

EST. \_\_\_\_\_  
DIV. \_\_\_\_\_  
N.º \_\_\_\_\_

SÃO PAULO

PAULO GUIMARÃES DA FONSECA (PQI)

*Provimento de Cadeira*

# Pervaporação e fenômenos correlatos

Tese de concurso à  
cadeira de  
Química Tecnológica Inor-  
gânica — Química Tecnoló-  
gica Orgânica  
da  
Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo.

*fl 172*

OFFERTA, 19 41

*Nº*

Setembro de 1940

66.05  
F733 to  
ft 2.1

## I

*"... Sem alarde e sem muita esperança de recompensa material a ciência pura cria valores inestimáveis". (1)*

Damos a público, nesta monografia, elementos experimentais que autorizam a adaptação à técnica industrial dos processos de "pervaporação" e correlatos, que se nos depararam pela primeira vez na obra rudimentar de Holmes — *Introductory Colloid Chemistry* (2).

Interessaram-nos vivamente tais processos, particularmente aplicáveis à concentração e ao fracionamento, por apresentarem, em certos casos, grandes vantagens sobre os usuais, inclusive o de diálise com o qual se relacionam, vantagens tais como o trabalho sem diluição constante de um dos componentes do sistema — o que aliás visou a ultrafiltração de Bechhold — bem como a dispensa de líquidos de lavagem; prestam-se, assim, ao tratamento de grande número de soluções, minerais ou orgânicas, sucos vegetais ou produtos animais, que exigem manipulação a frio ou que estão sujeitos a oxidação no decorrer de operações comuns.

Após conceituar, a nosso entender, os fenômenos de "perconcentração" — segundo terminologia justificada — mostrar onde colocá-los na classificação das operações industriais e desvendar suas relações com outras de técnica corrente (vaporização, filtração), pelo abandono em que jazeram as provas de Philip Kober impuzémo-nos repeti-las e comprová-las, já nesse afan nos estendendo em pesquisas que nos levaram a pontos mais interessantes, não des-

cuidado, contudo, o aspecto de aplicação mais provável e indispensável.

Feitas as primeiras observações no sentido puro de verificar o que fôra experimentado — rara a bibliografia a respeito e incompletos os poucos trabalhos consultados — já a questão da seletividade das membranas manifestou-se, impondo-nos uma tarefa que só um longo tempo permitiria completar: estudá-las — as membranas — desde o modo de preparação ao âmago mesmo dos fenômenos específicos (com vistas ainda a cada caso particular).

Explicando no que consiste a “pervaporação” e fenômenos afins; comprovando as afirmativas primeiras sobre o assunto; estudando alguns diafragmas, tornava-se necessário, ainda, que experimentássemos com material economicamente interessante. No desenrolar das pesquisas, fomos, todavia, levados a abandonar as tentativas de aplicação dos processos estudados no campo da grande indústria química, visto que, nesta, o factor tempo tem primordial importância, relacionada aliás ao volume da produção e ao custo do aparelhamento. A pervaporação não comportando concorrência com a vaporização industrial costumeira por motivos ligados à menor velocidade, sentimos logo as dificuldades e insuficiências atuais do processo na fabricação em larga escala.

Levados para os domínios da tecnologia bioquímica aí constatamos a importância da “perconcentração” como processo prático, industrial, pois que oferece possibilidades de concentrar, cristalizar, fracionar, sem riscos de oxidações decorrentes de evaporação ao ar ou de decomposição pelo calor, sem diluir, comportando tratamento de volumes relativamente grandes de material e ao mesmo tempo aproveitando o efeito seletivo das membranas.

Não esquecendo, porém, a importância da teoria na solução de problemas científicos, porque ela é que se mostra

“generalidade”, as aplicações surgindo como casos concretos, particulares, aventamos aqui e ali algumas idéias, talvez menos próprias que resultantes do amalramento do que lido alhures.

## II

Destacam-se dentre os processos conhecidos de fracionamento industrial, quanto às suas relações com aqueles que o presente trabalho objetiva:

- a) vaporização: aplicada largamente no caso de líquidos misturados, no das soluções de sólidos em líquidos e no de sólidos húmidos, pode processar-se com finalidades bem distintas, tais sejam concentrar, cristalizar, secar.

A respeito de vaporização dizia A. L. Webre, em 1926, que

"at the present time the only practical method of securing concentration of solutions has been found to be the actual conversion of the water into vapour" (3),

adiantando que congelação é processo de separação muito caro para considerar-se usualmente.

Na técnica industrial entende-se por destilação, como processo de concentração e fracionamento, a vaporização realizada com interesse particular no material que se desprende e que é condensado não apenas tendo em vista recuperação de calor, e em

geral aplicada para misturas líquido-líquido, levadas à ebulição.

Quando a vaporização se dá lentamente, sem ebulição, em atmosfera gasosa, recebe o nome de evaporação.

O termo "séca" reserva-se para um processo todo especial de separação, mais amplo que os primeiros no que respeita aos sistemas químicos e no qual geralmente não se faz a recuperação do solvente ou do calor sensível da parcela volátil.

Estes conceitos têm lugar aqui, já que estão intimamente ligados aos processos que ora estudamos e que encontram, justamente naqueles, paralelos responsáveis pelas respectivas denominações.

É ela, a vaporização, processada quer pela ação direta do calor sobre o material, pelo calor solar no caso conhecido das salinas e medas ou pelo calor artificial em evaporadores do mais variado tipo, desde os de soleira (Porion) aos aperfeiçoados pulverizadores, borbulhadores ou torres (Glover, Gilchrist) todos funcionando aliás como recuperadores de calor sensível; quer pela ação do calor através paredes, associada ou não ao aquecimento direto, o aparelhamento variando das soleiras, cápsulas e cubas, mais simples, aos perfeitos evaporadores de gás e vapor ou líquidos quentes, mesmo à chama direta, até os "múltiplo-efeito" de emprêgo indispensável por exemplo na moderna fabricação de açúcar (4).

- b) filtração: adaptada em geral à separação entre partículas sólidas e as massas líquidas em que estão distribuídas, grosseiramente ou não, tem por material de trabalho sistemas polifásicos.

Importantes elementos de estudo se destacam: o material a filtrar, o material filtrante, o filtrado, o método de filtração, o aparelhamento necessário.

