyi; LI, Minghai. Energy efficient of ethanol recovery in pervaporation membrane bioreactor with mechanical vapor compression eliminating the cold traps. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 24–30, 2016. DOI 10.1016/j.biortech.2016.03.063. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.063>.
- FIGUEIRÊDO, Marcella Feitosa de. **Obtenção De Etanol Anidro Via Destilação Extrativa: Simulação E Otimização.** 2009. 68 p. f. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, 2009.
- FIGUEROA PAREDES, Danilo A. *et al.* Screening of pervaporation membranes for the separation of methanol-methyl acetate mixtures: An approach based on the conceptual

- design of the pervaporation-distillation hybrid process. **Separation and Purification Technology**, v. 189, p. 296–309, 2017. DOI 10.1016/j.seppur.2017.08.027. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.027>.
- FONTALVO, J.; KEURENTJES, J. T.F. A hybrid distillation-pervaporation system in a single unit for breaking distillation boundaries in multicomponent mixtures. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 99, p. 158–164, 2015. DOI 10.1016/j.cherd.2015.02.019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.019>.
- FUJITA, Hiroshi. Diffusion in polymer-diluent systems. **Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung**, v. 3, n. 1, p. 1–47, 1961. DOI 10.1007/BF02189382. .
- GALIANO, Francesco; FALBO, Francesco; FIGOLI, Alberto. Polymeric Pervaporation Membranes: Organic-Organic Separation. **Nanostructured Polymer Membranes**, v. 2, p. 287–310, 2016. DOI 10.1002/9781118831823.ch7. .
- HAELSSIG, Jan B.; THIBAUT, Jules; TREMBLAY, André Y. Numerical investigation of Membrane Dephlegmation: A hybrid pervaporation-distillation process for ethanol recovery. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 11–12, p. 1226–1236, 2011. DOI 10.1016/j.cep.2011.08.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2011.08.003>.
- HARVIANTO, Gregorius Rionugroho; AHMAD, Faizan; LEE, Moonyong. A thermally coupled reactive distillation and pervaporation hybrid process for n-butyl acetate production with enhanced energy efficiency. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 124, p. 98–113, 2017. DOI 10.1016/j.cherd.2017.05.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.007>.
- HAWARD, R.N. Occupied Volume of liquids and Polymers. **Journal of Macromolecular Science**, v. C4, n. 2, p. 191–242, 1970. .
- JONQUIÈRES, Anne; ARNAL-HERAULT, Carole; BABIN, Jérôme. PERVAPORATION. In: HOEK, E.M.V.; TARABARA, V. V. (org.). **Encyclopedia of Membrane Science and Technolog.** [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 1–28.
- JUNQUEIRA, Tassia Lopes. **Simulação De Colunas De Destilação Convencional, Extrativa E Azeotrópica No Processo De Produção De Bioetanol Através Da Modelagem De Não Equilíbrio E Da Modelagem De Estágios De Equilíbrio Com Eficiência.** 2010. 185 p. f. Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- KHAZAEI, Ali *et al.* Energy consumption in pervaporation, conventional and hybrid processes to separate toluene and i-octane. **Chemical Engineering - Process Intensification**, v. 128, n. April, p. 46–52, 2018. DOI 10.1016/j.cep.2018.04.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.04.009>.
- KOBER, Philip Adolph. Pervaporation, perstillation and percrystallization. **Journal of American Chemistry**, v. 39, p. 944–948, 1917. DOI 10.3181/00379727-14-55. .
- KUJAWSKI, W. Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Environmental Protection. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 9, n. 1, p. 13–26, 2000. .

- LEE, Byung Chul; DANNER, Ronald P. Prediction of Polymer-Solvent Phase Equilibria by a Modified Group-Contribution EOS. **AIChE Journal**, v. 42, n. 3, p. 837–849, 1996. DOI 10.1002/aic.690420322. .
- LEÓN, Juan A.; SCHUUR, Boelo; FONTALVO, Javier. Hybrid distillation-pervaporation in a single unit: Experimental proof of concept in a batch operation. **Separation and Purification Technology**, v. 252, p. 117464, 2020. DOI 10.1016/j.seppur.2020.117464. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117464>.
- LOEB, Sidney; SOURIRAJAN, Srinivasa. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. **Advances in Chemistry, ACS**, v. 38, p. 117–132, 1963. DOI 10.1021/ba-1963-0038. .
- LOVASZ, Anett; MIZSEY, Peter; FONYO, Zsolt. Methodology for parameter estimation of modelling of pervaporation in flowsheeting environment. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1–3, p. 219–227, 2007. DOI 10.1016/j.cej.2007.01.038. .
- LUYBEN, William L. Control of a column/pervaporation process for separating the ethanol/water azeotrope. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 7, p. 3484–3495, 2009. DOI 10.1021/ie801428s. .
- MAFI, Amirhossein *et al.* A mathematical model for mass transfer in hydrophobic pervaporation for organic compounds separation from aqueous solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 423–424, p. 175–188, 2012. DOI 10.1016/j.memsci.2012.08.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.012>.
- NOVITA, Felicia Januarlia; LEE, Hao Yeh; LEE, Moonyong. Energy-efficient and ecologically friendly hybrid extractive distillation using a pervaporation system for azeotropic feed compositions in alcohol dehydration process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 91, p. 251–265, 2018a. DOI 10.1016/j.jtice.2018.05.023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.05.023>.
- NOVITA, Felicia Januarlia; LEE, Hao Yeh; LEE, Moonyong. Reactive distillation with pervaporation hybrid configuration for enhanced ethyl levulinate production. **Chemical Engineering Science**, v. 190, p. 297–311, 2018b. DOI 10.1016/j.ces.2018.06.024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.06.024>.
- PULYALINA, A Yu; POLOTSKAYA, G A; TOIKKA, A M. Membrane materials based on polyheteroarylenes and their application for pervaporation. **Russian Chemical Reviews**, v. 85, n. 1, p. 81–98, 2016. DOI 10.1070/rcr4546. .
- QARIOUH, Houssain *et al.* Sorption, diffusion and pervaporation of water/ethanol mixtures in polyetherimide membranes. **Polymer International**, v. 48, n. 3, p. 171–180, 1999. DOI 10.1002/(SICI)1097-0126(199903)48:3<171::AID-PI126>3.0.CO;2-W. .
- QIU, Boya *et al.* Ethanol mass transfer during pervaporation with PDMS membrane based on solution-diffusion model considering concentration polarization.

- Separation and Purification Technology**, v. 220, n. 24, p. 276–282, 2019. DOI 10.1016/j.seppur.2019.03.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.021>.
- RAMOS, L. O. **Membranas Compostas De Poliuretano Para Fracionamento De Misturas Benzeno/Hexano Por Pervaporação**. 2012. 112 f. Universidade Federal Do Rio De Janeiro, 2012.
- SCHIFFMANN, P. M. **Three step modelling approach for the simulation of industrial scale pervaporation modules**. 2014. 149 p. f. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2014.
- SCHIFFMANN, Patrick; REPKE, Jens Uwe. Experimental investigation and simulation of organophilic pervaporation in laboratory and pilot scale. **Chemical Engineering and Technology**, v. 38, n. 5, p. 879–890, 2015. DOI 10.1002/ceat.201400485. .
- SCIENCEDIRECT. 2020. **Science Direct**. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/>. Acesso em: 27 jul. 2020.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3 ed. ed. [s.l.: s.n.], 2011.
- SERVEL, Clément *et al.* Improved energy efficiency of a hybrid pervaporation/distillation process for acetic acid production: Identification of target membrane performances by simulation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 18, p. 7768–7779, 2014. DOI 10.1021/ie500467k. .
- SHAO, P.; HUANG, R. Y.M. Polymeric membrane pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 287, n. 2, p. 162–179, 2007. DOI 10.1016/j.memsci.2006.10.043. .
- SHARMA, Deepansh; SAINI, Anita. **Bioethanol: Product Separation Methods**. In: **Lignocellulosic Ethanol Production from a Biorefinery Perspective**. 1 ed. ed. [s.l.]: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2020.
- SINGH, Prabhat R.; ELAZIZ, Mohamed Abd; XIONG, Shengwu. Modified Spider Monkey Optimization based on Nelder–Mead method for global optimization. **Expert Systems with Applications**, v. 110, p. 264–289, 2018. DOI 10.1016/j.eswa.2018.05.040. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2018.05.040>.
- SMITHA, B. *et al.* Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review. **Journal of Membrane Science**, v. 241, n. 1, p. 1–21, 2004. DOI 10.1016/j.memsci.2004.03.042. .
- SOARES, Lenilton Santos *et al.* Pervaporation as an alternative for adding value to residues of oyster (*Crassostrea gigas*) processing. **Separation and Purification Technology**, v. 232, n. August 2019, p. 115968, 2020. DOI 10.1016/j.seppur.2019.115968. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115968>.
- STRAZIK, W.F.; PERRY, E. **Process for the separation of styrene from ethylbenzene**. . US: Patent 3,776,970. , 1972
- TOTH, Andras Jozsef; MIZSEY, Peter. Methanol removal from aqueous mixture with

- organophilic pervaporation: Experiments and modelling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 98, p. 123–135, 2015. DOI 10.1016/j.cherd.2015.04.031. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.031>.
- TSURU, Toshinori; WANG, Jinhui. Pervaporation. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 1–23.
- TUTUTI-AVILA, Salvador; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, Arturo; HAHN, Juergen. Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 82, p. 88–100, 2014. DOI 10.1016/j.cep.2014.05.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.05.005>.
- VALENTÍNYI, Nóra; CSÉFALVAY, Edit; MIZSEY, Peter. Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 1, p. 174–183, 2013. DOI 10.1016/j.cherd.2012.07.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.001>.
- VRENTAS, J. S.; DUDA, J. L. Diffusion in Polymer - Solvent Systems - 1. Reexamination of the Free-Volume Theory. **J Polym Sci Polym Phys Ed**, v. 15, n. 3, p. 403–416, 1977. DOI 10.1002/pol.1977.180150302. .
- VRENTAS, James S.; DUDA, J. Larry. Molecular diffusion in polymer solutions. **AIChE Journal**, v. 25, n. 1, p. 1–24, 1979. DOI 10.1002/aic.690250102. .
- WANG, Yan *et al.* Membrane Pervaporation. *In*: RAMASAMY, Shri; HUANG, Hua-Jiang; RAMARAO, Bandaru V. (org.). **Separation and Purification Technologies in Biorefineries**. [s.l.]: John Wiley & Sons, Ltd., 2013. p. 259–299. DOI 10.1002/9781118493441.ch10.
- WIJMANS; J. G.; BAKER; R. W. The Solution–Diffusion Model: A Unified Approach to Membrane Permeation. *In*: YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B.D. (org.). **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**. [s.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. p. 159–189. DOI 10.1002/047002903X.

APÊNDICE 1

Modelo PERKAT

Modelo PERKAT

Implementado na plataforma Aspen Custom Modeler™

```

1 Model PERKAT
2
3 // Initial variables
4 P1kpa as pressurekpa (description:"Feed pressure (kPa)", value:101.33,
spec:Fixed);
5 P1bar as pressure (description:"Feed pressure (bar)", spec:Free);
6 T1k as temperature_abs (description:"Feed temperature (K)", value:313.15,
spec:Fixed);
7 T1c as temperature (description:"Feed temperature (°C)", spec:Free);
8 P2kpa as pressurekpa (description:"Permeate pressure (kPa)", value:0.133,
spec:Fixed);
9
10 TP(ComponentList) as flux_mol_h (description:"Transport parameter (kmol/h-
m2)", spec:Fixed); //
spec:Fixed
11 //TP("ETHANOL") = 0.2326; //
12 //TP("WATER") = 0.9126;
13
14 // Units conversions
15 T1k = T1c + 273.15;
16 P1kpa = P1bar*100;
17
18 // Experimental data
19 N as IntegerSet([1:6]); // N° experimental data
20 // MOLAR Fraction in Feed - Experimental Data
21 x1(N,ComponentList) as molefraction (description:"Molar Fraction in Feed",
spec:Free);
22 // Component j
23 x1(1,"WATER") = 0.0997;
24 x1(2,"WATER") = 0.389;
25 x1(3,"WATER") = 0.62225;
26 x1(4,"WATER") = 0.717;
27 x1(5,"WATER") = 0.7847;
28 x1(6,"WATER") = 0.93165;
29 // Component i
30 x1(N,"WATER") = 1 - x1(N,"ETHANOL");
31
32 // MOLAR Flux in PERMEATE - Experimental Data
33 J2exp(N,ComponentList) as flux_mol_h (description:"Molar Flux per Component
in Permeate (kmol/h-m2)
(Exp. Data)", spec:Free);
34 // Component i
35 J2exp(1,"ETHANOL") = 0.15195;
36 J2exp(2,"ETHANOL") = 0.13045;
37 J2exp(3,"ETHANOL") = 0.08645;
38 J2exp(4,"ETHANOL") = 0.10815;
39 J2exp(5,"ETHANOL") = 0.06505;
40 J2exp(6,"ETHANOL") = 0.04235;
41 // Component j
42 J2exp(1,"WATER") = 1.8417;
43 J2exp(2,"WATER") = 3.68945;
44 J2exp(3,"WATER") = 4.7201;
45 J2exp(4,"WATER") = 4.60975;
46 J2exp(5,"WATER") = 4.72685;
47 J2exp(6,"WATER") = 4.96045;
48
49 // MOLAR Fraction in Permeate - Experimental Data
50 x2exp(N,ComponentList) as molefraction (description:"Experimental Molar
Fraction in Permeate", spec:
Free);
51 FOR z IN ComponentList DO
52 x2exp(N, z) = J2exp(N, z) / (J2exp(N, "ETHANOL") + J2exp(N, "WATER"));

