

DESCRIÇÃO DE UM SISTEMA DE PERVAPORAÇÃO

Ulf Schuchardt e Inés Joeques

*Instituto de Química – UNICAMP
C. Postal 6154; 13.081 – Campinas (SP)*

Humberto C. Duarte

*Departamento de Química – UFRN
Campus Universitário; 59.000 – Natal (RN)*

(Recebido em 1/7/87)

ABSTRACT

DESCRIPTION OF A PERVAPORATION SYSTEM

A pervaporation system which allows the easy control of flow rates of the solution, the gas, of the hydrostatic pressure and the temperature is described in detail.

RESUMO

Descreve-se detalhadamente um sistema de pervaporação, que permite controlar facilmente os fluxos de solução e gás de arraste, a pressão hidrostática e a temperatura.

INTRODUÇÃO

Os processos de separação e purificação consomem, em média, dois terços da energia utilizada de uma planta da indústria química¹. A escolha dos métodos de separação é, portanto, da maior importância quanto à viabilidade econômica dos processos. Frequentemente a separação por membranas não é considerada nesta escolha, embora o seu consumo em energia seja tipicamente só 1% da energia necessária para a mesma separação por evaporação, mesmo utilizando equipamentos modernos com recompressão do vapor¹.

Existem vários métodos de separação por membranas. Os mais utilizados são a osmose reversa e a ultrafiltração, que obedecem o mesmo princípio básico, sendo a última aplicada na separação de macromoléculas como proteínas ou polímeros sintéticos². Outros métodos como a diálise, a eletrodialise, a pervaporação e permeação de gás são igualmente importantes, mas a discussão dos seus princípios não é intencionada neste artigo. Recomendamos a leitura de livros especializados no assunto^{2,3}.

Já existem várias aplicações de separação por membranas em escala comercial, tais como a dessalinização de água do mar, a despoluição de efluentes industriais, a recuperação de proteínas na indústria de laticínios e a de

pigmentos na indústria têxtil, a concentração de polímeros e óleos e a eliminação de dióxido de carbono do gás natural.¹ A separação por membranas poderia ser utilizada com vantagens em outros processos industriais, mas os químicos e engenheiros químicos frequentemente não são familiarizados com esta técnica e simplesmente a ignoram quando novas plantas são projetadas.

A aplicação de métodos de separação por membranas na recuperação de álcool obtido *via* fermentação foi bastante estudada nos últimos dez anos.⁴ No Brasil, Galembeck e colab.⁵, usaram tubos de silicone e sacos de diálise de celulose regenerada e encontraram para os tubos de silicone bons fatores de separação, tanto na pervaporação do etanol quanto na sua diálise.

Os nossos estudos se concentraram no aproveitamento do bagaço de cana para a obtenção de glicose, etanol e outros insumos que possam viabilizar o PROÁLCOOL, economicamente.⁶ Optamos pela hidrólise do bagaço por ácido clorídrico concentrado (Processo Bergius⁷) e encontramos que ácidos de Lewis⁸ e irradiação ultrasônica⁹ promovem esta reação, permitindo o uso do ácido clorídrico comercial, fornecendo rendimentos em açúcares redutores de pelo menos 90%. A fermentação destes açúcares produziria basicamente a mesma quantidade de álcool obtida pela fermentação do próprio açúcar da cana e permitiria uma redução drástica da área utilizada para o cultivo de cana, abrindo espaço para a produção de outros alimentos.¹⁰

A limitação mais severa do processo original de Bergius é a reciclagem do ácido clorídrico por evaporação a vácuo em combinação com "spray drying".⁷ Esta técnica se mostrou bastante complexa e onerosa¹¹ causando o fechamento das duas plantas comerciais existentes após a 2ª Guerra Mundial. Estudamos a separação de ácido clorídrico do hidrolisado por pervaporação através de membranas de PTFE, reforçadas com poliésteres, fornecidas por Schleicher & Schüll, RFA. Estas membranas mostraram um excelente desempenho, separando a 40°C até 9 mol de HCl por hora por m² na forma de gás.¹² Assim o HCl pode ser diretamente reciclado sem qualquer etapa de concentração. Desejamos descrever o sistema montado