Em geral o primeiro determina a escolha do segundo, assim a concentração em certas substâncias impõe especial natureza química do diafragma; os dois últimos elementos decorrem dos anteriores, podendo fazer-se a filtração por gravidade para o caso de materiais filtrantes pouco resistentes (filtros rápidos), devendo proceder-se, para os filtros duros, à aspiração, à compressão ou à centrifugação, em funis comuns, em filtros de vácuo, em filtros-prensa ou em centrifugadoras.

Quanto à interferência do filtrado no apreciar o andamento da filtração é ela tão clara e notória que por si mesma diz e dispensa comentários.

De tão diferentes elementos resultam as mais variadas classificações dos filtros: as que se fundam no método de trabalho correspondem mais ou menos às do aparelhamento industrial respectivo: filtros de gravidade, de vácuo, filtros-prensa e centrifugadoras; as que assentam no conhecimento do material a filtrar são delicadas e de pouca importância; interessam-nos sobretudo as que se baseiam em particularidades do material filtrante: natureza e maneira própria de ação — nestes itens incluindo-se o estudo dos canais ou poros filtrantes, quanto aos processos físicos que se manifestam no decorrer da filtração — preço e facilidade com que se lavam ou substituem, capacidade filtradora, etc.

Nesse sentido é que por ex. Walker-Lewis-Mc-Adams orientam sua obra (4), os filtros de mem-



branas semipermeáveis constituindo o quarto grupo da classificação. São êsses meios filtrantes o "pivot" dos processos de diálise de emprêgo sistematizado em bom número de grandes e pequenas indústrias, tais como a do açúcar (baterias de difusores) e de produtos farmacêuticos especiais (dialisadores simples), e de ultrafiltração, esta até ha bem pouco empregada apenas em trabalhos de laboratório (5) na separação de sistemas colóido-dispersos, em filtros de superfície, a fase colóido-dispersa não penetrando na membrana (6), distinguindo-se dos filtros de profundidade, com poros largos e grande superfície interna (asbesto, arêia).

Diálise e ultrafiltração, eletrodiálise e eletro-ultrafiltração assemelham-se num ponto: uma parede intermediária permite a separação entre partes coloidais e partes não coloidais (4).

Preferimos diferenciar os dois processos básicos, diálise e ultrafiltração, não só pelo carater quantitativo desta como também pela disposição do conjunto em funcionamento, que na diálise é sempre:

material a filtrar, membrana (gel), líquido de lavagem

a membrana intermediária, dialisante (7), apresentando, como para a ultrafiltração, particular seletividade, tão importante nos fenômenos de que ora tratamos; já na ultrafiltração, o referido conjunto se constitue apenas de:

material a filtrar / filtro (gel)

devendo-se as primeiras experiências de emprêgo de géles, como diafragma, a Martin, por volta de 1896;

aplicação posterior de sacos de colódio trouxeram novas possibilidades ao método, que tomou com Bechhold a denominação de "ultrafiltração", sofrendo melhoras essenciais. Distribuem-se estas no preparo das membranas e na construção dos aparelhos, podendo empregar-se pressões da ordem de 100 atmosferas, o que dá maior amplitude de aplicação com aumento da velocidade do processo; duma ultrafiltração lenta, originária, em sacos, passou-se às técnicas da sucção em funil de Büchner (Zsigmondy-Bachmann) e da alta compressão (Bechhold); associando-se o aparelhamento a um termostato alargam-se ainda as possibilidades do método que se estende mesmo a uma "diálise-ultrafiltrante" facilmente realizada em percolador adrede preparado, conforme a técnica de Wegelin (7) sem entrar ainda nos processos mais modernos de eletrodiálise, eletro-ultrafiltração e eletrosedimentação (eletrodecantação de Pauli (8)).

No preparo de membranas não podemos perder de vista certos elementos que influem na permeabilidade, tais como natureza química, fases e técnica de preparação; tal permeabilidade é, além disso, função das condições momentâneas de trabalho e da qualidade do filtrando, pois não é indispensável que o diâmetro dos poros do diafragma seja inferior ao das partículas retinendas visto que fenômenos secundários se manifestam, dentre os quais a absorção, ela mesma seletiva:

"il n'y aura donc pas là une simple question géométrique" (9)

intervindo ambas, natureza da parede e das micelas para modificar em essência o processado.

Assim, um septo poroso pode funcionar como simples peneira, explicando em parte a diálise, os canalículos não permitindo a passagem das partículas de maior diâmetro; pode portanto deixar passar com o solvente, o material disperso de menores dimensões, mas, por efeito de adsorção é frequente suceder um entupimento, um estreitamento gradual dos canais, a ponto mesmo de impedir o livre percurso do líquido.

Não é, por conseguinte, rigoroso o conceito de que a permeabilidade pode ser dada pelo tamanho dos poros ou que estes fixam o tamanho das partículas. As medidas nesse sentido são, até agora, aproximativas, apenas aceitáveis em casos particulares.

Esse conceito, para o caso da hemátia parece, entretanto, verdadeiro no que concerne ao comportamento em face dos iões sódio e potássio. A concentração respectiva destes dois elementos dentro da hemátia e no soro sanguíneo é absolutamente diversa, parecendo que o ião  $K^+$  atravessa mais facilmente a membrana envolvente do glóbulo vermelho apenas porque, sendo menos solvatado que o ião  $Na^+$ , tem, conseqüentemente, um tamanho menor. (10)

Como processos de fracionamento aplicam-se todos os catalogados na letra b-filtração, com maior ou menor amplitude, a realização prática sendo ainda delicada em alguns casos.

Vaporização e filtração, é óbvio, destinam-se:

a purificar (define-se mesmo "corpo puro" àquele que resiste ao fracionamento) o que, conseqüentemente, efetiva

a concentração de cada fase, cujo ideal é representado pelos 100 %;

e a secar, abrindo caminho à cristalização.

Esses mesmos efeitos se conseguem — processo intimamente ligado aos anteriores, como veremos — com a “pervaporação”, que se presta ao fracionamento, embora parcial, de misturas líquidas mesmo de cristalóides.