```

```

53 ENDFOR
54
55 // Selectivity - Experimental Data
56 alphaexp(N) as coefficient (description:"Selectivity", Upper:200,
spec:Free);
57 alphaexp(N) =
J2exp(N, "WATER") * x1(N, "ETHANOL") / (J2exp(N, "ETHANOL") * x1(N, "WATER"));
58
59 // Activit Coefficient
60 gamma(N, ComponentList) as act_coeff_liq (description:"Activity Coefficient",
spec:Free);
61 FOR z IN N DO
62 Call (gamma(z, ComponentList)) = pAct_Coeff_Liq(T1c, P1bar,
x1(z, ComponentList)) ComponentList;
63 ENDFOR
64
65 // Vapor Pressure
66 Pvpabar(ComponentList) as pressure (description:"Components Vapor Pressure
in Feed (bar)", spec:Free);
67 PvpkPa(ComponentList) as pressurekpa (description:"Components Vapor
Pressure in Feed (kPa)", spec:
Free);
68 Call (Pvpabar) = pVap_Pressures(T1c) ComponentList;
69 PvpkPa = 100 * Pvpabar;
70
71 // Molar Volume - Modified Rackett Equation
72 R as cteofideal gases (description:"Constante of ideial gases (J/mol-K)",
value:8.314);
73 VM1(ComponentList) as vol_mol_liq (description:"Molar Volume per Component
in Feed (m3/Kmol)", spec:
Free);
74 TC(ComponentList, [1]) as temperature_abs (description:"Critical Temperature
per Component (K)", spec:
Free);
75 PCpa(ComponentList, [1]) as pressurePa (description:"Critical Pressure per
Component (Pa)", Upper:
1000000000, spec:Free);
76 PC(ComponentList, [1]) as pressureKPa (description:"Critical Pressure per
Component (KPa)", spec:Free);
77 w(ComponentList, [1]) as RealVariable (description:"Acentric Factor",
spec:Free);
78 TR(ComponentList) as RealVariable (description:"Reduced Temperature",
spec:Free);
79 q(ComponentList) as RealVariable (description:"Exponent of the Modified
Rackett Equation", spec:Free);
80 ZRA(ComponentList) as RealVariable (description:"Correlation Parameter of
the Modified Rackett
Equation", spec:Free);
81 Call (TC) = pParamT("TC", 1) ComponentList;
82 Call (PCpa) = pParamT("PC", 1) ComponentList;
83 PC = PCpa / 1000;
84 Call (w) = pParamT("OMEGA", 1) ComponentList;
85 TR = T1k / TC;
86 q = 1 + ((1 - TR)^(2/7));
87 ZRA = 0.29056 - (0.08775 * w);
88 VM1 = (R * TC / PC) * (ZRA^q);
89
90 // Permeate Molar Flux
91 J2(N, ComponentList) as flux_mol_h (description:"Molar Flux of Permeate
(mol/h-m2)", spec:Free);
92 FOR z IN ComponentList DO
93 FOR i IN N DO
94 J2(i, z) = TP(z) * (VM1(z) / (R * T1k)) * ((P1kpa - P2kpa) / (1 - exp((VM1(z) * (P2kpa -
P1kpa)) / (R * T1k)))) * ( gamma
(i, z) * x1(i, z) ) - ( (P2kpa * x2exp(i, z) / PvpkPa(z)) * exp(VM1(z) * (PvpkPa(z) -
P1kpa) / (R * T1k)) ) );
95 ENDFOR

```

```

96 ENDFOR
97
98 // Permeate Molar Fraction
99 x2(N,ComponentList) as molefraction (description:"Experimental Molar
Fraction in Permeate", spec:Free
);
100 FOR z IN ComponentList DO
101 x2(N,z) = J2(N,z)/(J2(N,"ETHANOL")+J2(N,"WATER"));
102 ENDFOR
103
104 // Selectivity
105 alpha(N) as coefficient (description:"Selectivity", spec:Free);
106 alpha(N) = J2(N,"WATER")*x1(N,"ETHANOL")/(J2(N,"ETHANOL")*x1(N,"WATER"));
107
108 // Função erro / F. Obejetivo
109 RS(N,ComponentList) as coefficient (description:"Residual Error",
spec:Free);
110 s as coefficient (description:"Number of Samples", lower:0, upper:50,
value: size(N), spec:Fixed);
111 error(ComponentList) as coefficient (description:"Average Error
(RSS/MRSS)", lower:0, upper:1, spec:
Free);
112
113 FOR z in ComponentList DO
114 FOR i in N DO
115 RS(i,z) = ABS(J2(i,z)-J2exp(i,z))/J2exp(i,z);
116 ENDFOR
117 error(z) = SIGMA(RS(N,z))/s;
118 ENDFOR
119
120 End

```


APÊNDICE 2

Modelo PERVAP genérico

Modelo PERVAP genérico

Implementado na plataforma Aspen Custom Modeler™

```

1 Model PERVAP
2
3 // Condições de iniciais //
4 L as length (description:"Thickness of membrane (m)", value:3.5e-5,
spec:Fixed);
5 P1bar as pressure (description:"Pressure in Feed (bar)", spec:Free);
6 P1kpa as pressurekpa (description:"Pressure in Feed (kPa)", value:101.33 ,
spec:Free);
7 T1k as temperature_abs (description:"Temperature in Feed (K)", spec:Free);
8 T1c as temperature (description:"Temperature in Feed (°C)", value:78,
spec:Free);
9 P2bar as pressure (description:"Pressure in Permeate (bar)", spec:Free);
10 P2kpa as pressurekpa (description:"Pressure in Permeate (kPa)", spec:Free);
11 PD as pressurekpa (description:"Pressure Drop (bar)", value: 101.197,
spec:Fixed);
12 P2kpa = P1kpa - PD;
13
14 // Units Conversions //
15 T1k = T1c + 273.15;
16 P1kpa = P1bar*100;
17 P2kpa = P2bar*100;
18
19 // Vapor Pressure //
20 Pvapbar(ComponentList) as pressure (description:"Vapor Pressure per
component (bar)", spec:Free);
21 Call (Pvapbar) = pVap_Pressures(T1c) ComponentList;
22 Pvapkpa(ComponentList) as pressurekpa (description:"Vapor Pressure per
component (kPa)", spec:Free);
23 Pvapkpa = Pvapbar*100;
24
25 // Molar Volume //
26 VM1(ComponentList) as vol_mol_liq (description:"Volume molar dos
componentes na alimentação
(m3/Kmol)", spec:Free);
27 R as cteofidealgases (description:"Constant of Ideal Gases (J/mol-K)",
value:8.314);
28 TC(ComponentList,[1]) as temperature_abs (description:"Temperatura crítica
de cada componente (K)",
spec:Free);
29 PCpa(ComponentList,[1]) as pressurePa (description:"Pressão crítica de cada
componente (Pa)", Upper:
100000000, spec:Free);
30 PC(ComponentList,[1]) as pressureKPa (description:"Pressão crítica de cada
componente (KPa)", spec:
Free);
31 w(ComponentList,[1]) as RealVariable (description:"Fator acentrico",
spec:Free);
32 TR(ComponentList) as RealVariable (description:"Temperatura reduzida",
spec:Free);
33 q(ComponentList) as RealVariable (description:"Potência da equação de
Rackett Modificada", spec:Free);
34 ZRA(ComponentList) as RealVariable (description:"Parâmetro de correção
da Eq. de Rackett Modif.",
spec:Free);
35 Call (TC) = pParamT("TC", 1) ComponentList;
36 Call (PCpa) = pParamT("PC", 1) ComponentList;
37 PC = PCpa/1000;
38 Call (w) = pParamT("OMEGA", 1) ComponentList;
39 TR = T1k/TC;
40 q = 1 + ((1 - TR)^(2/7));
41 ZRA = 0.29056 - (0.08775*w);
42 VM1 = (R*TC/PC)*(ZRA^q);

```

```

43
44 // Diffusion Coeficiente //
45 E as RealParameter (value:0);
46
47 v2 as RealParameter (value:0.804);
48 k3 as RealParameter (value:6.93e-4); // K12/lamba
49 k4 as RealParameter (lower:-1000, value:-509.9); // K22-Tg2
50
51 D0i as RealParameter (value:11.6e-4);
52 xi as RealParameter (value:0.043);
53 v1i as RealParameter (value:0.985);
54 epi as RealParameter (value:0.124);
55 k1i as RealParameter (value:0.312e-3);
56 k2i as RealParameter (value:111.8);
57
58 D0j as RealParameter (value:8.55e-4);
59 xj as RealParameter (value:0.053);
60 v1j as RealParameter (value:1.071);
61 epj as RealParameter (value:0.035);
62 k1j as RealParameter (value:2.18e-3);
63 k2j as RealParameter (lower:-1000, value:-152.29);
64
65 w1 as RealParameter (value:1); // Mass Fraction of i
66 w2 as RealParameter (value:1); // Mass Fraction of j
67
68 fii as coefficient (lower:0, upper:1, spec:Free);
69 fii = 0.574562;
70 fij as coefficient (lower:0, upper:1, spec:Free);
71 fij = 0.900595;
72
73 Dm(ComponentList) as diffusioncoef (description:"Diffusion Coefficient of
membrane (m2/h)", spec:Free);
74 Dm("ETHANOL") = 0.36*D0i*((1-fii)^2)*(1-2*xi*fii)*exp(-E/(R*T1k))*exp(- (
(w1*v1i)+(w2*v2*epi) )/( (
k1i*w1*(k2i+T1k)+(k3*w2*(k4-T1k)) ) );
75 Dm("WATER") = 0.36*D0j*((1-fij)^2)*(1-2*xi*fij)*exp(-E/(R*T1k))*exp(- (
(w1*v1j)+(w2*v2*epj) )/( (
k1j*w1*(k2j+T1k)+(k3*w2*(k4-T1k)) ) );
76
77
78 //////////////// Mass Balance ////////////////
79
80 // Mole //
81 J1t as flow_mol (description:"Molar Flux in Feed (Kmol/h)", value:45.4011,
spec:Free);
82 J2t as flow_mol (description:"Molar Flux in Permeate (Kmol/h)", spec:Free);
83 J3t as flow_mol (description:"Molar Flux in Retentate (Kmol/h)",
spec:Free);
84
85 J1(ComponentList) as flow_mol (description:"Molar Flux in Feed (Kmol/h)",
spec:Free);
86 J2(ComponentList) as flow_mol (description:"Molar Flux in Permeate
(Kmol/h)", spec:Free);
87 J3(ComponentList) as flow_mol (description:"Molar Flux in Retentate
(Kmol/h)", spec:Free);
88
89 x1(ComponentList) as molefraction (description:"Mole fraction in Feed",
spec:Free);
90 //x1("WATER") = 0.161411;
91 //x1("ETHANOL") = 0.838589;
92 x2(ComponentList) as molefraction (description:"Mole fraction in Permeate",
spec:Free);
93 x3(ComponentList) as molefraction (description:"Mole fraction in
Retentate", spec:Free);
94 //x3e as molefraction (description:"Mole fraction in Retentate",
value:0.9999, spec:Fixed);
95 //x3("ETHANOL") = x3e;

```

```

96
97 // Determine the Mass Flux in Permeate //
98 J2a(ComponentList) as flux_mol_h (description:"Molar Flux in Permeate
(Kmol/m2/h)", spec:Free);
99 alpha as coefficient (Lower:-1e10, Upper:1e10, description:"Selectivity",
spec:Free);
100 gammaM(ComponentList) as vol_mol (description:"Membrane Activity
Coefficient (m3/Kmol)", spec:Free);
101 gammaM("ETHANOL") = 150.941; // RES: 150.941
102 gammaM("WATER") = 2.06925; // RES: 2.06925
103
104 gamma(ComponentList) as act_coeff_liq (description:"Activity Coefficient
Liquid", spec:Free);
105 Call (gamma(ComponentList)) = pAct_Coeff_Liq(T1c, P1bar,
x1(ComponentList)) ComponentList;
106
107 J2a("ETHANOL") = (Dm("ETHANOL")/(L*gammaM("ETHANOL"))) * (
x1("ETHANOL")*gamma("ETHANOL") - (x1(
"ETHANOL")*alpha*(P2kpa/Pvapkpa("ETHANOL")))/(1+(x1("ETHANOL")*(alpha-1))));
108 J2a("WATER") = (Dm("WATER")/(L*gammaM("WATER"))) * (
x1("WATER")*gamma("WATER") - (x1("WATER")*P2kpa
)/(Pvapkpa("WATER")*(1+x1("WATER")*(alpha-1))));
109 alpha = (J2a("ETHANOL")*x1("WATER")) / (J2a("WATER")*x1("ETHANOL"));
110 //
111
112 // Mass //
113 JM1t as flow_mass (description:"Mass Flux Total in Feed (Kg/h)",
spec:Free);
114 JM2t as flow_mass (description:"Mass Flux Total in Permeate (Kg/h)",
spec:Free);
115 JM3t as flow_mass (description:"Mass Flux Total in Retentate (Kg/h)",
spec:Free);
116
117 JM1(ComponentList) as flow_mass (description:"Mass Flux in Feed (Kg/h)",
spec:Free);
118 JM2(ComponentList) as flow_mass (description:"Mass Flux in Permeate
(Kg/h)", spec:Free);
119 JM3(ComponentList) as flow_mass (description:"Mass Flux in Retentate
(Kg/h)", spec:Free);
120
121 xM1(ComponentList) as massfraction (description:"Mass Fraction in Feed
(Kg/Kg)", spec:Free);
122 xM2(ComponentList) as massfraction (description:"Mass Fraction in Permeate
(Kg/Kg)", spec:Free);
123 xM3(ComponentList) as massfraction (description:"Mass Fraction in
Retentate (Kg/Kg)", spec:Free);
124
125
126 // BM //
127 MW(ComponentList) as molweight (description:"Mole Weight (Kg/Kmol)",
spec:Free);
128 Call (MW) = pMolWeights() ComponentList;
129
130 J1 = J1t*x1;
131
132 A as area (description:"Area membrane (m2)", value:0.642841, spec:Fixed);
133
134 J2 = J2a*A;
135
136 J2t = J2("ETHANOL")+J2("WATER");
137
138 FOR d IN ComponentList DO
139 x2(d) = J2(d)/J2t;
140 ENDFOR
141
142 xM1("ETHANOL") = (x1("ETHANOL")*MW("ETHANOL"))/(
(x1("ETHANOL")*MW("ETHANOL")) + (x1("WATER")*MW(
"WATER")));