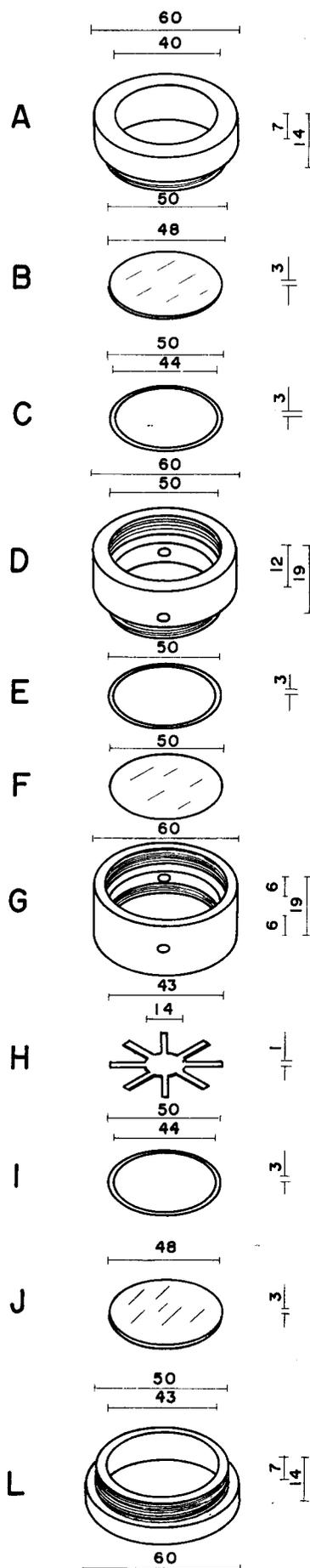


Figura 1. Cella de pervaporação (as dimensões são dadas em mm).

para os ensaios de pervaporação, que se mostrou muito eficiente, de fácil manuseio e grande versatilidade, podendo vir a ser utilizado em outras aplicações no laboratório.

DESCRIÇÃO DA CELA DE PERVAPORAÇÃO

A Figura 1 mostra a cela em detalhe, a qual é composta de quatro elementos principais: a tampa aberta superior A, a câmara para escoamento de líquidos D com capacidade de 21,5 ml, a câmara para o arraste de gás G com capacidade de 13,5 ml e a tampa aberta inferior L. Estes elementos são confeccionados em PVC não-modificado e são rosqueados entre si. Entre a tampa A e a câmara D são colocados uma janela de vidro B e um O-ring de PTFE C. A câmara G é igualmente fechada por um O-ring de PTFE I, uma janela J e a tampa L. Entre as câmaras D e G são colocados O-ring E e a membrana F. Na câmara G é colocado um suporte H para a membrana F, que é apoiada na janela J e evita a deformação desta quando o líquido é escoado sob pressão.

DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE PERVAPORAÇÃO

Detalhes do sistema utilizado para os experimentos de pervaporação são mostrados na Figura 2. A cela de pervaporação F é colocada em um banho de água termostático E. A solução a ser estudada é armazenada no frasco B, do qual é transportada para a coluna de vidro C por pressurização com argônio regulada através da torneira A. No topo da coluna C encontra-se um pequeno reservatório D onde é lida a altura da solução que exerce a pressão sobre a membrana. A solução é sempre completada quando a altura atinge a marca inferior de D. O fluxo da solução pela cela F é controlado na sua saída por uma válvula de ajuste fino G e medido com a proveta H.

O fluxo de argônio pela câmara inferior da cela F é controlado pela torneira A e medido pelo bolhômetro I. O gás ou vapor arrastado pelo argônio é absorvido em um solvente apropriado no frasco hermeticamente fechado J, onde é periodicamente titulado com uma solução padronizada que se encontra na bureta L. O frasco J pode ser substituído por um trap, se o gás pervaporado é facilmente condensável, o que permite a obtenção do composto não diluído.