Devem-se a C. W. Eberlein, assistente de Philip Kober, as primeiras observações a respeito (11): no decorrer de algumas diálises ficou patente que um líquido, contido num saco de colódio, fechado, suspenso ao ar, evapora como se não existisse a membrana (pervaporação, segundo Kober, que criou ainda as denominações “perstilação” e “percristalização”, aquela se referindo à vaporização com recuperação dos vapores (destilação, no sentido ordinário) e esta à cristalização em instrumental idêntico).

Experimentação limitada às membranas de colódio e pergaminho, das quais nada foi dito relativamente ao método de preparação respectiva (não nos esqueçamos de que os trabalhos de Kober datam de 1917) era de esperar que fosse posteriormente estudada com interesse; entretanto, apenas em 1928, Harry Holmes (12) fez referências ao assunto, voltando a fazê-las em 1934 (2), mais ou menos nos mesmos termos.

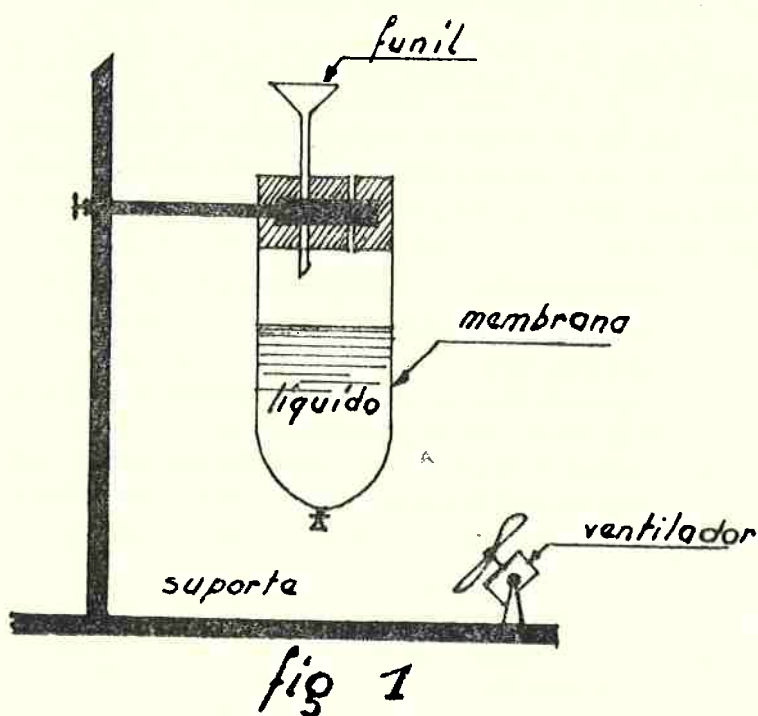
Lionel Farber (13), da Universidade de Toronto, um ano depois citou o trabalho original de Kober e as anotações de Holmes, comentando:

“outside of these references the method appears to have been practically entirely overlooked”.

Farber aplicou o processo na concentração de soluções muito diluídas de proteínas com simultânea separação da parte salina e de soluções aquosas ou glicero-aquosas de

enzimas. Seu instrumental (fig. 1) foi, porém, muito mais rudimentar que o de Kober, do qual trataremos com maiores detalhes. (\* 1).

Kleiner e Tauber (14) obtiveram por sua vez cristais de sacarose no interior de um saco de colódio, à temperatu-



ra ambiente e sem auxílio de ventilador, partindo de uma solução a 10 %.

(\*1) Cabe-nos declarar que foi na obra de Holmes que encontramos o processo pela primeira vez.

As membranas primitivas de colódio e pergaminho sucederam as de celofane; a estas juntamos algumas membranas complexas procurando estender as aplicações ao terreno da tecnologia química. Philip Kober (15) aliás, em 1928 se referiu à preparação de membranas para diálise e pervaporação associando derivados da celulose a proteínas, por ex. nitrocelulose e gelatina, dissolvendo o material em ácido acético, com posterior e normal remoção do solvente.

Gortner (16) em 1938 cita, ainda o artigo de Kober com data de 1917 nada acrescentando de pessoal na matéria.

Alem destas poucas anotações foi-nos permitido obter sobre o assunto apenas a terminologia no "Chemical Dictionary" de Hackh (17) que, infelizmente não cita bibliografia. Nele se lê:

"pervaporation — the evaporation of a liquid through a dialyzing membrane, such as collodion or parchment".

"perdistillation — distillation through a dialyzing membrane. cf. pervaporation". (\* 1).

"percrystallization — the crystallization of a solute from a solution dialyzing through a membrane (such as collodion)".

Impuzémo-nos, portanto, a tarefa de:

- a — comprovar as observações anteriores;
- b — experimentar o processo na concentração e fracionamento de alguns corpos de interesse econômico ou meramente teórico e verificar as possibilidades porventura oferecidas com a variação dos septos seletivos.

---

(\*1) Kober designou-a "perstillation" como vimos.

### III

Iniciamos nossa comprovação experimental reproduzindo o aparelhamento de Farber; preferimos, porém, o emprego de sacos sem amarras inferiores, procurando assim diminuir possíveis vasamentos por capilaridade, o que se deu nos primeiros experimentos, devido ao grande número de dobras formadas ao construir os recipientes.

Um suporte, um funil, o saco e um ventilador representaram o "conjunto de pervaporação".

Resumamos as primeiras constatações:

- 1 — uma solução de sulfato de amônio a 10 % concentrada à temperatura ambiente em saco de colódio preparado segundo as indicações usuais (18) per-cristalizou rapidamente, no lado externo por efeito de ventilação podendo destacar-se com facilidade cristais pequenos;
- 2 — uma solução a 10 % de ácido tartárico, pervaporada em tripa seca, sem tratamento de qualquer espécie (tal qual é adquirida nos Frigoríficos) pervaporou, apresentando externamente os cristais do ácido, embora impurificados por substâncias de aspecto mucilaginoso, originadas pela membrana animal;
- 3 — a solução anterior, concentrada através membrana de celofane de procedência americana — Du Pont de Nemours, N. Y. — folhas comerciais, incolores,



variedade não quebradiça, provavelmente a de menor transparência ao ultravioleta (19) percrystalizou magnificamente do lado externo, enquanto no interior do envólucro também se formaram cristais, todavia maiores; observamos, neste caso, diferença entre a cristalização interna e externa, o que pode ter seu interesse;