```

```

143 xM1("WATER") = 1 - xM1("ETHANOL");
144 xM2("ETHANOL") = (x2("ETHANOL")*MW("ETHANOL")) / (
(x2("ETHANOL")*MW("ETHANOL")) + (x2("WATER")*MW(
"WATER")));
145 xM2("WATER") = 1 - xM2("ETHANOL");
146
147 FOR d IN ComponentList DO
148 JM1(d) = J1(d)*MW(d);
149 JM2(d) = J2(d)*MW(d);
150 JM3(d) = J3(d)*MW(d);
151 ENDFOR
152
153 JM1t = JM1("ETHANOL")+JM1("WATER");
154 JM2t = JM2("ETHANOL")+JM2("WATER");
155
156 JM1t = JM2t + JM3t;
157 JM1t*xM1 = JM2t*xM2 + JM3t*xM3;
158
159 FOR d IN ComponentList DO
160 JM3(d) = JM3t*xM3(d);
161 ENDFOR
162
163 x3("ETHANOL") = (xM3("ETHANOL")/MW("ETHANOL")) / (
(xM3("ETHANOL")/MW("ETHANOL")) + (xM3("WATER")/MW(
"WATER")));
164 x3("WATER") = 1-x3("ETHANOL");
165
166 J3t = J3("ETHANOL")+J3("WATER");
167
168 // Energy Balance //
169 hFeed as enth_mol (description:"Enthalpy in Feed (GJ/kmol)", spec:Free);
170 hPerm as enth_mol (description:"Enthalpy in Permeated (GJ/kmol)",
spec:Free);
171 hRet as enth_mol (description:"Enthalpy in Retentated (GJ/kmol)",
spec:Free);
172 T3k as temperature_abs (description:"Temperature in Retentated (K)",
spec:Free);
173 T3c as temperature (description:"Temperature in Retentated (°C)",
spec:Free);
174 T3k = T3c + 273.15;
175
176 //Call (hFeed) = pEnth_Mol_Liq(T1c,P1bar,x1) ComponentList;
177 Call (hPerm) = pEnth_Mol_Vap(T1c,P2bar,x2) ComponentList;
178 Call (hRet) = pEnth_Mol_Liq(T3c,P1bar,x3) ComponentList;
179
180 J1t*hFeed = J2t*hPerm + J3t*hRet;
181
182 // Add Ports
183 Feed as input MoleFractionPort;
184 Permeated as output MoleFractionPort;
185 Retentated as output MoleFractionPort;
186
187 // Molar Volume Streams
188 MD1 as dens_mol (description:"Molar Volume in Feed (kmol/m3)", spec:Free);
189 MD2 as dens_mol (description:"Molar Volume in Permeated (kmol/m3)",
spec:Free);
190 MD3 as dens_mol (description:"Molar Volume in Retentated (kmol/m3)",
spec:Free);
191 //Call (MD1) = pDens_Mol_Liq(T1c, P1bar, x1) ComponentList;
192 Call (MD2) = pDens_Mol_Liq(T1c,P2bar,x2) ComponentList;
193 Call (MD3) = pDens_Mol_Vap(T3c,P1bar,x3) ComponentList;
194
195 // Connections
196 T1c = Feed.T;
197 P1bar = Feed.P;
198 x1 = Feed.z;
199 hFeed = Feed.h;
200 J1t = Feed.F;

```

```
201 1/MD1 = Feed.V;  
202  
203 T1c = Permeated.T;  
204 P2bar = Permeated.P;  
205 x2 = Permeated.z;  
206 hPerm = Permeated.h;  
207 J2t = Permeated.F;  
208 1/MD2 = Permeated.V;  
209  
210 T3c = Retentated.T;  
211 P1bar = Retentated.P;  
212 x3 = Retentated.z;  
213 hRet = Retentated.h;  
214 J3t = Retentated.F;  
215 1/MD3 = Retentated.V;  
216  
217 End
```

APÊNDICE 3

Artigo

1 **Determinação do consumo específico de energia de um modelo** 2 **rigoroso de pervaporação**

3
4 Camila Barata, Wagner Ramos, Luis Vasconcelos, Romildo Brito, Karoline Brito

5 Universidade Federal de Campina Grande

6 karoline.dantas@ufcg.edu.br

7 8 **ABSTRACT**

9 Misturas azeotrópicas são matérias-primas para importantes produtos da indústria
10 química. Devido à dificuldade de separação destas soluções processos de destilação
11 extrativa e azeotrópica são os mais utilizados atualmente e requerem elevada demanda
12 energética ou o uso de substâncias tóxicas. Neste cenário, a pervaporação mostra-se como
13 uma solução ecologicamente correta. Baseada na separação via membranas, a operação
14 em temperaturas brandas proporciona um baixo gasto de energia, o que a torna atrativa
15 economicamente. Contudo, a pervaporação ainda não é um processo disseminado na
16 indústria. Uma das justificativas é a complexidade na quantificação de variáveis relativas
17 à membrana nas mais diversas condições. Este fator resulta na ausência de modelos
18 genéricos nos softwares de simulação. Desta forma, este trabalho visa a modelagem
19 fenomenológica rigorosa de um processo de pervaporação utilizando uma membrana de
20 poli(éter imida) destinada à desidratação do etanol. O modelo foi desenvolvido na
21 plataforma Aspen Custom Modeler™. Duas abordagens foram implementadas e
22 comparadas: a PERKAT, que considera as propriedades da membrana como constantes;
23 e a PERVAP, que quantifica o coeficiente de difusão. Os resultados foram confrontados
24 com dados experimentais e o modelo PERVAP apresentou melhor desempenho. As
25 principais variáveis do processo foram avaliadas. Foi possível constatar a capacidade de
26 separação do módulo de pervaporação em romper as barreiras do azeótropo, alcançando
27 um produto com elevado nível de pureza em etanol, e recuperação de até 99.8%.
28 Adicionalmente, o modelo genérico PERVAP foi exportado ao Aspen Plus™ e uma
29 unidade de pervaporação em cascata foi simulada. O consumo específico de energia foi
30 calculado e comparado ao de processos tradicionais de separação. Uma redução de 70%
31 foi obtida comparada a destilação mais econômica.

32 **Keywords:** Pervaporação; Etanol/água; Modelagem e simulação; Aspen Custom
33 Modeler™; Aspen Plus™.

34 **Nomenclatura**

<i>Letras/Símbolos</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidades</i>
<i>C</i>	Concentração molar	mol m ⁻³
<i>D</i>	Coefficiente de difusão	mol h ⁻¹ m ⁻²
<i>D^m</i>	Coefficiente de difusão da membrana	m ² h ⁻¹
<i>D₀</i>	Fator pré-exponencial	cm ² s ⁻¹
<i>E</i>	Energia crítica	cal mol ⁻¹
<i>F</i>	Vazão mássica	kg h ⁻¹
<i>J</i>	Fluxo molar	mol h ⁻¹ m ⁻²
$\frac{K_{11}}{\gamma}$ e $\frac{K_{21}}{\gamma}$	Parâmetros do volume livre para o solvente	cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹
<i>K₁₂</i> e <i>K₂₂</i>	parâmetros do volume livre para o polímero	K
<i>l</i>	Espessura da membrana	m
<i>P</i>	Pressão	kPa
<i>p^{sat}</i>	Pressão de vapor do componente puro	kPa
<i>Q</i>	Quantidade de calor do sistema	kW
<i>R</i>	Constante dos gases ideais	m ³ Pa mol ⁻¹ K ⁻¹
<i>RC</i>	Recuperação de etanol	-
<i>SEC</i>	Consumo específico de energia	kW/kmol
<i>T</i>	Temperatura	K
<i>T_g</i>	Temperatura de transição vítrea	K
<i>v</i>	Volume molar	m ³ Kmol
\hat{V}^*	volume específico crítico livre	cm ³ g ⁻¹
<i>x</i>	Fração molar do líquido	
<i>x^M</i>	Fração mássica	
<i>y</i>	Fração molar do vapor	
<i>z</i>	Comprimento da membrana	m
<i>Letras gregas</i>		
α	Seletividade	
γ	Coefficiente de atividade do componente puro	
$\tilde{\gamma}^m$	Coefficiente de atividade da membrana	m ³ mol ⁻¹
Δ	Variação	
μ	Potencial químico	
ξ	Razão entre o volume molar da unidade de salto do solvente e do polímero	
ϕ_1	Fração de volume do solvente	
χ	Parâmetro de interação binária solvente/polímero	
ω	Fração mássica solvente/polímero	
<i>Inscritos superiores e inferiores</i>		
<i>0</i>	Substância pura	
<i>F</i>	Corrente de alimentação	
<i>P</i>	Corrente de permeado	
<i>R</i>	Corrente de retentado	
<i>i</i>	Etanol	
<i>j</i>	Água	
<i>m</i>	Superfície da membrana	

35

36

37 **1. Introdução**

38 A mistura etanol/água forma um azeótropo binário em 95.6% em massa de etanol.
39 Atualmente, os processos mais desenvolvidos para separar esta mistura são as destilações
40 extrativa e azeotrópica. No entanto, ambas requerem elevado consumo de energia e a
41 destilação azeotrópica utiliza solventes com alto nível de toxicidade. Neste sentido, a
42 pervaporação surge como uma tecnologia que visa bypassar estas desvantagens.

43 Kober (1917) foi o primeiro cientista a empregar o termo “pervaporação”. Durante
44 décadas, foi considerada apenas como uma técnica de laboratório devido à baixa
45 seletividade, baixo fluxo de permeado e elevado custo. Décadas depois, as membranas
46 assimétricas desenvolvidas por Loeb e Sourirajan (1963) obtiveram um fluxo de produto
47 promissor, o que estimulou o desenvolvimento de novas pesquisas na área. Só em 1983
48 foi construída a primeira unidade em escala piloto, instalada pela GFT Membrane
49 Systems. Essa unidade incluía uma membrana composta de polivinil-álcool (PVA) e
50 poliácridonitrila (PAN), destinada à produção de etanol (Wang et al., 2013). A primeira
51 planta em escala industrial projetada pela GFT, foi instalada por volta de 1988 em
52 Bethéniville, na França (Alvarez, 2005).

53 O processo de pervaporação (PV) é uma operação de separação que consiste na
54 vaporização parcial de uma mistura líquida através de uma membrana (Smitha et al.,
55 2004). É usada principalmente para separar misturas com características termodinâmicas
56 peculiares, como as misturas que apresentam formação de azeótropo ou ponto pinch
57 (Servel et al., 2014). A membrana é uma barreira física que separa a alimentação em
58 correntes de permeado e retentado. A força motriz do processo é o gradiente de potencial
59 químico, que resulta na diferença de concentração entre os lados opostos da membrana
60 (Tsuru e Wang, 2013).

61 A Figura 1 ilustra um módulo de PV simplificado. A alimentação corresponde a
62 uma solução líquida, a baixa temperatura e pressão atmosférica. O permeado é constituído
63 pela fração de fluido que conseguiu permear e, conseqüentemente, vaporizou. Este vapor
64 é imediatamente removido do módulo, através de um vácuo ou gás de arraste. O permeado
65 é rico no componente que apresenta maior grau de difusividade na membrana. O retentado
66 consiste na corrente de alimentação concentrada nos compostos de menor afinidade com
67 a membrana. A temperatura do retentado é menor que a temperatura de alimentação. Essa
68 diminuição ocorre por causa da evaporação do permeado, que perde calor latente. Por este
69 motivo, o tamanho do módulo de PV é limitado pela redução da temperatura.

70 A vantagem do processo de PV está no fato de que as membranas operam a
 71 temperaturas brandas e demandam apenas a reposição do calor latente perdido na
 72 mudança de fase. Em contrapartida, tem como limitação o trade-off entre capacidade
 73 produtiva e custo de instalação.
 74

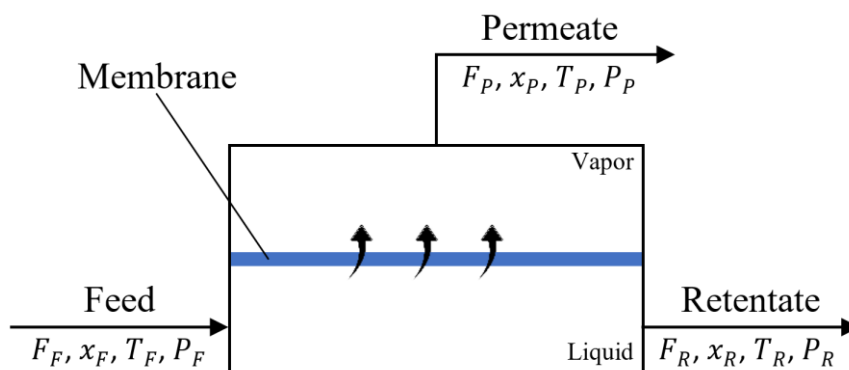


Figura 1. Módulo de pervaporação simplificado.

75

76 Os principais tipos de membranas utilizadas nos processos de PV são as
 77 poliméricas, inorgânicas e híbridas (Cheng et al., 2017). As compostas por polímeros são
 78 as mais comuns, devido ao seu baixo custo, fácil processamento, boa estabilidade
 79 mecânica e propriedades de transporte ajustáveis. Em contrapartida, membranas
 80 inorgânicas possuem alta estabilidade química e térmica, resistência ao inchaço do
 81 solvente e propriedades mecânicas mais relevantes. As membranas híbridas podem
 82 agregar atributos de ambas, tendo como principais características as múltiplas interações,
 83 estrutura multiescala, multifásica e múltiplas funcionalidades. Essas particularidades
 84 proporcionam maior liberdade no projeto e manipulação da membrana, que podem
 85 resultar em estabilidade de operação a longo prazo. A escolha da membrana mais
 86 adequada é baseada nas condições de operação do processo.

87 Modelos fenomenológicos rigorosos para simular o processo de pervaporação não
 88 são facilmente encontrados em simuladores comerciais. O Aspen Plus™, por exemplo,
 89 utiliza modelos gerais como o SEP e o SEP2. Esses modelos combinam fluxos de
 90 alimentação e separam o fluxo resultante, de acordo com as especificações fornecidas
 91 pelo usuário. Além disso, esses modelos não incluem balanço de energia.