DISCUSSÃO

A cela de pervaporação se mostrou bastante prática. A membrana pode ser observada pelas janelas durante os experimentos e facilmente substituída, visto que a câmara superior é rosqueada na inferior. O suporte mecânico evita eficientemente a deformação e ruptura da membrana, mesmo com pressões de solução mais elevada. A vedação com O-ring de PTFE se mostrou eficiente e dispensa o uso de cola ou fita de PTFE que dificultaria a abertura

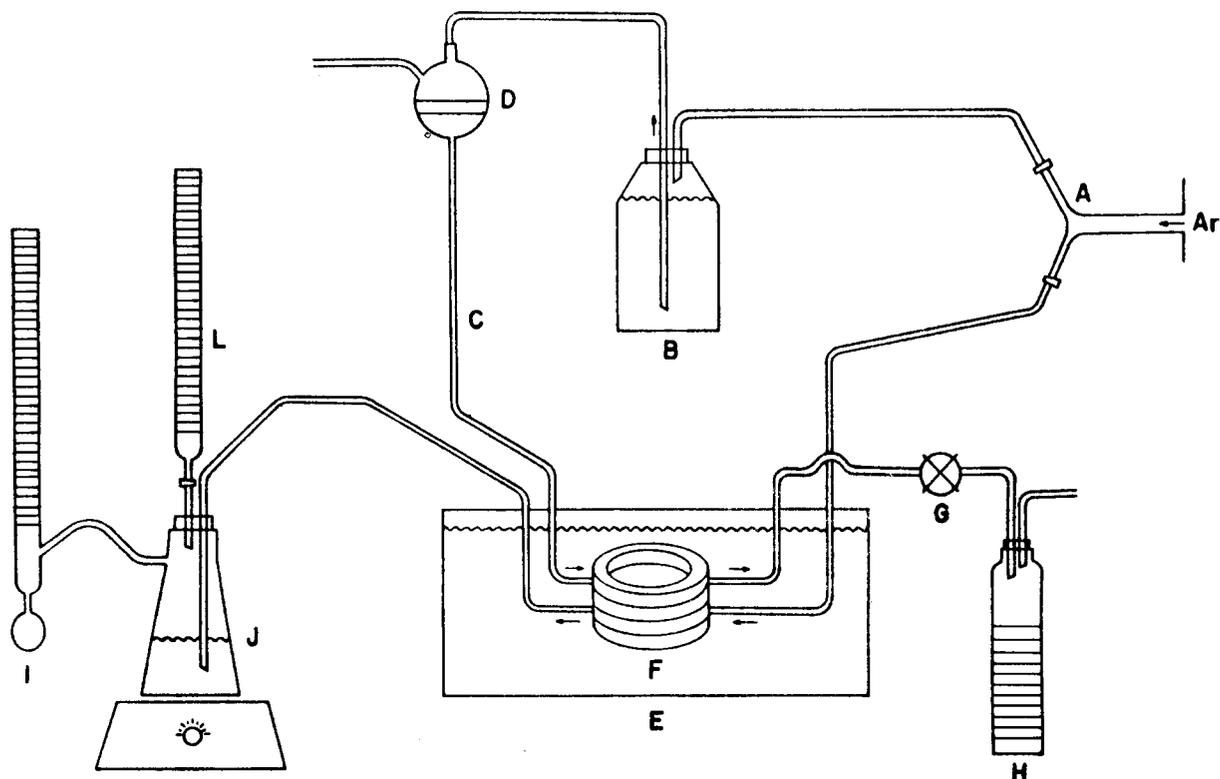


Figura 2. Sistema de pervaporação.

da cela. Ademais, o material de fabricação da cela é resistente ao ataque químico, o que permitiu seu emprego com soluções muito ácidas.

O arranjo experimental se mostrou bastante versátil. A pressão da solução sobre a membrana pode ser facilmente variada através da altura da coluna de vidro (entre 0 e 2 m). O fluxo da solução e do gás de arraste pode ser ajustado em valores diferentes com a válvula na saída da cela (entre 0 e 1 ml/min) e com a torneira na tubulação de gás (entre 1 e 10 ml/min), respectivamente. O banho de água termostaticado permite a fácil variação da temperatura na cela entre 25 e 95° C. As diferentes partes do arranjo experimental são baratas e se encontram em muitos laboratórios de química.