- 4 — uma solução mixta, a 5 % de cada componente, de cloretos de bário e magnésio, pervaporada através celofane, forneceu-nos mais um exemplo de fracionamento por pervaporação, enriquecimento da fração interna em magnésio e da exterior em bário, sem perfeita separação dos constituintes; dizemos mais um exemplo, porquanto Kober e Farber, dentre os ensaios a que procederam citam dois casos;
- 5 — a solução anterior atravessou livremente membranas de colódio simples, de colódio com ácido fórmico ou com ácido acético;
- 6 — uma solução mixta de ácido tartárico a 5 % e de glicose a 10 % perconcentrada <sup>\*1</sup> em saco de celofane do comércio ou celofane previamente imerso em água destilada — por 24 horas — com clareza indicou o efeito seletivo da membrana, a-pesar-de uma separação incompleta dos componentes; esta prova apresenta certa importância dadas as possibilidades que oferece no problema da correção de mostos fermentescíveis;
- 7 — um soluto de sulfato ferroso, titulado anteriormente quanto aos iões  $\text{Fe}^{++}$  e  $\text{Fe}^{+++}$  foi pervaporado em celofane Du Pont, à temperatura ambiente,

---

(\*1) Empregaremos daqui por diante o termo “perconcentração” para qualquer das operações por ser genérico.



até 1/3 do volume, aprox.; deixamos uma parte em cápsula de superfície conhecida para que se processassem evaporação e oxidação normais, servindo portanto de testemunho; após a pervaporação dos 2/3 do soluto, constatamos as relações volumetricas

Fe ++

———— (em cm, 3 de KMnO<sub>4</sub> N/10) seguintes:

Fe +++

	Testemunho	Pervaporado	Evaporado
	16.6		
antes	16.8		
	16.6	16.6	16.6
depois	16.85	16.9	23.2

Embora não se possa atribuir a esta prova importância numérica, (por isso mesmo trasladamos os resultados sem calcular os valores efetivos de Fe ++ e Fe +++) serviu, entretanto, para orientar-nos em pesquisas de concentração de substâncias oxidáveis buscando no ácido ascórbico, de interesse indiscutível, e na hemoglobina, novos elementos que autorizassem a aplicação do processo em campo mais largo;

- 8 — a concentração do leite em pervaporadores foi obtida com facilidade; embora a acidez Dornic fosse elevada, originariamente, pudemos obter um creme de leite de sabor agradável, sem o menor sinal de coagulação por aumento de concentração do ácido.

Ampliando, procuramos acompanhar a orientação de Kober (1917); prosseguimos variando então algumas condições:

- 1 — operando sem recuperação de solvente (pervaporação);
- 2 — operando com recuperação de solvente (perdestilação);
- 3 — operando com vistas particulares aos cristais formados (percristalização).

Uma primeira variante de pervaporação consiste apenas em abandonar o continente, de paredes porosas, ao ar; dá-se a pervaporação do conteúdo, lenta embora, à temperatura ambiente.

Devemos anotar, entretanto, à guiza de esclarecimento, que a evaporação através cerâmica porosa, como sucede naturalmente com as moringas comuns, não pode inscrever-se no rol dos processos aqui descritos, já que o septo não é constituído de material semipermeável, pelo menos nos limites encarados neste trabalho.

É fácil comprovar que utilizando material cerâmico se processa igualmente a concentração de soluções, mas na ausência de seletividade as aplicações serão, por certo, restritas.

Exposição a gases quentes constitue a segunda forma de pervaporação; procedemo-la com auxílio de um ventilador, ar atravessando um tubo refratário aquecido à chama de um Bunsen, com os resultados previstos. Pode-se, de outro modo, dirigir o ventilador sobre a chama do Bunsen, êste colocado a distancia intermediária entre bico e saco pervaporador, resultando disso o aquecimento do ar que incide sobre a membrana; faz-se necessário, apenas, cuidar que a chama não atinja a parte superior e seca do continente, sob pena dêste queimar-se por falta da camada líquida interna refrigerante.

A terceira variante difere das anteriores pela inclusão da corrente de ar no sistema, mantido porém à temperatura

normal; sem cuidarmos, neste e no caso precedente de uma perfeita distribuição do vento pela superfície de evaporação, teremos, é certo, diminuído o rendimento técnico.

Em nossas experiências procedemos apenas à verificação da velocidade do vento por meio de um anemômetro, não medindo realmente a vasão do ventilador; funcionando este em idênticas condições durante as observações, a medida daquela velocidade satisfazia, embora apenas como verificação da estabilidade do regime.

Ainda uma quarta variante: esta se condiciona a aumentos de temperatura do líquido; resumamos outras provas nossas:

- a — um saco de celofane, fechado, contendo inicialmente 200 cm<sup>3</sup> de água destilada, foi aquecido a chama direta; um termômetro imerso no líquido completava o aparelhamento; verificamos que mesmo a toda chama de um bico de gás, o ventilador funcionando continuamente, a temperatura não ultrapassa os 30° C., a pervaporação se realizando apenas mais viva; sem ventilação, a temperatura cresce como se a membrana fosse meramente um frasco de vidro ou, como diria Gortner (16) "a ball of water suspended in air"; atingidos os 65° C. aproximadamente desprendem-se vapores abundantes de toda a superfície do diafragma; já nos 80° C. manifesta-se o desprendimento de minúsculas bolhas gasosas (da ordem de 0,2 mm. de diâmetro), frequentes, que se tornam maiores à medida da elevação da temperatura, a ebulição dando-se nas condições normais; com ventilação intermitente ha acréscimos e decréscimos de temperatura, correspondendo, entretanto, — uma vez atingidos os 65° C. — a uma rapidíssima pervaporação, o nível inicial diminuindo a olhos vistos, quando se faz, só en-

tão, soprar o ventilador; assim, em cêrca de quarenta minutos a 65° C. reduziu-se o volume a perto de 90 cm<sup>3</sup>. Confirmamos, portanto, que se pode proceder a rápida concentração de material, aquecendo a toda chama sem atingir a temperatura de ebulição; indicamos, por outro lado, que é mais vantajoso em certos casos avançar a temperatura e ventilar, alternadamente. A formação de cristais, neste caso é prejudicial, a não ser que, por um artifício qualquer, se faça a remoção periódica do produto percrystalizado; interessa o emprego de gases quentes;

- b — o aquecimento se fazendo por intermédio de uma tela com amianto, a perconcentração se dá de maneira semelhante, é claro, e com maior segurança; se houver cristalização, um forte ventilador poderá servir para a retirada dos cristais, antes que se fundam sôbre a tela;
- c — aquecendo-se por meio de uma serpentina imersa no líquido podem ser aproveitados os aparelhos de perconcentração como elementos de recuperação do calor. A garantia de que não sucedem superaquecimentos em certos pontos — como pelo emprêgo de chama direta — e a regularidade de serviço, são fatores por certo dignos de nota.