92 É comum encontrar estudos como o de Khazaei et al. (2018) e Babaie-Esfahany
 93 (2020), em que separadores simples são utilizados para representar um módulo de PV.
 94 Esses modelos têm aplicação limitada, já que desconsideram a influência de fatores
 95 relevantes, como composição e temperatura de alimentação.

96 A escassez de modelos rigorosos para representar processos de PV tem motivado
97 pesquisas a nível mundial.

98 Toth e Mizsey (2015) investigaram a separação de metanol/água via membranas
99 organofílicas. Os autores compararam resultados da PV quando o coeficiente de
100 transporte é constante (Lovasz et al., 2007) e quando ele varia em função da concentração
101 de alimentação (Valentínyi et al., 2013), concluindo que esta última abordagem é mais
102 adequada para representar o processo. Mafi et al. (2012) estudaram a purificação do etanol
103 usando uma membrana hidrofóbica. Os autores utilizaram coeficiente de difusão
104 constante e concluíram que a concentração da alimentação tem forte influência sobre a
105 temperatura. Ashraf et al. (2017) propuseram um modelo unidimensional para a
106 desidratação de 1-butanol. Os autores consideraram a permeância como função da
107 concentração e incluíram uma relação para avaliar a influência da temperatura. Qiu et al.
108 (2019) avaliaram os efeitos da transferência de massa na purificação do etanol usando
109 membranas PDMS e mensuraram os efeitos de convecção e difusão através do modelo
110 solução-difusão. Mais recentemente, Soares et al. (2020) analisaram o padrão de fluxo
111 em um módulo de PV usando fluidodinâmica computacional

112 Visando contribuir com os recentes esforços para obter modelos representativos
113 de processos de pervaporação, este trabalho visa implementar uma unidade de
114 pervaporação utilizando a ferramenta Aspen Custom Modeler™ (ACM), da AspenTech®.
115 O ACM é uma plataforma de modelagem e simulação com linguagem orientada a objetos.
116 Foi escolhida devido a capacidade de criar, editar e reutilizar modelos personalizados de
117 processos não convencionais ou ausentes nas bibliotecas de simuladores convencionais
118 (AspenTech, 2004).

119 O módulo desenvolvido é destinado à separação da mistura etanol/água, devido à
120 relevância econômica deste sistema químico, que movimentou US\$ 89.1 bilhões em 2019
121 (Ethanol Market Size, 2020). Foram consideradas membranas poliméricas de poli(éter
122 imida) – ou PEI. Elas são utilizadas nos processos de PV na desidratação de álcoois desde
123 a década de 90. São hidrofílicas (seletivas a água) e apresentam estrutura assimétrica
124 (composta de uma camada densa skin e uma subcamada porosa tipo finger-like (Kim e
125 Lee, 2009).

126 A modelagem apresentada neste trabalho considera que a transferência de massa
127 no interior da membrana é baseada no modelo solução-difusão. Dois modelos foram
128 desenvolvidos: o primeiro determina o parâmetro de transporte do soluto na membrana a
129 partir da regressão de dados experimentais; o segundo mensura o coeficiente de difusão

130 por meio da teoria do volume livre. As duas abordagens foram comparadas aos dados
131 experimentais disponíveis na literatura. Os perfis de seletividade, temperatura da
132 alimentação, pressão no lado do permeado e fração de etanol recuperado foram
133 analisados.

134 O modelo que apresentou maior acurácia foi exportado a biblioteca do Aspen
135 Plus™ e uma unidade de pervaporação em cascata foi simulada. Afim de avaliar o gasto
136 de energia do sistema, o consumo específico de energia foi calculado e comparado aos de
137 tradicionais sistemas de destilação.

138

139 **2. Estudo de caso**

140 O sistema em estudo consiste na mistura azeotrópica etanol (i) / água (j), através
141 de uma membrana polimérica hidrofílica, a poli(éter imida) (Ultem 1000, da General
142 Electric Co.). O módulo de PV visa a remoção de água a partir de uma corrente
143 concentrada em álcool.

144 Os dados experimentais utilizados para a comparação e validação dos modelos
145 foram obtidos por Qariouh et al. (1999): a alimentação é mantida a 40 °C e 1 atm e o
146 permeado sob vácuo de 0.133 kPa.

147 As informações de entrada do modelo são: vazão, composição, temperatura e
148 pressão da corrente de alimentação e pressão no lado do permeado. Em adicional ao
149 modelo PERVAP, espessura da membrana também foi especificada.

150

151 **3. Modelagem matemática do processo pervaporação**

152

153 3.1 Hipóteses

154 As seguintes premissas foram assumidas como verdadeiras na modelagem do
155 módulo de pervaporação:

156

157 ✓ A resistência da camada limite em ambas as faces da membrana é insignificante;

158 ✓ O seio da alimentação está em equilíbrio com a face da membrana do lado da
159 alimentação;

160 ✓ O seio do permeado está em equilíbrio com a face da membrana do lado do
161 permeado;

162 ✓ A temperatura da membrana é constante no sentido da alimentação para o lado
163 do permeado e varia na direção da alimentação para a corrente de retentado (Figura 2);

- 164 ✓ A permeação ocorre em estado estacionário;
 165 ✓ Volume molar do permeante é constante;
 166 ✓ O vapor, no lado do permeado, comporta-se como gás ideal;
 167 ✓ É desconsiderado o efeito da temperatura sobre a permeação.

168

169 As considerações acima são baseadas nos trabalhos de Servel et al. (2014) e
 170 Schiffmann e Repke (2015) e não afetam acentuadamente a validade dos resultados
 171 simulados.

172

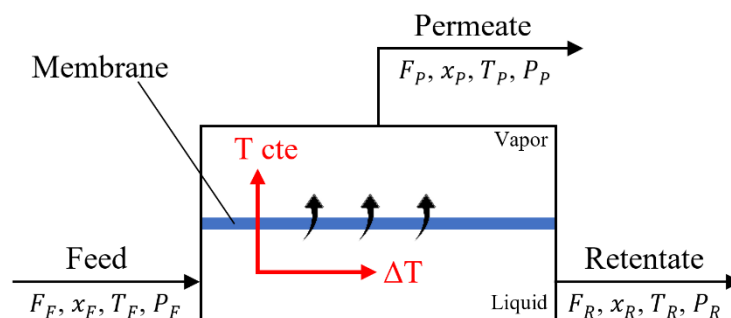


Figura 2. Variação da temperatura no módulo de pervaporação.

173

174 3.2 Balanço de massa no módulo da PV

175 O balanço de massa em um módulo de PV em estado estacionário é obtido a partir
 176 da vazão mássica das correntes de alimentação (F_F), permeado (F_P) e retentado (F_R), em
 177 kg/h:

178

$$F_F = F_P + F_R \quad (1)$$

179

180 Sabendo que a vazão de alimentação é conhecida e a de permeado será
 181 determinada através no modelo solução-difusão, a Equação (1) resultará no valor de F_R .
 182 O balanço de massa por elemento é especificado, para a determinação da composição
 183 mássica do retentado:

184

$$x_F^M F_F = x_P^M F_P + x_R^M F_R \quad (2)$$

185

186 A fração de etanol recuperado na PV, Equação (3), é dada pela razão entre fluxo
 187 e composição molar de etanol na entrada pela corrente de retentado.

$$RC = \frac{J_R x_{i,R}}{J_F x_{i,F}} \quad (3)$$

188

189 3.3 Balanço de energia no módulo da PV

190 O balanço de energia é aplicado ao módulo de PV através da entalpia molar (h),
191 em J/kmol, que é definida a partir da temperatura, pressão e composição das correntes:

192

$$J_F h_{F(T_F, P_F, x_F)} = J_P h_{P(T_P, P_P, x_P)} + J_R h_{R(T_R, P_R, x_R)} \quad (4)$$

193

194 onde J_F , J_P e J_R são as vazões molares da alimentação, permeado e retentado,
195 respectivamente, em kmol/h. Uma vez que os fluxos e as entalpias são calculados, as
196 temperaturas podem ser determinadas. Para resolver o balanço de energia, de acordo com
197 Servel et al. (2014), as seguintes considerações foram feitas:

198

- 199 ✓ A pressão da corrente de alimentação é igual a de retentado ($P_F = P_R$);
- 200 ✓ A temperatura da corrente de alimentação é igual a de permeado ($T_F = T_P$).

201

202 3.4 Transferência de massa através da membrana

203 O modelo solução-difusão é o mais amplamente utilizado para descrever, de
204 maneira unificada, a permeação através de membranas para osmose reversa,
205 pervaporação e separação de gases (Wijmans e Baker, 2006). O mecanismo é dividido
206 em três etapas: sorção; difusão e dessorção dos componentes na membrana.

207 O fluxo difusivo do componente i (etanol) através da membrana, de espessura l ,
208 em estado estacionário é definida com base na lei de Fick:

209

$$J_i = -D_i^m \frac{dC_i^m}{dz} \quad (5)$$

210

211 onde D_i^m é o coeficiente de difusão da membrana e C_i^m a concentração do componente i
212 na superfície da membrana.

213 Este trabalho avaliou duas abordagens para determinar a transferência de massa
214 através da membrana. A primeira abordagem utiliza o modelo PERKAT (Alvarez e Wolf,
215 2001), que engloba todos os parâmetros relativos à morfologia da membrana e interação
216 com soluto em uma só variável. A segunda abordagem usa o modelo PERVAP (Alvarez

217 et al., 2008), que determina o coeficiente de difusão através da teoria do volume livre e
 218 reduz a necessidade de informações experimentais.

219 A Figura 3 apresenta um esquema ilustrativo dos principais parâmetros da
 220 transferência de massa em uma membrana de PV. As duas abordagens utilizadas nesse
 221 trabalho são desenvolvidas baseando-se neste esquema.

222

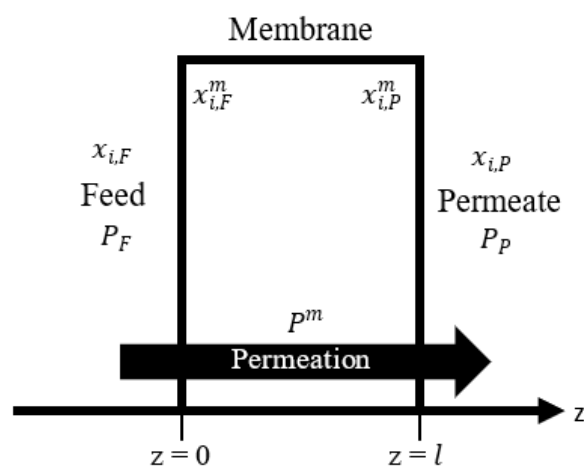


Figura 3. Esquema de transferência de massa durante PV.

223

224 3.4.1 Modelo PERKAT

225 O fluxo de permeado está relacionado ao gradiente do potencial químico
 226 conforme mostra a Equação (6):

227

$$J_i = -\frac{D_i C_i^m x_i^m}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} \quad (6)$$

228

229 O potencial químico, por sua vez, é função da composição no interior da
 230 membrana e da variação da pressão através dela:

231

$$d\mu_i = RT \ln(x_i^m \gamma^m) + v_i \Delta P \quad (7)$$

232

233 Sendo P^m a pressão em diferentes pontos da membrana, assume-se um decaimento linear:

234

$$P^m = P_F + \frac{z}{l} (P_P - P_F) \quad (8)$$

235 Para determinar a composição na face da membrana do lado da alimentação ($x_{i,F}^m$),
 236 considera-se a fase líquida em equilíbrio. Desta forma, o potencial químico no seio do
 237 fluido pode ser considerado igual ao potencial na superfície da membrana ($\mu_{i,F} = \mu_{i,F}^m$).
 238 Assim, pode ser obtida uma relação entre a composição de alimentação e os coeficientes
 239 de atividade do componente puro (γ_i) e da membrana (γ^m). As mesmas considerações
 240 foram feitas para o lado do permeado, assumindo o equilíbrio da fase vapor ($\mu_{i,P} = \mu_{i,P}^m$).
 241 Por fim, o fluxo de permeado pode ser determinado através da Equação (9).

$$242 \quad J_i = \frac{D_i C_i^m}{l \gamma^m} \frac{v_i}{RT} \frac{P_F - P_P}{1 - \exp\left[\frac{v_i(P_P - P_F)}{RT}\right]} \left\{ \gamma_{i,F} x_{i,F} - \frac{P_F y_{i,P}}{P_i^{sat}} \exp\left[\frac{v_i(P_i^{sat} - P_F)}{RT}\right] \right\} \quad (9)$$

243 onde a fração de vapor na corrente de permeado ($y_{i,P}$) deve ser indicada a partir de
 244 experimentos, uma vez que a fração de alimentação é conhecida. O termo ($D_i C_i^m / l \gamma^m$) é
 245 chamado de parâmetro de transporte, e engloba as variáveis referentes as características
 246 morfológicas e cinéticas relativos à permeabilidade da membrana, considerado como
 247 constante ao longo da mesma.

248

249 *Seletividade*

250 O fator de separação ou seletividade, é um importante parâmetro pois quantifica
 251 a capacidade do módulo em transportar determinada espécie, uma vez que a composição
 252 de alimentação é conhecida. Assim, a seletividade para uma mistura binária é indicada na
 253 Equação (10):

254

$$255 \quad \alpha_{i,j} = \frac{J_i x_{j,F}}{J_j x_{i,F}} \quad (10)$$

256

257 3.4.2 Modelo PERVAP

258 A ideia do modelo PERVAP é expressar o potencial químico em termos de
 259 concentração e incluir o termo de seletividade na Lei de Fick (Equação 5), com o intuito
 260 de não utilizar dados experimentais diretamente em sua estrutura. Desta forma, o fluxo
 261 do permeado pode ser definido como:

262

$$J_i = \frac{D_i^m}{l\gamma^m} \left(\gamma_{i,F} x_{i,F} - \frac{\alpha_{i,j} x_{i,F} p}{[1 + x_{i,F}(\alpha_{i,j} - 1)]} \right) \quad (11)$$

263

264 onde D_i^m é o coeficiente de difusão, γ^m é o coeficiente de atividade da membrana
 265 responsável por quantificar a afinidade entre a membrana com determinado componente,
 266 e $p = P_p/P_i^{sat}$ é a pressão relativa no lado do permeado. Nesta abordagem, as Equações
 267 (10) e (11) são resolvidas simultaneamente. Foi considerado que as fases vapor e líquido
 268 estão em equilíbrio ($\mu_{i,F} = \mu_{i,F}^m$ e $\mu_{i,P} = \mu_{i,P}^m$).