Em nosso caso, observamos que a quantidade de HCl pervaporado mostra um aumento linear com o tempo, para os hidrolisados do bagaço de cana. Nessas experiências mantivemos a altura da coluna em 1 m de solução e o fluxo da solução e do gás de arraste em 0,3 ml/min e 3 ml/min, respectivamente. Por outro lado, mostramos que a variação da altura da coluna e do fluxo da solução tem muito pouca influência na quantidade do HCl pervaporado. A eficiência da membrana com altura da coluna e fluxo da solução zero é a mesma observada nas condições iniciais ($1,8 \times 10^{-2}$ mmol HCl/min.cm²). Este fato é bastante promissor para separações em grande escala (unidades de cascata), porque permite o uso da membrana com baixas pressões e elevados valores de fluxo. Por outro lado, a eficiência da membrana depende fortemente da concentração do ácido, diminuindo em uma ordem de magnitude com a diminuição de 6% na concentração. Para aumentar a veloci-

dade de pervaporação em baixas concentrações do ácido, pode utilizar-se um aumento lento da temperatura até 100° C.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FINEP, FAPESP e GTZ (RFA). Agradecemos as bolsas concedidas pelo CNPq e pela CAPES-PICD.

BIBLIOGRAFIA

- Gooding, Ch. H.; "Apply the Membrane Advantage", *Chem. Tech.* (1985), 348.
- Cooper, A.R. (ed.); "Ultrafiltration Membranes and Applications", Plenum Press, New York (1980).
- Belfort, G. (ed.); "Synthetic Membrane Processes: Fundamentals and Water Applications", Academic Press, Inc., Orlando, Florida (1984).
- Leeper, S.A.; "Membrane Separations in the Production of Alcohol Fuels by Fermentation" em "Membrane Separations in Biotechnology", McGregor, W.C. (ed.); Marcel Dekker, Inc., New York & Basel (1986), p. 161.
- Gonçalves, M.C.; Marques, G.S.S.; Galembeck, F.; "Pervaporation and Dialysis of Water - Ethanol Solutions Using Silicone Rubber Membranes", *Sep. Sci. Technol.* (1983) 18, 893.
- Schuchardt, U.; Duarte, H.C.; "Alcool a Partir de Bagaço de Cana: Proposta para a Viabilização Econômica do

- Proálcool”, Anais do 1º Simpósio Nacional sobre Fontes Novas e Renováveis de Energia, Brasília (1986).
- ⁷ Bergius, F.; “Conversion of Wood to Carbohydrates and Problems in the Industrial Use of Concentrated Hydrochloric Acid”, *Ind. Eng. Chem.* (1937) 29, 247.
- ⁸ Schuchardt, U.; Duarte, H.C.; “Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse with Hydrochloric Acid, Promoted by Metallic Cations”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* (1986) 36, 329.
- ⁹ Schuchardt, U.; Joekes, I.; Duarte, H.C.; “Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse with Hydrochloric Acid, Promoted by Ultrasound”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* (1987) 39, 115.
- ¹⁰ Schuchardt, U.; Joekes, I.; Duarte, H.C.; “Sacarificação de Bagaço de Cana: Inovações no Processo Bergius”, Anais do IV Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro (1987), p. 307.
- ¹¹ Goldstein, I.S.; “Chemicals from Cellulose” em “Organic Chemicals from Biomass” Goldstein, I.S. (ed.); CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1981), p. 101.
- ¹² Schuchardt, U.; Joekes, I.; Duarte, H.C.; “Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse with Hydrochloric Acid. Separation of the Acid by Pervaporation. Evaluation of the Bergius Process”. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* (1987) 40, 000.

UMA HOMENAGEM



PROFESSOR PASCHOAL SENISE: MEIO SÉCULO DE ATIVIDADES NA USP

Eduardo Almeida Neves

*Instituto de Química – USP
C. Postal 20780; 01000 – S. Paulo (SP)*

(Recebido em 2/9/87)

Começava o ano letivo de 1935. Naquela manhã de março os professores Rheinboldt e Hauptmann recebiam os primeiros alunos, quase quarenta, na SUB-SECÇÃO DE QUÍMICA da recém criada Faculdade de Filosofia, Ciên-

cias e Letras, da jovem Universidade de São Paulo. Era uma época de autêntica revolução cultural em que a USP surgia como um polo irradiador de cultura para todo o País. A divulgação pela imprensa dos novos cursos de ciên-