A perdestilação ou perstilação motiva ligeiro comentário: seguindo Philip Kober deve considerar-se “perstilar” o processo de concentração através membranas, recuperando-se o perstilado, a operatória não exigindo o emprêgo da corrente de ar de um ventilador, antes podendo vantajosamente trabalhar-se com vácuo. Pareceu-nos que, em particular para o último caso, efetivamente apenas se desse uma fil-

tração; todavia, examinados com mais profundidade os fenômenos em apreço, vê-se que, por efeito da seletividade da membrana, ha separação, dissociação de sistemas complexos, mesmo homogêneos — caso de soluções eletrolíticas por ex. — distinguindo-se de uma rudimentar fragmentação do tipo colóide-cristalóide.

Vejamos: uma solução clorídrica (partes iguais de ácido e de água) foi levada ao perstilador — sem ventilação e sem vácuo — em membrana de celofane; no interior do saco restou uma solução mais concentrada, emigrando, é claro, uma solução de  $\text{HCl}$  mais diluída. O perstilador empregado se compunha de uma caldeira que fornecia o vapor necessário ao aquecimento do líquido (um aparelho de cobre usado nas determinações de acidez volátil de bebidas alcoólicas segundo Blarez), o aquecimento se procedendo indirectamente por uma serpentina de vidro imersa no líquido; o saco de celofane contendo a solução deixava passar os dois tubos, de entrada e de saída do vapor, um termômetro e um pequeno funil para introduzir o material; êste conjunto, colocado no interior de um frasco de boca larga fixada por meio de rolha de cortiça devidamente vedada, por sua vez mergulhava até o gargalo num termostato de dupla entrada para o livre trânsito da água de refrigeração (fig. 2).

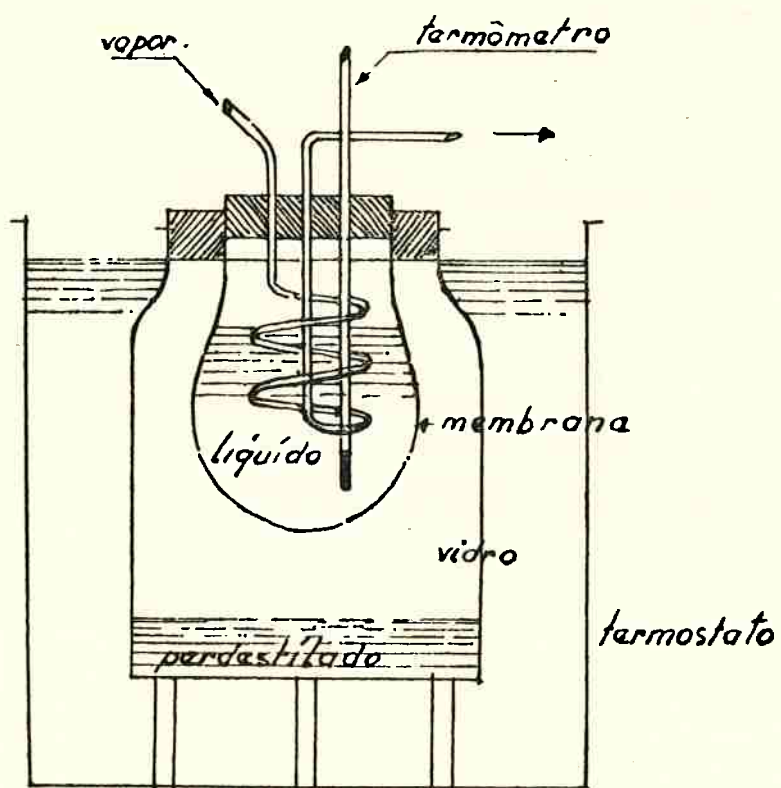


fig 2

Acompanhando a variação de temperatura pudemos notar que a 75-80° C. iniciou-se a formação de gotas nas paredes resfriadas; a 85° C. começaram as gotas a escorrer, tendo passado então, para o volume inicial de 100 cm<sup>3</sup>, apenas três minutos do início da prova; a temperatura estacionou nos 85° C. mas o gotejamento direto da solução indicou que a experiência estava prejudicada. Mesmo assim a diferença de concentrações pôde ser verificada.

Mantendo portanto o conceito do autor americano, ainda experimentalmente o ampliamos recuperando o perstilação fóra do aparelho, trabalhando com ventilação intensiva, fria ou, de preferência, quente.

Tem-se portanto:

perstilação por simples aquecimento do líquido;  
operação auxiliada por uma corrente de ar;  
perstilação com vácuo,

havendo aquecimento, em qualquer variante, diréto ou indiréto.

A percrystalização, essa, comporta condições técnicas diferentes; depende, é certo, do fator seletividade da membrana, da concentração da solução e de sua natureza; dá-se ao ar livre, por simples exposição à temperatura ambiente, dá-se em aparelhos intensamente ventilados, a frio ou a quente. Presta-se, pois, à purificação de produtos cristalizáveis, a filtração das águas-mães, sujas, não sendo uma operação preliminar necessária.

O exemplo qualitativo apontado anteriormente do sulfato de amônio, se completa com o de soluções de sulfato de cobre, sais de magnésio, cloreto de sódio, etc., etc., no domínio da química mineral; da histidina (citada por Kober), sacarose, ácido ascórbico, no campo dos compostos orgânicos.