269

270 *Determinação do coeficiente de difusão*

271 O coeficiente de difusão é responsável por prever a dependência entre
 272 temperatura, concentração e massa molar em sistemas poliméricos e mensura a resistência
 273 a transferência de massa de cada componente. Por este motivo, sua determinação é uma
 274 etapa crucial na modelagem de sistemas difusivos. A Teoria do Volume Livre (Vrentas e
 275 Duda, 1977 e 1979) é a base para a Equação (12):

276

$$D_i^m = D_0 (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times \exp\left(-\frac{\omega_1 \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*}{\frac{K_{11}}{\gamma} \omega_1 (K_{21} - T_{g1} + T) + \frac{K_{12}}{\gamma} \omega_2 (K_{22} - T_{g2} + T)}\right) \quad (12)$$

277

278 onde D_0 é um fator pré-exponencial; E é a energia crítica necessária para que uma
 279 molécula rompa as forças atrativas que as prendem a sua vizinhança; γ é um fator de
 280 sobreposição, que contabiliza o volume livre compartilhado; \hat{V}_i^* é o volume específico
 281 crítico livre de buracos exigido para um salto difusional do componente i ; ω_i é a fração
 282 mássica de i ; ξ é a constante que expressa a razão entre o volume molar da unidade de
 283 salto do solvente e do polímero; K_{11} e K_{21} são parâmetros do volume livre para o solvente;
 284 K_{12} e K_{22} são os parâmetros para o polímero; ϕ_1 é a fração de volume do solvente; χ é o
 285 parâmetro de interação binária solvente/polímero; T_{gi} é a temperatura de transição vítrea
 286 do componente i .

287

288 Muito trabalhos publicados na literatura estão baseados nesta teoria. Por exemplo,
 289 Mafi et al. (2012) desenvolveram um modelo de pervaporação hidrofóbica para a remoção
 290 de etanol de soluções aquosas. Os autores previram de forma satisfatória os fluxos de
 291 permeado e a seletividade, e determinaram os efeitos da concentração de alimentação e
 temperatura sobre a performance do sistema. Desta forma, foi possível determinar as

292 condições de operação da PV. Um estudo feito por Darvishi et al. (2016) desenvolveu um
 293 modelo preditivo para a remoção de estireno de águas residuais provenientes de
 294 petroquímicas. Os autores compararam as teorias de volume livre de Vrentas e Duda,
 295 (1977 e 1979) e uma outra teoria proposta por Fujita (1961). Após a verificação com
 296 dados experimentais, a teoria de de Vrentas e Duda, (1977 e 1979) apresentou maior
 297 representatividade dos resultados. Entretanto, os autores constataram que a acurácia de
 298 ambas as metodologias diminui com o aumento da concentração da alimentação.

299

300 3.5 Model parameters

301 O modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) foi utilizado para a
 302 correção da não idealidade da fase líquida. Enquanto a fase vapor foi considerada como
 303 ideal. A pressão de vapor e volume molar dos componentes da mistura do lado da
 304 alimentação foram determinados a partir da equação de Antoine estendida e a equação
 305 modificada de Rackett, respectivamente.

306 Os parâmetros de volume-livre utilizados para a determinação do coeficiente de
 307 difusão são apresentados na Tabela 1 para os componentes da mistura e na Tabela 2 para
 308 o polímero.

309

310

Tabela 1. Parâmetros de volume-livre para etanol e água.

Parâmetros	Etanol	Água
\hat{V}_1^* (cm ³ g ⁻¹)	0.985	1.071
K_{11}/γ (cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹)	0.312×10 ⁻³	2.180×10 ⁻³
$K_{21} - T_{g1}$ (K)	111.80	-152.29
D_0 (cm ² s ⁻¹)	11.6×10 ⁻⁴	8.55×10 ⁻⁴
χ	0.043	0.053
ξ	0.124	0.035
E (cal mol ⁻¹)	0	0

311

312

Tabela 2. Parâmetros de volume-livre para o polímero.

Parâmetros	Polímero
\hat{V}_2^* (cm ³ g ⁻¹)	0.804
K_{12}/γ (cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹)	6.93×10 ⁻⁴
$K_{22} - T_{g2}$ (K)	-509.9

313 O volume específico livre (\hat{V}_i^*) foi estimado a partir do método de aditivos de
314 consoantes atômicas de Sugden (Haward, 1970). O parâmetro de iteração binária (χ) foi
315 calculado através do método de contribuição de grupos de Lee e Danner (1996). Os dados
316 dos parâmetros de volume-livre do polímero foram extraídos da literatura (Bretas et al.
317 1994), e são função da viscosidade e da temperatura do polímero puro.

318 Para o modelo PERVAP, se faz necessário a especificação da espessura da
319 membrana (l), igual a 160 μ m (Qariouh et al., 1999).

320

321 3.6 Numerical solution and optimization

322 A resolução numérica do sistema de equações não-lineares foi através do método
323 de Newton Mixed. Este método faz uso do método de Newton puro para etapas de
324 inicialização e de regime estacionário e o Fast Newton para etapas dinâmicas. O Fast
325 Newton atualiza a matriz jacobiana apenas quando o progresso da convergência é baixo.
326 Ao recalculas as derivadas com menos frequência, o método de Newton puro é mais
327 rápido, mas pode levar um caminho diferente para a solução, portanto sua eficácia varia.
328 Deste modo, o método Newton Mixed faz a melhor combinação entre velocidade e
329 robustez para as simulações dinâmicas (Aspen Tech, 2004). O método de Newton Mixed
330 é o método padrão do Aspen Custom Modeler™.

331 O parâmetro de transporte, referente ao modelo PERKAT, e o coeficiente de
332 atividade da membrana, do modelo PERVAP, foram determinados a partir da
333 minimização do erro relativo entre os dados experimentais e os obtidos pelos respectivos
334 modelos para o fluxo de permeado, conforme apresenta a Equação (13):

335

$$335 \quad \text{Erro}(\%) = \frac{|x_{simulation} - x_{Experimental}|}{x_{Experimental}} \times 100 \quad (13)$$

336

337 O mínimo de cada função objetivo foi determinado através do método de Nelder-
338 Mead (Simplex), que é um dos métodos de busca mais utilizados para resolver problemas
339 de minimização, pois é eficiente e compacto. Esse método foi originalmente publicado
340 em 1965 e é aplicado na resolução de problemas multidimensionais sem derivadas (Sing
341 et al., 2018).

342

343

344

345 3.7 Simulação em Aspen Plus™

346 O modelo que representou melhor os dados experimentais, foi generalizado e
 347 exportado ao Aspen Plus™. Uma nova simulação foi iniciada, com a definição dos
 348 componentes (etanol e água) e o modelo termodinâmico (NRTL). Com o intuito de
 349 posterior comparação do modelo a processos da literatura, as informações de fluxo e
 350 composição para a corrente de entrada foram reproduzidas da mistura M1 (etano/água),
 351 apresentada no trabalho de Brito et al. (2016). Os dados de temperatura e pressão são os
 352 especificados experimentalmente para a operação da membrana, definidos por Qariouh
 353 et al. (1999). Todas essas informações estão indicadas são indicadas na Tabela 3. A
 354 especificação de pureza para o etanol na corrente de produto foi de 99,99% em massa.

355

356

Tabela 3. Especificações da corrente de alimentação.

Variáveis	Valores
Temperatura	40 °C
Pressão	1 atm
Vazão mássica	1886 Kg/h
Fração mássica de etanol	93,00 %
Fração mássica de água	7,00 %

357

358 Uma unidade de pervaporação em meio industrial é constituída pelo módulo de
 359 PV, por um trocador de calor (para condensar a corrente de permeado) e por uma bomba
 360 a vácuo, conforme indicado na Figura 4.

361 Para a completa especificação do modelo foi assumida uma diferença de
 362 temperatura entre a corrente de alimentação e a de produto de 20°C (ΔT), baseada na
 363 consideração feita por Servel et al. (2014). Definida a temperatura do retentado (T_R) pela
 364 Equação (14), que por sua vez os valores para a área e a composição do produto final são
 365 retornados pelo modelo. Caso a composição do etanol anidro não seja alcançada (99,99%
 366 em massa) com o primeiro módulo, um novo é adicionado e o procedimento é repetido,
 367 até alcançar uma composição final do módulo suficientemente próxima ou maior que a
 368 da especificação. Daí para o último módulo o oposto é feito, neste ponto a composição da
 369 corrente de produto é um dado de entrada, enquanto a área e a temperatura do retentado
 370 são resultados.

371

$$\Delta T = T_F - T_R \quad (14)$$

372

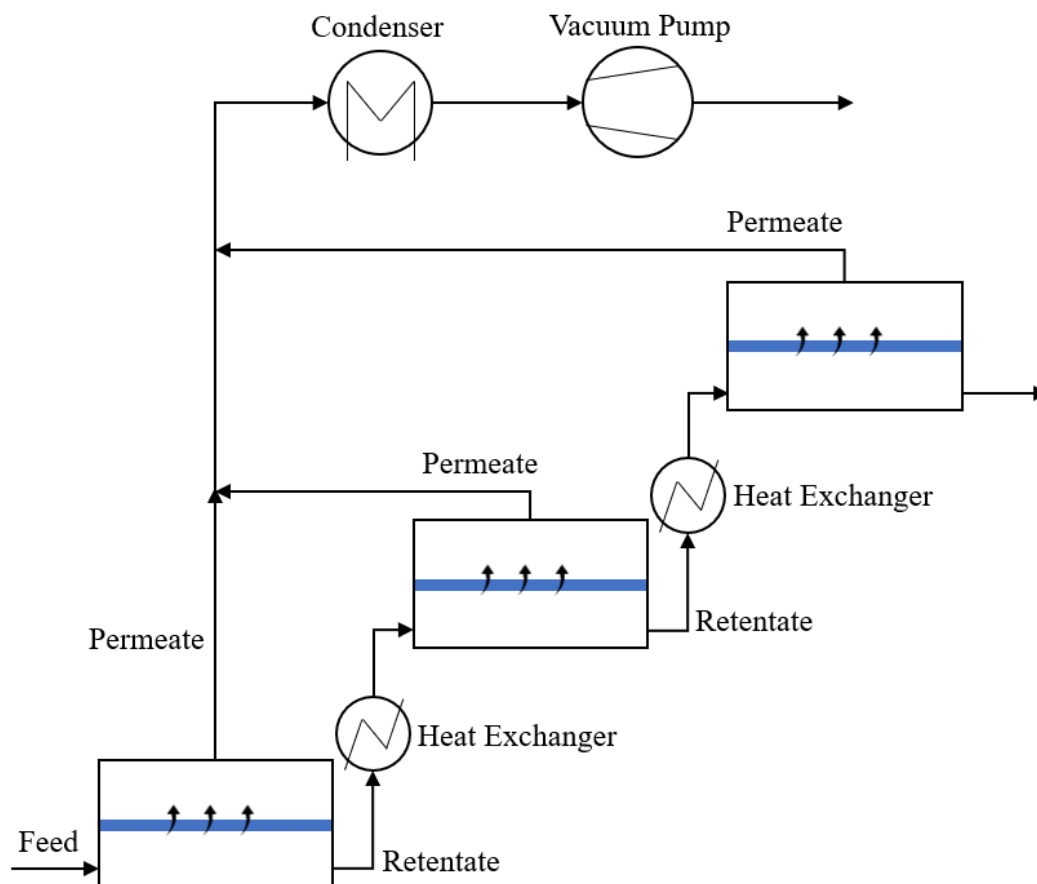


Figura 4. Processo de pervaporação em cascata.

373

374 Os equipamentos que constituem uma unidade de pervaporação foram
 375 adicionados: os módulos de PV foram exportados do Aspen Custom Modeler™,
 376 trocadores de calor tipo *Heater* foram utilizados tanto para representar os aquecedores
 377 que intercalam os módulos de PV, quanto para o condensador, um misturador tipo *Mixer*
 378 e o bloco *Pump* para a bomba de vácuo.

379 Para o módulo de PV foram especificados: a área da secção transversal, a
 380 espessura da membrana (l), igual a $160\mu\text{m}$; e a queda de pressão entre o lado da
 381 alimentação e a corrente de permeado, indicada pela Equação (15).

382

$$\Delta P = P_F - P_P \quad (15)$$

383

384 Visto que a corrente de alimentação está a 1 atm e a de permeado a 0,133 kPa (Qariouh
 385 et al. 1999), o ΔP foi de 101,192 kPa.

386 Os aquecedores foram definidos para reestabelecer a temperatura de pressão da
387 corrente de alimentação, 40°C e 1 atm. O condensador foi especificado para a mesma
388 pressão da corrente de permeado (0,133 kPa) e uma fração de vapor igual zero. Para a
389 bomba de vácuo foi definida uma pressão de descarga de 1 atm.

390

391 3.8 Determinação do Consumo Específico de Energia

392 O consumo específico de energia (SEC), Equação (16), é um tipo de indicador
393 energético que relaciona a quantidade total de energia demandada por determinado
394 processo para a produção de uma unidade de massa ou mol dentro das especificações
395 desejadas.

396

$$SEC = \frac{Q}{F_R} \quad (16)$$

397

398 onde Q corresponde ao somatório da energia requerida pelos trocadores de calor,
399 condensador e bomba de vácuo. Tal razão foi utilizada para comparar, em termos
400 energéticos, o processo de pervaporação as tradicionais colunas de destilação disponíveis
401 na literatura. O trabalho de Brito et al. (2016) foi tomado como base.

402

403 4. Resultados e discussões

404

405 4.1 Modelo em Aspen Custom Modeler™

406 Os modelos de PV desenvolvidos na plataforma Aspen Custom Modeler™, tal
407 qual a Figura 5 indica, foram obtidos a partir da entrada de dados da corrente de
408 alimentação (vazão, temperatura, pressão e composição), e em adicional para o modelo
409 PERVAP a espessura da membrana e a área da seção transversal.

410

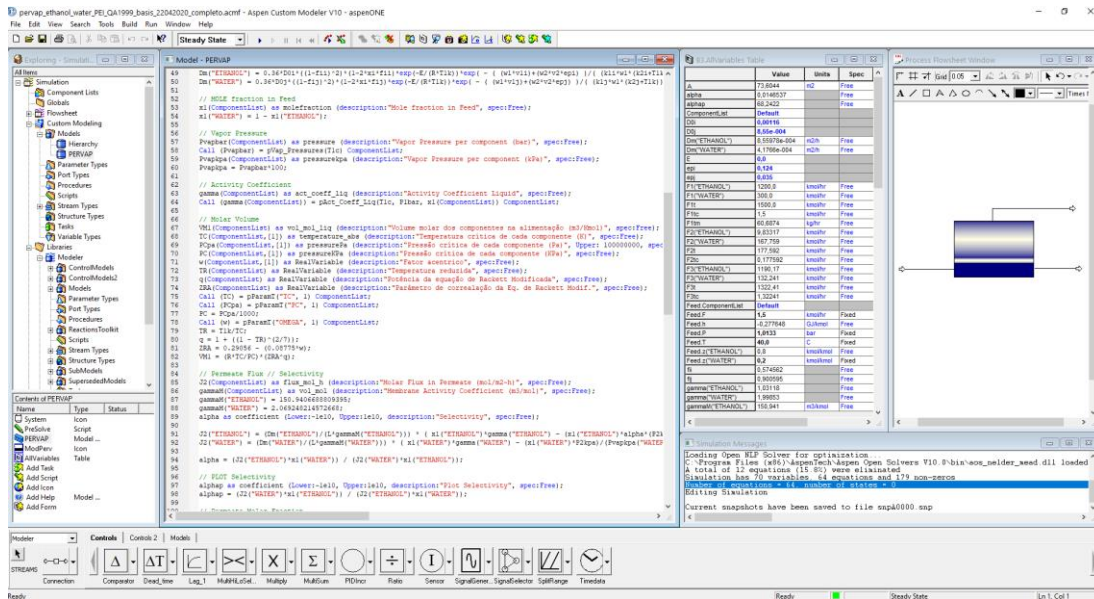


Figura 5. Modelo final gerado na plataforma Aspen Custom Modeler™.

411

412 4.2 Validação do modelo

413 Os parâmetros chave para a caracterização da membrana são responsáveis por
 414 imprimir de qual forma a difusão de cada componente ocorrerá através da mesma. Sendo
 415 o parâmetro de transporte ($D_i C_i^m / l \gamma^m$) referente ao modelo PERKAT e o coeficiente de
 416 atividade da membrana (γ^m) ao PERVAP. Tais variáveis foram determinadas por meio
 417 da minimização entre os resultados de cada modelo e os dados experimentais. A Tabela
 418 4 apresenta os resultados obtidos, bem como os valores do coeficiente de difusão,
 419 utilizado no modelo PERVAP.

420

421

Tabela 4. Parâmetros de caracterização da membrana.

Parâmetros	PERKAT	PERVAP	
	$D_i C_i^m / l \gamma^m$ (mol h ⁻¹ m ²)	D_i^m (m ² h ⁻¹)	γ^m (m ³ mol ⁻¹)
Etanol	0.188	8.56×10^{-4}	145.768
Água	4.358	4.18×10^{-4}	2,034

422

423 O fluxo relativo a cada componente da corrente de permeado é apresentado na
 424 Figura 6 e confrontado aos dados experimentais de Qariouh et al. (1999). Os dados em
 425 azul referem-se aos fluxos de água no permeado (indicados pelo eixo y do lado esquerdo)
 426 e os dados em preto referem-se aos fluxos de etanol (eixo y do lado direito). Para o modelo

427 PERKAT, o erro absoluto para os fluxos de etanol e água são de 14,36% e 27,96%,
 428 respectivamente. Para o modelo PERVAP, esses desvios são de 10,75% e 5,43%.
 429 Portanto, o modelo PERVAP (mais rigoroso) representou melhor a tendência dos dados
 430 experimentais.

431 É possível observar que o fluxo de água no permeado é sempre preponderante ao
 432 de etanol, pois a membrana é hidrofílica (seletiva à água). Contudo, na região de formação
 433 do azeótropo, a diferença entre os fluxos é reduzida substancialmente. Este resultado
 434 sugere a ocorrência de transporte acoplado de ambos os componentes, causado pelas
 435 fortes interações com a membrana.

436 Tendo em vista que o modelo PERVAP apresentou o melhor ajuste aos dados
 437 experimentais, este será utilizado para as demais análises, assumindo-se que este descreve
 438 o comportamento real do processo.

439

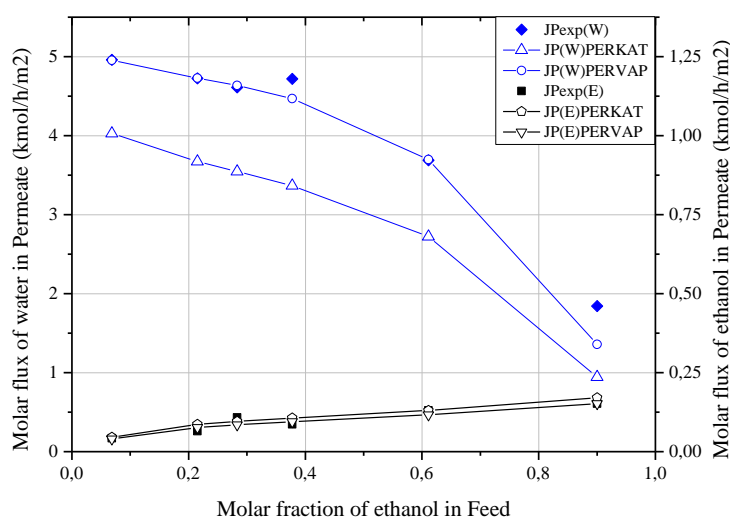


Figura 6. Variação do fluxo de permeado em função da composição de etanol na alimentação.

440

441 4.3 Seletividade

442 O modelo solução-difusão indica que a seletividade durante a pervaporação é
 443 governada pelas taxas de sorção e difusão dos elementos da mistura (Qariouh et al.
 444 (1999). Portanto, a seletividade da água frente ao etanol ($\alpha_{H_2O/EtOH}$) mensura a
 445 dificuldade de permeação do etanol em relação à água. A Figura 7 mostra que o aumento

446 da composição de etanol na alimentação resulta em um crescimento diretamente
447 proporcional ao fator de separação. Apresentando um comportamento quase linear.

448 Realizando uma análise conjunta entre as Figura 6 e Figura 7, pode-se destacar
449 que o aumento da fração molar de etanol na entrada provoca considerável redução no
450 fluxo de água no permeado, enquanto o fluxo de etanol aumenta levemente. Este
451 comportamento é consequência do crescimento da seletividade da membrana para o
452 etanol. Deste modo, é possível sugerir que: (1) a baixas e moderadas concentrações de
453 etanol, as moléculas de água têm uma maior mobilidade no interior da membrana, devido
454 ao seu menor tamanho molecular; (2) altas concentrações deslocam o gradiente de
455 concentração, que impacta no coeficiente de atividade, e por conseguinte favorece a
456 permeação do componente indesejado. É importante destacar que, ainda assim, a
457 membrana permanece preferencialmente seletiva a água em toda a faixa de concentração.
458

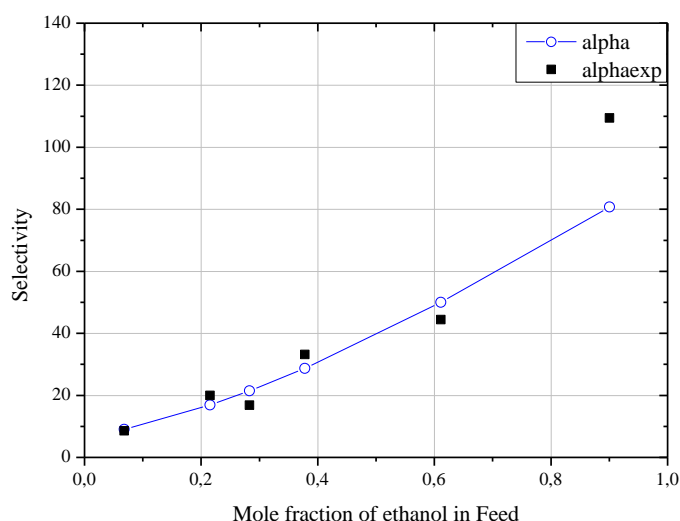


Figura 7. Efeito da composição de alimentação na seletividade ($\alpha_{H_2O/EtOH}$) da membrana PEI.

459

460 4.4 Influência da pressão no lado do permeado

461 De forma geral, o modelo solução-difusão sinaliza que a redução da pressão no
462 lado do permeado favorece a difusão através da membrana. Isso acontece por causa do
463 gradiente de concentração que se forma entre as faces que, por sua vez, deslocam o
464 potencial químico (a força motriz do processo). Foi realizada uma análise de sensibilidade
465 nesta pressão para verificar o seu efeito, conforme apresenta a Figura 8.

466 A pressão tem efeito significativo apenas em soluções com baixa concentração de
 467 etanol, inferiores a 60%. Em regiões com alta concentração de etanol o efeito da pressão
 468 é irrelevante. Este resultado reafirma a ocorrência do transporte acoplado de forma
 469 preponderante em altas concentrações de etanol. Neste caso, a permeação da água é
 470 prejudicada devido ao aumento da fração de etanol na alimentação, como mostrado na
 471 Figura 6.
 472

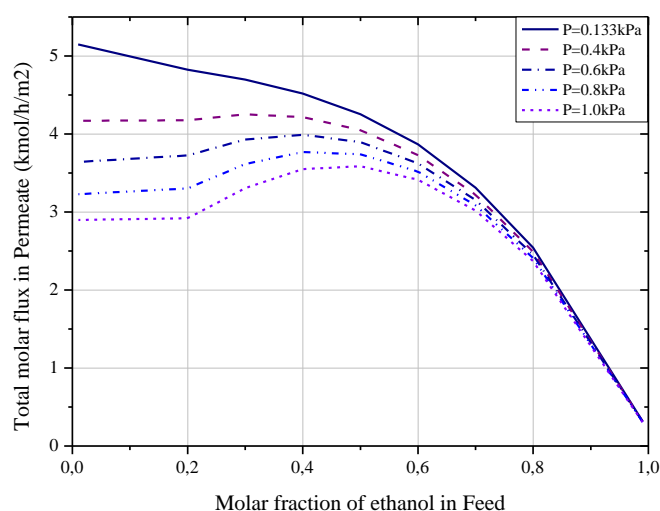


Figura 8. Influência da pressão sob o fluxo no lado do permeado.

473
 474 Um comportamento quase constante do fluxo molar total da corrente de permeado
 475 pode ser observado em concentrações de etanol inferiores a 20% e nas pressões mais altas
 476 no lado do permeado. Como é sabido, são dois os fatores que promovem o gradiente do
 477 potencial químico, a diferença de concentração e de pressão entre as faces da membrana.
 478 Neste caso, para pressões no lado do permeado superiores a 0,4 kPa (que significa um
 479 menor gradiente da pressão), este fator passar a não ser preponderante sobre o fluxo de
 480 permeado. Por sua vez, fica a cargo da concentração da alimentação alcançar um
 481 gradiente mínimo necessário para promover o aumento da permeação, causando assim tal
 482 comportamento.

483

484 4.5 Influência do fluxo de alimentação

485 O fluxo de alimentação é uma variável que comumente pode ser utilizada para o
 486 controle da composição de saída do processo. A Figura 9 mostra a influência de tal
 487 variável na pureza do etanol na corrente de retentado apresentada.

488 É possível constatar que o aumento do fluxo total de entrada ocasiona uma
 489 corrente de produto com menor grau de pureza. Considerando a membrana tem uma taxa
 490 fixa de permeação por metro quadrado, o que for acrescentado na alimentação servirá
 491 apenas para diminuir a concentração da corrente de produto.
 492

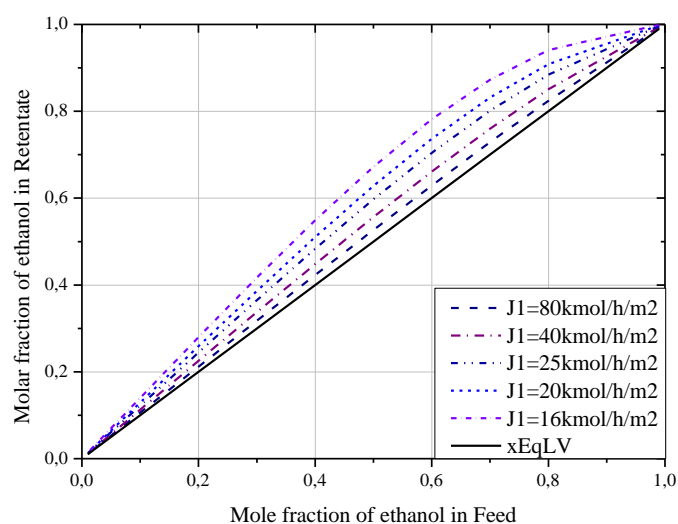


Figura 9. Influência do fluxo de alimentação na pureza de etanol na corrente de Retentado.

493

494 A Figura 9 também pode ser interpretada como um diagrama x-y, mesmo
 495 indicando frações de líquido, onde a linha preta indica a composição de equilíbrio.
 496 Percebe-se que neste sistema não há limitação na separação em toda a faixa de
 497 alimentação. Portanto, não é verificado a formação de um azeótropo binário em torno de
 498 89% molar de etanol, típico das tradicionais separações via destilação. Este resultado
 499 potencializa o emprego da pervaporação.