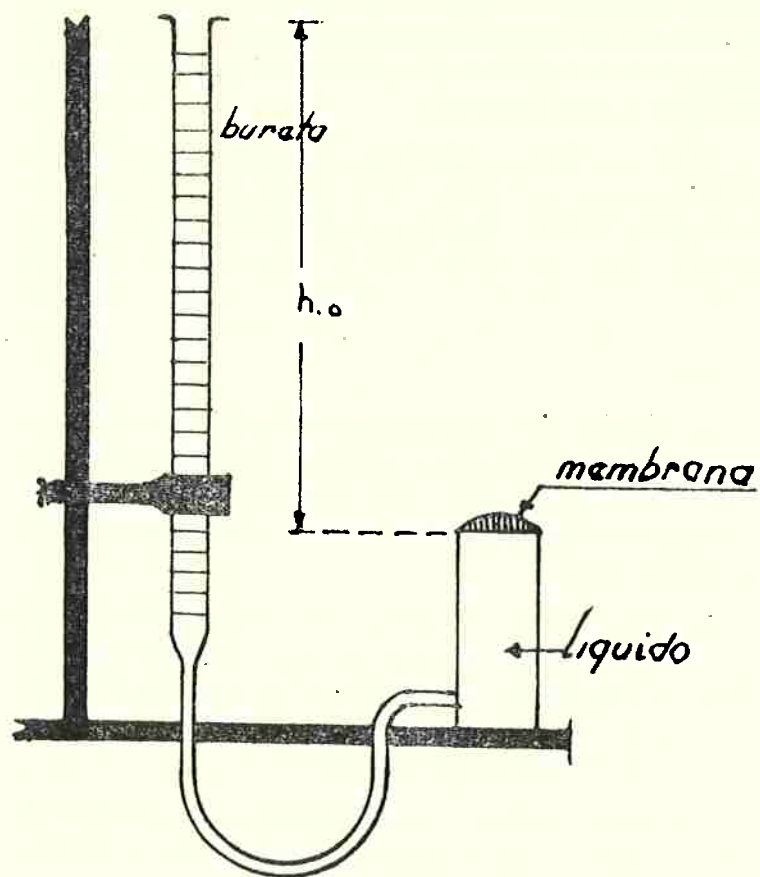


A cristalização se dando dentro ou fóra da membrana, conforme a natureza desta e do cristalizando, pode o processo ser utilizado no fracionamento que, se na grande indústria não encontra, talvez, vasta aplicação em virtude do aparelhamento e do custo da operação, tem nos limites da "pequena indústria química", particularmente de produtos farmacêuticos e biológicos, aplicações de grande importância, como procuraremos demonstrar. Além disso, as diferentes velocidades de difusão ( $K^+$  e  $Na^+$  p. ex.), sugerem e explicam emprêgos interessantes da percrystalização.

---

Grandes dificuldades oferece a determinação da velocidade de pervaporação — a medida da superfície exposta, tão fácil de calcular nos casos comuns de vaporização em frascos abertos é impossível nos de sacos irregulares. Procurando contornar tal escólho, servímo-nos de uma membrana distendida nos bordos de um funíl (empregamos também um cilindro com tubuladura lateral), conjugado a uma bureta por um tubo de borracha, permitindo desta maneira medir o volume pervaporado em certo intervalo de tempo (fig. 3). Carregado o aparelho com o líquido a ensaiar, a membrana aderida ao vidro por meio de "Cement" da Du Pont de Nemours (que, digamos de passagem, não serve para as películas de colódio), tomava a forma de uma calota cujas dimensões foram determinadas com auxílio de catetômetro e de paquímetro. Como são muitas as causas que influem decididamente sobre a pervaporação, dentre elas se distinguindo a maior ou menor ventilação, tivemos de nos limitar a medidas aproximativas; mantendo o ventilador a distância certa da membrana, o vento incidindo verticalmente sobre ela e variando apenas o líquido a pervaporar, ainda assim sómente pudemos ter indicações relativas às variações decorrentes da variedade das substâncias, para uma





*fig. 3*

certa parede semipermeável. Com o instrumental empregado podia-se alterar a altura da coluna e por consequência a pressão em trabalho; dadas as dimensões de uma bureta de 50 cm<sup>3</sup>, concluímos da experimentação que os resultados não se alteravam com o abaixamento gradual da coluna, tornando-se portanto perfeitamente dispensável recompor o volume inicial a cada intervalo.

Para uma mesma membrana deveríamos operar substituindo apenas os líquidos; mas, neste caso, as condições de trabalho já não seriam exatamente idênticas, pois que as películas se alteram no decorrer das provas. Além do mais, corpos em mistura não se comportam, no caso, como isoladamente, a lactose sendo um exemplo particular por nós verificado.

A primeira vista se pensa controlar tal velocidade por pesadas sucessivas do saco e conteúdo sujeito aos efeitos de uma corrente de ar; para casos individuais, em provas posteriores, quantitativas, assim fizemos, embora sem intuito de determina-la.

E' que, natureza da membrana, concentração da solução, ventilação, temperatura e outros tantos elementos, modificam os resultados, sem contar ainda a natureza mesma do corpo pervaporado. Os números obtidos em pesadas sucessivas não permitem generalização.

Conclúe-se, portanto, que evaporação e pervaporação não se podem comparar quanto às velocidades respectivas, mas se substituem; nos casos em que se temem transformações de substâncias por efeitos oxidantes, naqueles em que se pretende fracionamento e cristalização, naqueles em que é indispensável o concurso de ações seletivas, devem ser escolhidos, para trabalhos em pequena escala, os métodos de perconcentração, presentemente estudados e já praticados no Instituto Pinheiros por sugestão nossa.

## IV

Que a constituição química deveria ter papel preponderante na seletividade das paredes permeáveis tinham anotado, ha muito tempo, vários pesquisadores.

Do nosso ponto de vista, entretanto, os mais interessantes trabalhos a tal respeito datam de 1924, aproximadamente, ano em que Demoussy (20) escreveu, ao tratar do deslocamento de ácidos por difusão:

*"la constitution chimique des paroís organiques pourrait jouer un rôle dans cette sélection"*.

Mestrezat e Mlle. Garreau (21), numa contribuição ao estudo do trânsito dos eletrólitos, procederam a diálises diversas variando as membranas e os líquidos extratores (água, soluções de  $\text{ClNa}$  de concentrações diferentes etc.) e afirmaram, em 1925, dentre outras cousas, que o aumento de velocidade de difusão através um septo depende da membrana interposta.