500

501 A Figura 10 apresenta a recuperação de etanol na corrente de retentado quando o
 502 fluxo de alimentação é variado. Observa-se uma menor eficiência da membrana na
 503 recuperação de etanol quando há baixa concentração de etanol na entrada. Esta
 504 recuperação pode ser melhorada com o aumento do fluxo inicial. É importante destacar
 505 que a fração recuperada, mesmo no desempenho mais fraco, é superior a 93%. Para altas
 506 concentrações de etanol na alimentação, este valor pode variar entre 98.9 e 99.8% (molar).

506

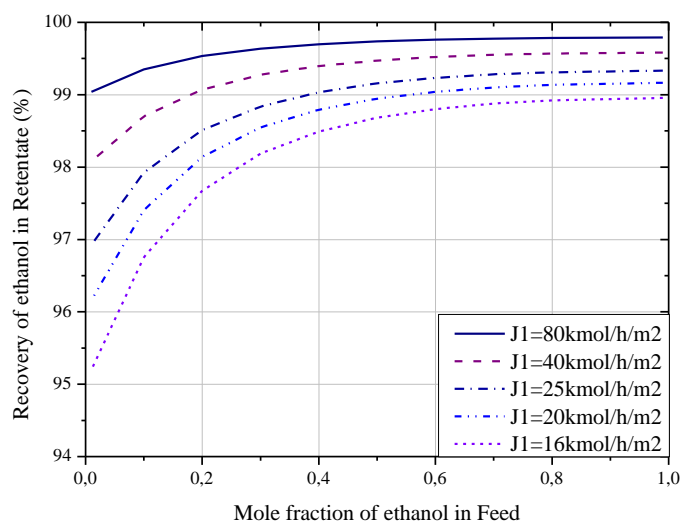


Figura 10. Recuperação de etanol em função do fluxo total e composição de alimentação.

507

508 4.6 Modelo PERVAP no Aspen Plus™

509 O modelo PERVAP foi exportado para o Aspen Plus™, por meio de uma .DLL
 510 disponível em sua biblioteca, com o intuito de simular uma unidade de pervaporação em
 511 cascata. A Figura 11 apresenta a tela do software com o fluxograma do processo,
 512 constituído por quatro módulos de pervaporação, três trocadores de calor, um misturador,
 513 um condensador e uma bomba de vácuo.

514 Como dados de entrada foi utilizada uma corrente de alimentação de 1886 kg/h,
 515 com 93% e 7% em massa de etanol e água, respectivamente (Brito et al., 2016). Os
 516 principais resultados obtidos para cada uma das correntes encontram-se na Tabela 5.

517 Observa-se que a especificação de pureza alcançada é de 99,99% em massa de
 518 etanol na corrente de produto do último módulo. Para a corrente total de permeado (após
 519 o *Mixer*), 73,49% em massa de água foi alcançado na fase vapor, posteriormente
 520 condensada pelo trocador de calor (COND01) e comprimida para a pressão atmosférica
 521 pela bomba de vácuo (P01).

522

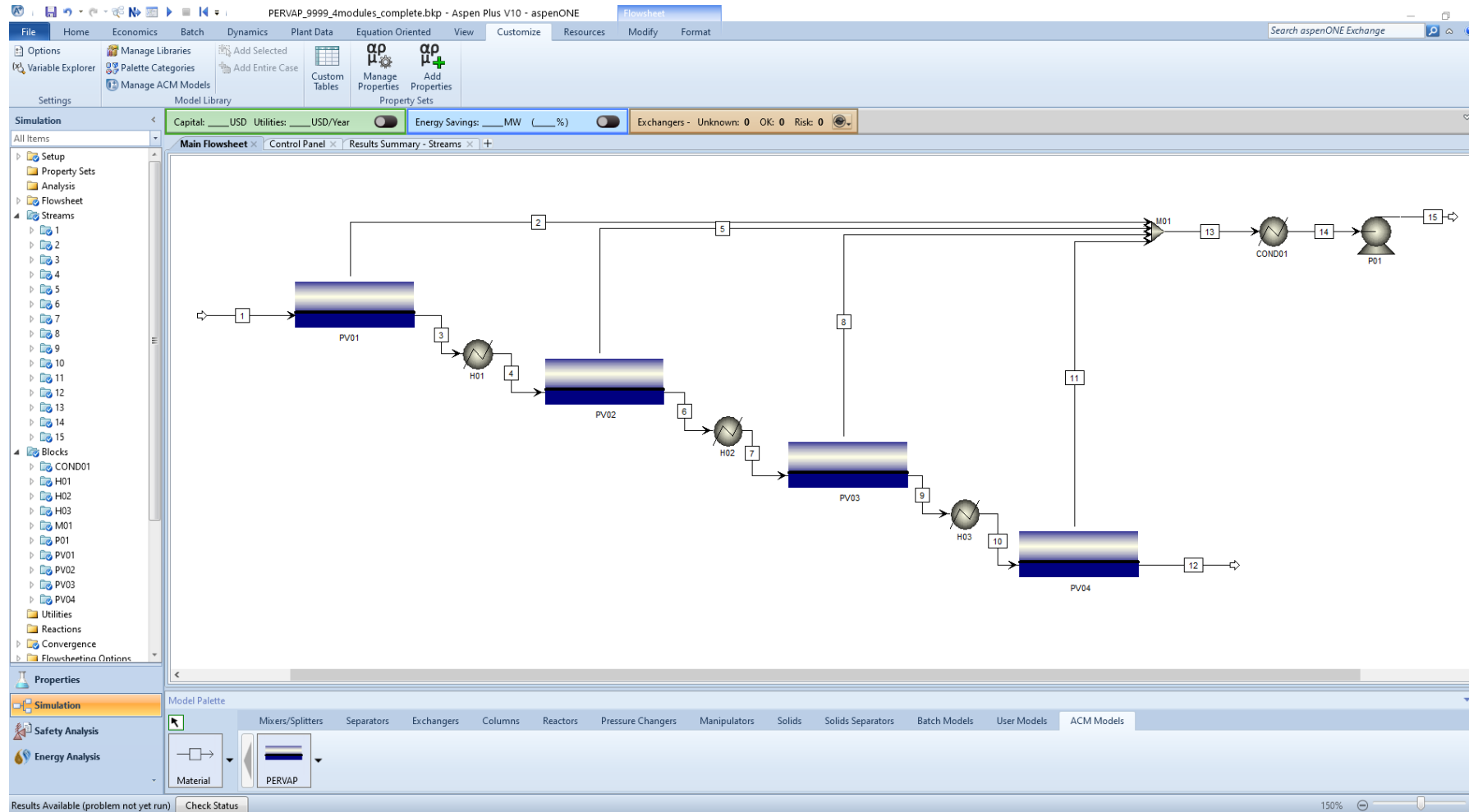


Figura 11. Unidade de Pervaporação completa no Aspen Plus™.

Tabela 5. Principais resultados das correntes da unidade de pervaporação.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido
Temperatura (°C)	40,00	40,00	20,00	40,00	40,00	20,00	40,00	40,00	20,00	40,00	40,00	25,58	40,00	-25,68	-25,58
Pressão (bar)	1,0133	0,0013	1,0133	1,0133	0,0013	1,0133	1,0133	0,0013	1,0133	1,0133	0,0013	1,0133	0,0013	0,0013	1,0133
Fluxo Molar (kmol/h)	45,4011	2,3479	43,0531	43,0531	2,2657	40,7874	40,7874	2,1862	38,6012	38,6012	1,5514	37,0498	8,3513	8,3513	8,3513
Etanol	38,0729	0,1516	37,9212	37,9212	0,1916	37,7296	37,7296	0,2772	37,4524	37,4524	0,4120	37,0404	1,0325	1,0325	1,0325
Água	7,3282	2,1963	5,1319	5,1319	2,0741	3,0578	3,0578	1,9090	1,1488	1,1488	1,1394	0,0095	7,3188	7,3188	7,3188
Fração Molar															
Etanol	0,8386	0,0646	0,8808	0,8808	0,0846	0,9250	0,9250	0,1268	0,9702	0,9702	0,2656	0,9997	0,1236	0,1236	0,1236
Água	0,1614	0,9354	0,1192	0,1192	0,9154	0,0750	0,0750	0,8732	0,0298	0,0298	0,7344	0,0003	0,8764	0,8764	0,8764
Fluxo Mássico (kg/h)	1886,000	46,552	1839,448	1839,448	46,194	1793,253	1793,253	47,162	1746,091	1746,091	39,507	1706,584	179,416	179,416	179,416
Etanol	1753,980	6,9848	1746,995	1746,995	8,8284	1738,167	1738,167	12,772	1725,395	1725,395	18,981	1706,413	47,5665	47,5665	47,5665
Água	132,0200	39,568	92,4524	92,4524	37,366	55,0867	55,0867	34,390	20,6963	20,6963	20,526	0,1706	131,849	131,849	131,849
Fração Mássica															
Etanol	0,9300	0,1500	0,9497	0,9497	0,1911	0,9693	0,9693	0,2708	0,9881	0,9881	0,4805	0,9999	0,2651	0,2651	0,2651
Água	0,0700	0,8500	0,0503	0,0503	0,8089	0,0307	0,0307	0,7292	0,0119	0,0119	0,5195	0,0001	0,7349	0,7349	0,7349

527 Os resultados para cada área da secção transversal foram de 1,097 m², 1,331 m²,
528 1,845 m² e 2,625 m², respectivamente para os módulos PV1, PV2, PV3 e PV4, indicados
529 na Figura 11.

530 Conforme verificado na Tabela 5, o aumento das áreas é justificado pelo fato de
531 que à medida que cada módulo é acrescentado ao processo, a composição de etanol
532 aumenta ao final de cada corrente de produto, que é a corrente de entrada do módulo
533 seguinte.

534 Como já constatado anteriormente, o aumento da composição de etanol na
535 alimentação favorece a ocorrência do transporte acoplado do componente indesejado, que
536 por sua vez, diminui o fluxo total permeado por metro quadrado de membrana, e reduz a
537 quantidade de calor latente perdido. Assim, é possível utilizar uma maior área de
538 membrana para uma dada quantidade de calor fixa (definida pelo ΔT de 20°C assumido).

539 Percebe-se, também, que o fluxo de alimentação diminui ao longo dos módulos.
540 O que favorece a obtenção de um produto com elevada pureza. A fração de etanol
541 recuperado pelas correntes 3, 6, 9 e 12 são 99,60%, 99,49%, 99,27% e 98,90%
542 respectivamente. Conforme comentado anteriormente, constata-se que a redução do fluxo
543 prejudica o percentual de etanol recuperado.

544

545 4.7 Consumo Específico de Energia

546 O consumo específico de energia (SEC) foi calculado visando comparar, em
547 termos energéticos, a unidade de pervaporação simulada com tradicionais processos de
548 destilação disponíveis na literatura.

549 Para uma alimentação de 1886 kg/h, a unidade de pervaporação produziu 37,05
550 kmol/h de etanol a 99,99% molar. Para esta produção, foram necessários 28,22 kW para
551 o H01, 27,14 kW para o H02, 26,06 kW para o H03, 112,76 kW para o condensador e
552 0,017 kW para a bomba de vácuo.

553 Foram considerados os trabalhos de Tutui-Avila et al. (2014) para destilação
554 extrativa convencional (CS) e termicamente acoplada (TCS), e aos de Brito et al., (2016)
555 para a destilação extrativa com (CS+) e sem (CS-) integração térmica, e termicamente
556 acoplada com (TCS+) e sem (TCS-) integração térmica. A Tabela 6 compara o SEC
557 obtido pela unidade de pervaporação (UPV) com os trabalhos supracitados.

558

559

560

561 **Tabela 6.** Comparação do consumo específico de energia.

	CS ^a	CS ^{-b}	CS ^{+b}	TCS ^a	TCS ^{-b}	TCS ^{+b}	PVC
SEC (kW/kmol)	29,86	23,05	18,30	26,05	23,97	18,03	5,24

562 ^a Tutui-Avila et al. (2014)563 ^b Brito et al., (2016)

564

565 Observa-se que a UPV apresenta SEC três vezes menor do que a via mais
566 econômica (TCS+), o que equivale a uma redução de 70%. Com este resultado, a
567 pervaporação demonstra seu potencial energético frente aos processos de destilação.

568 Assim como este trabalho, outras fontes da literatura obtiveram resultados
569 promissores. Khazaei et al. (2018) mostraram que a PV em cascata obteve um consumo
570 2 vezes menor de energia, comparada a um processo de destilação extrativa na separação
571 de tolueno e i-octano. Serval et al. (2014) obtiveram um ganho energético de 20%
572 comparada a destilação para a separação de ácido acético e água. Processos híbridos
573 também têm quantificado ganhos energéticos na ordem de 40%, como mostrado pelos
574 trabalhos de Novita et al. (2018) e Derl Pozo Gomez et al. (2009).

575 É importante destacar que somente o SEC e savings de energia não são suficientes
576 para avaliar a escolha de uma tecnologia em detrimento de outra. Custos relativos à
577 investimentos, operação e manutenção são fatores cruciais para a definição de novos
578 projetos. A viabilidade varia de acordo com o tipo de componente a ser separado, bem
579 como a membrana utilizada.

580

581 4.8 Limitações do modelo

582 Por mais que o modelo utilizado seja considerado rigoroso, quando comparado
583 com outros disponíveis na literatura, como os de Khazaei et al. (2018) e Babaie et al.
584 (2020), o presente modelo apresenta algumas limitações:

585

- 586 ▪ A permeação é avaliada em apenas uma direção;
- 587 ▪ Não leva em consideração efeitos fluidodinâmicos, como a polarização da
588 concentração;
- 589 ▪ O coeficiente de difusão, pela teoria do volume livre, não leva em consideração
590 a variação da temperatura e composição do sistema;

591 ▪ Não reporta informações com relação ao dimensionamento do módulo de
592 pervaporação.

593

594 Ainda assim, este modelo pode fazer uma avaliação rápida e robusta com relação
595 a capacidade de permeação da membrana. Modelos com tal estrutura são adequados para
596 uma comparação rápida de diferentes configurações do sistema e uma estimativa
597 aproximada da demanda de energia e custos de instalação (Schiffmann e Repke, 2015).

598

599 **5. Conclusões**

600 A modelagem fenomenológica do processo de pervaporação, utilizando uma
601 membrana de poli(éter emida) para separar a mistura azeotrópica, etanol/água, foi
602 implementada no software Aspen Custom Modeler™. Duas abordagens foram
603 investigadas: PERKAT e PERVAP. Os modelos foram confrontados com dados da
604 literatura e o PERVAP representou os dados experimentais com maior acurácia. Estes
605 resultados confirmam a importância de incluir as variáveis que correlacionam as
606 características morfológicas da membrana na modelagem do processo.

607 A partir da avaliação do comportamento dos perfis de fluxos na corrente de
608 permeado e seletividade, constatou-se que o aumento da concentração de etanol na
609 entrada promove a ocorrência do transporte acoplado do elemento indesejado através da
610 membrana, afetando de forma significativa a permeação da água no meio.

611 A redução da pressão no lado do permeado facilita a difusão, devido a
612 intensificação do gradiente do potencial químico entre as faces da membrana. Entretanto,
613 tem efeito preponderante em concentrações de etanol inferiores a 60% na alimentação.
614 Por outro lado, para pressões superiores a 0,4 kPa se faz necessário um gradiente de
615 concentração mínimo para promover o aumento da permeação.

616 Através da análise do comportamento da composição do etanol na corrente de
617 produto final, foi possível constatar a não formação do ponto de azeotropia, sendo
618 possível alcançar elevado teor de pureza. Todavia, a uma composição constante, o
619 aumento do fluxo de alimentação resulta em um produto menos concentrado. Em
620 contrapartida, favorece o índice de recuperação de etanol, que pode variar entre 93 e
621 99,8%.

622 Após exportar o modelo da plataforma Aspen Custom Modeler™ para o Aspen
623 Plus™, foi realizada a simulação de uma unidade completa de pervaporação em cascata,
624 tal qual sistemas reais.

625 Observou-se que o aumento da área da seção transversal da membrana a cada
626 módulo adicionado ao sistema, se deve ao aumento da composição de alimentação, que
627 reduz a taxa de permeação por metro quadrado de membrana (considerando a diferença
628 de temperatura fixa assumida de 20°C). Também foi constatado que a redução do fluxo
629 total de alimentação em cada módulo favorece a obtenção de um produto com elevada
630 pureza. Por outro lado, reduz a fração de etanol recuperada ao longo dos módulos.

631 O consumo específico de energia foi comparado com o trabalho de Brito et al.
632 (2016). O resultado de 5,24 kW/kmol foi obtido, representando uma economia de 70%
633 relativo à tecnologia mais econômica de destilação do trabalho de Brito (destilação
634 extrativa termicamente acoplada com integração térmica). Este resultado demonstra o
635 potencial energético da pervaporação frente aos tradicionais processos de separação.
636 Entretanto, este fator não deve ser considerado isoladamente. A avaliação econômica do
637 processo é uma das etapas cruciais para definir a viabilidade de um processo.

638

639 **Agradecimentos**

640 Os autores agradecem a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba
641 (FAPESQ) pelo suporte financeiro deste trabalho. E, também, ao Laboratório de
642 Referência em Controle e Automação (LARCA) que proporcionou as ferramentas
643 técnicas para a execução da pesquisa.

644

645 **Bibliografia**

646 ALVAREZ, M. E. T. Modelagem e simulação do processo de pervaporação na separação
647 de misturas azeotrópicas. 2005. 192 f. Tese (doutorado) - Univerisdade Estadual
648 de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2005.

649 ALVAREZ, M. E.Torres et al. Development of a Mathematical Model for Studying
650 Bioethanol–Water Separation Using Hydrophilic Polyetherimide Membrane.
651 Journal of Applied Polymer Science, v. 107, n. 4, p. 2256–2265, 2008. DOI
652 10.1002/app. .

653 ALVAREZ, M. E.Torres; MARTINI, R. F.; WOLF-MACIEL, M. R. Characterization
654 and simulation of the pervaporation process for separating azeotropic mixtures.
655 Computer Aided Chemical Engineering, v. 9, n. C, p. 567–572, 2001. DOI
656 10.1016/S1570-7946(01)80089-4. .

657 ASHRAF, Muhammad Tahir et al. One-dimensional modeling of pervaporation systems
658 using a semi-empirical flux model. Separation and Purification Technology, v.
659 174, p. 502–512, 2017. DOI 10.1016/j.seppur.2016.10.043. Disponível em:

- 660 <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.043>.
- 661 ASPEN TECH. Aspen Custom Modeler 2014.1 - Modeling Language - Reference Guide.
662 p. 1–315, 2004. .
- 663 BABAIE, Omid; NASR ESFAHANY, Mohsen. Optimization of a new combined
664 approach to reduce energy consumption in the hybrid reactive distillation–
665 pervaporation process. *Chemical Engineering and Processing - Process*
666 *Intensification*, v. 151, n. December 2019, p. 107910, 2020. DOI
667 10.1016/j.cep.2020.107910. Disponível em:
668 <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107910>.
- 669 BRETAS, R. E.S.; COLLIAS, D.; BAIRD, D. G. Dynamic rheological properties of
670 polyetherimide/polyetheretherketone/liquid crystalline polymer ternary blends.
671 *Polymer Engineering & Science*, v. 34, n. 19, p. 1492–1496, 1994. DOI
672 10.1002/pen.760341909. .
- 673 BRITO, K D et al. Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive
674 Distillation Process. *Computers and Chemical Engineering*, v. 93, n. 4, p. 185–
675 196, 2016. DOI 10.1016/j.compchemeng.2016.06.013. Disponível em:
676 <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.06.013>.
- 677 CARLSON, Eric C. Don ' t Gamble With Physical Properties. *Chemical Engineering*
678 *Progress*, n. October, p. 35–46, 1996. .
- 679 CHENG, Xuanxuan et al. Hybrid membranes for pervaporation separations. *Journal of*
680 *Membrane Science*, v. 541, n. May, p. 329–346, 2017. DOI
681 10.1016/j.memsci.2017.07.009. Disponível em:
682 <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.009>.
- 683 DARVISHI, Abdolmajid et al. Computational fluid dynamic modeling of a pervaporation
684 process for removal of styrene from petrochemical wastewater. *RSC Advances*,
685 v. 6, n. 19, p. 15327–15339, 2016. DOI 10.1039/c5ra18700a. .
- 686 DEL POZO GOMEZ, Maria T. et al. Reduction of energy consumption In the process
687 industry using a heat-integrated hybrid distillation pervaporation process.
688 *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 9, p. 4484–4494, 2009.
689 DOI 10.1021/ie801540a. .
- 690 ETHANOL MARKET SIZE. 2020. Disponível em:
691 <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ethanol-market>. Acesso
692 em: 15 jul. 2020.
- 693 FUJITA, Hiroshi. Diffusion in polymer-diluent systems. *Fortschritte der*
694 *Hochpolymeren-Forschung*, v. 3, n. 1, p. 1–47, 1961. DOI 10.1007/BF02189382.
- 695 HAWARD, R.N. Occupied Volume of liquids and Polymers. *Journal of Macromolecular*
696 *Science*, v. C4, n. 2, p. 191–242, 1970. .

- 697 KHAZAEI, Ali et al. Energy consumption in pervaporation, conventional and hybrid
698 processes to separate toluene and i-octane. *Chemical Engineering and Processing*
699 - *Process Intensification*, v. 128, n. April, p. 46–52, 2018. DOI
700 10.1016/j.cep.2018.04.009. Disponível em:
701 <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.04.009>.
- 702 KIM, Sang Gyun; LEE, Kew Ho. Effects of chemical transition of polyetherimide
703 membranes having an integrally skinned asymmetric structure. *Current Applied*
704 *Physics*, v. 9, n. 2 SUPPL., p. e51–e55, 2009. DOI 10.1016/j.cap.2009.03.005.
705 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2009.03.005>.
- 706 KOBER, Philip Adolph. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *Journal of*
707 *American Chemistry*, v. 39, p. 944–948, 1917. DOI 10.3181/00379727-14-55. .
- 708 LEE, Byung Chul; DANNER, Ronald P. Prediction of Polymer-Solvent Phase Equilibria
709 by a Modified Group-Contribution EOS. *AIChE Journal*, v. 42, n. 3, p. 837–849,
710 1996. DOI 10.1002/aic.690420322. .
- 711 LOEB, Sidney; SOURIRAJAN, Srinivasa. Sea Water Demineralization by Means of an
712 Osmotic Membrane. *Advances in Chemistry, ACS*, v. 38, p. 117–132, 1963. DOI
713 10.1021/ba-1963-0038. .
- 714 LOVASZ, Anett; MIZSEY, Peter; FONYO, Zsolt. Methodology for parameter estimation
715 of modelling of pervaporation in flowsheeting environment. *Chemical*
716 *Engineering Journal*, v. 133, n. 1–3, p. 219–227, 2007. DOI
717 10.1016/j.cej.2007.01.038. .
- 718 MAFI, Amirhossein et al. A mathematical model for mass transfer in hydrophobic
719 pervaporation for organic compounds separation from aqueous solutions. *Journal*
720 *of Membrane Science*, v. 423–424, p. 175–188, 2012. DOI
721 10.1016/j.memsci.2012.08.012. Disponível em:
722 <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.012>.
- 723 NOVITA, Felicia Januarlia; LEE, Hao Yeh; LEE, Moonyong. Energy-efficient and
724 ecologically friendly hybrid extractive distillation using a pervaporation system
725 for azeotropic feed compositions in alcohol dehydration process. *Journal of the*
726 *Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 91, p. 251–265, 2018. DOI
727 10.1016/j.jtice.2018.05.023. Disponível em:
728 <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.05.023>.
- 729 QARIOUH, Houssain et al. Sorption, diffusion and pervaporation of water/ethanol
730 mixtures in polyetherimide membranes. *Polymer International*, v. 48, n. 3, p. 171–
731 180, 1999. DOI 10.1002/(SICI)1097-0126(199903)48:3<171::AID-
732 PI126>3.0.CO;2-W. .
- 733 QIU, Boya et al. Ethanol mass transfer during pervaporation with PDMS membrane based
734 on solution-diffusion model considering concentration polarization. *Separation*

- 735 and Purification Technology, v. 220, n. 24, p. 276–282, 2019. DOI
736 10.1016/j.seppur.2019.03.021. Disponível em:
737 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.021>.
- 738 SCHIFFMANN, Patrick; REPKE, Jens Uwe. Experimental investigation and simulation
739 of organophilic pervaporation in laboratory and pilot scale. Chemical Engineering
740 and Technology, v. 38, n. 5, p. 879–890, 2015. DOI 10.1002/ceat.201400485. .
- 741 SERVEL, Clément et al. Improved energy efficiency of a hybrid
742 pervaporation/distillation process for acetic acid production: Identification of
743 target membrane performances by simulation. Industrial and Engineering
744 Chemistry Research, v. 53, n. 18, p. 7768–7779, 2014. DOI 10.1021/ie500467k. .
- 745 SINGH, Prabhat R.; ELAZIZ, Mohamed Abd; XIONG, Shengwu. Modified Spider
746 Monkey Optimization based on Nelder–Mead method for global optimization.
747 Expert Systems with Applications, v. 110, p. 264–289, 2018. DOI
748 10.1016/j.eswa.2018.05.040. Disponível em:
749 <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2018.05.040>.
- 750 SMITHA, B. et al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review.
751 Journal of Membrane Science, v. 241, n. 1, p. 1–21, 2004. DOI
752 10.1016/j.memsci.2004.03.042. .
- 753 SOARES, Lenilton Santos et al. Pervaporation as an alternative for adding value to
754 residues of oyster (*Crassostrea gigas*) processing. Separation and Purification
755 Technology, v. 232, n. August 2019, p. 115968, 2020. DOI
756 10.1016/j.seppur.2019.115968. Disponível em:
757 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115968>.
- 758 TOTH, Andras Jozsef; MIZSEY, Peter. Methanol removal from aqueous mixture with
759 organophilic pervaporation: Experiments and modelling. Chemical Engineering
760 Research and Design, v. 98, p. 123–135, 2015. DOI 10.1016/j.cherd.2015.04.031.
761 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.031>.
- 762 TSURU, Toshinori; WANG, Jinhui. Pervaporation. Kirk-Othmer Encyclopedia of
763 Chemical Technology. [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 1–23.
- 764 TUTUTI-AVILA, Salvador; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, Arturo; HAHN, Juergen. Control
765 analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration.
766 Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 82, p. 88–100,
767 2014. DOI 10.1016/j.cep.2014.05.005. Disponível em:
768 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.05.005>.
- 769 VALENTÍNYI, Nóra; CSÉFALVAY, Edit; MIZSEY, Peter. Modelling of pervaporation:
770 Parameter estimation and model development. Chemical Engineering Research
771 and Design, v. 91, n. 1, p. 174–183, 2013. DOI 10.1016/j.cherd.2012.07.001.
772 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.001>.

- 773 VRENTAS, J. S.; DUDA, J. L. Diffusion in Polymer - Solvent Systems - 1.
774 Reexamination of the Free-Volume Theory. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, v. 15, n.
775 3, p. 403–416, 1977. DOI 10.1002/pol.1977.180150302. .
- 776 VRENTAS, James S.; DUDA, J. Larry. Molecular diffusion in polymer solutions. *AIChE*
777 *Journal*, v. 25, n. 1, p. 1–24, 1979. DOI 10.1002/aic.690250102. .
- 778 WIJMANS; J. G.; BAKER; R. W. The Solution–Diffusion Model: A Unified Approach
779 to Membrane Permeation. In: YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B.D.
780 (org.). *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. [s.l.]: John
781 Wiley & Sons, Ltd, 2006. p. 159–189. DOI 10.1002/047002903X.