É verdade que já em 1918 Jacques Loeb (22) deixava imerso um saco de colódio, por 24 horas, numa solução aquosa a 1% de gelatina (lavando-a em seguida com água quente) para que a membrana adquirisse as propriedades das paredes de gelatina — propriedades específicas, portanto, mas não é menos certo que ainda em 1925, Michaëlis (23), com referência à osmose, dizia:

*"The rate of passage of the water is influenced very largely by the nature of the electrolyte itself."*

and on certain points in the preliminary treatment of the collodion membrane”.

Em 1928 o próprio Kober, já o dissemos, se referia à formação de membranas para pervaporação associando proteínas e ésteres celulósicos, o que mais tarde poudé verificar-se de importância notável em relação às novas propriedades adquiridas quanto à seletividade; características especiais obteve Thieulin (12) por simples impregnação das membranas de colódio com quantidades variáveis de lecitina, coleslerina etc. acertando com septos impermeáveis aos sais inorgânicos mas transponíveis pela cocaina, sais de alcalóides e ácidos orgânicos fracos.

A. Boutaric, em 1930, declarava, já categoricamente, que os fenômenos de difusão através membranas dependem muito da estrutura destas e de sua porosidade e que é preciso escolher, para cada solvente, uma membrana apropriada visto que (24), na ultrafiltração, a parede filtrante é sempre constituída por uma camada de natureza coloidal e condicionada a que se embeba do líquido solvente.

Quantos aos colódios é já sabido que suas membranas variam de propriedades com a respetiva composição, a porosidade sendo mesmo uma função do teor em álcool e em nitrocelulose. Eis porque Duclaux (25) recomenda para ultrafiltros a preparação segundo um receituário, que reproduzimos:

substâncias	membranas de póros grossos	membranas de póros finos
álcool a 90 . . . . .	500 cm <sup>3</sup>	250 cm <sup>3</sup>
éter a 65 . . . . .	500 cm <sup>3</sup>	700 cm <sup>3</sup>
nitrocelulose . . . . .	20 gr.	50 gr.

Com os trabalhos de Velluz e Loiseleur (26) prosseguem as pesquisas, apenas iniciadas, sobre membranas com-

plexas, em particular proteocelulósicas. Estas mantêm a especificidade dos constituintes de maneira mais ou menos proporcional às respectivas quantidades; assim:

- a) a celulose dá solidez às membranas que podem prestar-se aos labores de ultrafiltração a pressões elevadas e diálise; tem um papel mecânico típico;
- b) os protídios conferem seletividade que, é lógico, responde à natureza da proteína juntada; podem tais diafragmas prestar-se até para pesquisas analíticas, reações coloridas diversas, a afinidade para certos corantes sendo mais acentuada para as membranas preparadas com caseína que para as com gelatina.

Variar os constituintes é, portanto, variar as propriedades mais interessantes das membranas o que abre campo vasto às pesquisas nesse setor, que, aliás, frizemos, tem-se referido "exclusivamente às propriedades dos septos porosos em face da diálise (e ultrafiltração) a comprovação no tocante aos fenômenos de perconcentração tendo sido nula até aqui".

Às membranas compostas reservam-se, pois, características peculiares; sua técnica delicada de preparação abriu ensejo a vários ensaios: os mesmos Velluz e Loiseleur (27) indicaram a manipulação de soluções cetônicas de acetato de celulose associada às de um protídio em ácido fórmico. Loiseleur (28) pouco depois deu a conhecer novos estudos sobre as membranas mixtas incorporando ovalbumina, gliadina, protídios do soro etc. tendo por mira a reprodução de paredes semipermeáveis bioquímicas, com teor em proteínas perfeitamente definido.

Dauphiné (29) sustenta a existência de substâncias proteicas, visinhas às do citoplasma, nas membranas pecto-celulósicas; isto concordaria com a seletividade de tais mem-

branas, semipermeáveis em obediência às necessidades do metabolismo vegetal, o que nos levou também à conclusão de que incorporar substâncias as mais diversas às soluções-mãe de nitrato, acetato e outros ésteres de celulose ou talvez a simples embebição do celofane em material adrede preparado resultaria igualmente em amplificação do campo de pesquisas no tocante à pervaporação.

Laurie Burgess (30) ensaiou a adição de alginato de sódio, caseína etc. para compor membranas osmóticas; de seus estudos concluiu-se que todos os materiais incorporáveis a outros constituintes conhecidos, apresentando seletividade osmótica, são coloidais por natureza e pelo modo de agir, inclusive o poder adsorvente de iões, moléculas e micelas, o que explica em parte essa mesma seletividade; esta por sua vez esclarece (31) o fenômeno de desvio das reações normais que em 1867 Becquerel observou, o septo poroso funcionando a nosso ver, e contra a opinião de Girard e Platard, como genuínos catalisadores.

Jacques Duclaux e Michel Amat (32) aproveitaram a solubilidade do acetato de celulose em solução aquosa de perclorato de magnésio, saturada, à temperatura ambiente, variando o teor de acetato de 2 até 20% em peso, o solvente sendo depois facilmente eliminado por lavagem. Embora os autores fixassem as espessuras obtidas (de 0,06 a 6 mm) ao mesmo tempo anotaram que a porosidade não depende essencialmente delas, no caso variando mesmo de 1 para 1000 quando a concentração de colódio varia dos 20 aos 2%.

O perclorato, dissolvendo igualmente outras substâncias de peso molecular elevado (amido, gelose, gelatina), as soluções obtidas sendo miscíveis, poderá ser um ótimo colaborador na preparação de membranas complexas, aumentando as possibilidades do processo.

Grabar, em 1934 (33), baseado nos trabalhos de Elford discute maneiras de obter septos de porosidade graduada; mais tarde, em colaboração com Loureiro (34) estudou o assunto com amplitude.

São do mesmo ano as publicações de Woskresensky (35) sobre o poder dialisante da viscose para soluções de NaOH; de Friedman e Shearer (36) sobre a difusão em géles de gelatina na presença de não eletrólitos (\*1); de Ta-Yu-Chang (37) a respeito da velocidade de diálise em bexiga de porco comparada com a velocidade em membrana obtida do feijão soja; de Wacek (38) em que se mostra a influência da trimetilamina na permeabilidade de membranas animais à sacarose, in-vitro; e ainda outras intimamente ligadas ao papel da natureza química do diafragma na diálise e ultrafiltração, papel que na perconcentração estudamos.

Outros escritos poderíamos citar sobre a importância do problema das membranas e das condições de processo; basta-nos referir ainda o trabalho sugestivo de Schreinemakers (39) relativo à osmose em duplas membranas (celofane e bexiga de porco); o de Hrynakowsky (40) sobre o papel do pH na velocidade de difusão do ião cloro através colódio; o de Burgess (op. cit.) mostrando por ex. a inversão da membrana em relação aos compostos de Na e K em presença de caseína:

três diferentes produtos foram estudados por Burgess como integrantes de membranas osmóticas: alginato de sódio, sabão e caseína dissolvida pelo carbonato de sódio. Dos diafragmas preparados com alginato e sabão de sódio a ação seletiva é favorável à migração do ião  $K^+$  e desfavorável

(\*1) Desde 1930 o autor havia notado que a presença de não-eletrólitos num géle de gelatina, através o qual a uréia se difundisse, modifica a velocidade de difusão. Os géles ensaiados continham 1,5 % de não-eletrólitos, as provas girando em torno de vários corpos diferentes (alcool metílico, sacarose...).



ao ião  $\text{Na}^+$ ; o alginato facilita mesmo a passagem dos brometos contra iões  $\text{Cl}^-$ , sulfato contra  $\text{Cl}^-$ , ião  $\text{Ca}^{++}$  contra  $\text{Mg}^{++}$  e  $\text{Na}^+$ ; já a introdução de caseína inverte a ação da membrana no que respeita aos iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , o  $\text{Ca}^{++}$  sendo francamente retardado em sua marcha.

— . . . —

As propriedades das membranas — por terem origem no endurecimento dos géles e na gelificação — assim como a respetiva maneira de agir na perconcentração, dependem de fatores diversíssimos.

Contando que na técnica de preparação ha fatores decisivos sobre a porosidade — método de séca e tempo; método de coagulação, de endurecimento e tempo — faz-se idéia real da complexidade do problema que abordamos e das dificuldades experimentais.

É facil aquilatar as imprecisões de determinação por difusão através membranas do tamanho das partículas em suspensão ou a inversa, da porosidade, e dos pesos moleculares, mesmo das grandes moléculas, como têm feito vários pesquisadores; afirma-se por ex. que:

“under suitable conditions, diffusion through porous membranes of constant properties becomes one of the most simplest, quickest and most accurate methods of determining particle size or molecular weight of many material” (41)

mas se apontam facilmente as fontes de imprecisão: membranas de propriedades constantes é cousa difícil de conseguir-se para fins científicos; dizem-no tambem especialistas nêsse assunto:



“Pour arriver a reproduire une membrane d'une porosité définie, il faut operer d'une manière absolument identique: même composition et âge de la solution, même purété des produits et mêmes conditions d' évaporation” (Grabar e Loureiro, opus cit.)

Justificamos assim que, tendo em vista aplicações industriais, nos ativéssemos a poucas membranas e déssemos, mesmo, preferência às de celofane comercial, à mão da técnica.

O comportamento diferente das películas de colódio e das de celofane, destas e das de borracha, a respeito da mesma solução a perconcentrar, diz que a natureza química dos constituintes da membrana é fundamental no processo.

A influência da natureza do solvente, quanto a do gelificante se demonstram facilmente tanto mais que, neste terreno, considera-se primordial a variação de relação solvente gelificante como já foi demonstrado (34).

O mesmo se dá quanto à composição quantitativa da solução geratriz da membrana — solução-mãe.

As imposições da natureza do produto a perconcentrar são manifestas, do perconcentrando dependendo a espécie da membrana. O latex da “Hevea” exige que sua concentração se faça através cautchú, já que em celofane apenas atravessa pequena parte dos seus componentes; a evaporação dos eletrólitos (o sulfato de amônio sendo amostra de primeira ordem) se processa facilmente em colódio ou em celofane, bastando que êste não seja de variedade impermeável à agua; já a separação de hemoglobina se fará com colódio-caféina.

A concentração das soluções, importando sobremodo nos fenômenos de diálise (42), manifesta-se, também nos de percrystalização; para o caso do sulfato de amônio esta se dá rapidamente, uma vez saturada a solução; não é verdade, en-

tretanto, que com solução saturada de cloreto de sódio a cristalização externa se inicie sòmente quando o volume primitivo se reduz de cerca de 50% (11).

Outros fatores de que dependem as membranas em si mesmas e nos processos em que tomam parte, como idade ou estado atual, idade das matrizes, método de séca e tempo, método de cagulação e tempo, método de endurecimento, espessura etc. são de sobejo conhecidos. Justificamos, assim, ainda uma vez, que, objetivando aplicações industriais tenhamos levado as pesquisas de laboratório com pequena variedade de membranas; apenas nos casos evidentemente necessários, por imposição de alguma circunstância essencial, é que abandonamos colódio ou celofane simples em busca de uma seletividade ou de uma aplicabilidade menos restrita.

## V

Consideremos agora particularmente alguns corpos cujo comportamento em face da perconcentração se tornou digno de referência como exemplificação teórica ou pelo interesse na ordem econômica e que, ao mesmo tempo se prende às pesquisas sobre seletividade.

1.º — ácido ascórbico:

a) três pervaporadores foram montados, trabalhando com solução titulada a 1% de ácido ascórbico:

1.º — em saco de celofane comum, americano, revestido por fora de uma ligeira camada de glicerina, colocamos 25,5 gr. da solução de ácido ascórbico;

2.º — em saco de celofane idêntico ao anterior, 31,7 gr. da solução de ácido ascórbico, a membrana não recebendo o induto de glicerina;

3.º — em saco de celofane impermeável, também americano, 28,1 gr. de solução.

Procedida a ventilação anotamos as perdas de peso do líquido em diferentes intervalos de tempo. Os resultados, para 6 intervalos foram (peso em gr.):

	0	1 h.	2 hs.	3 hs.	10 hs.	19 hs.	24 hs.
1	29,5	26,9	25,0	23,0	12,8	4,7	2,0
2	31,7	28,6	26,5	24,4	13,4	3,8	0,5
3	28,1	28,1	28,1	28,0	28,0	28,0	28,0

Vê-se que o celofane impermeável, (3), não permitiu a evaporação senão em quantidade insignificante depois de dilatada ventilação; quanto aos aparelhos 1 e 2, constatamos que numa primeira fase não houve diferença significativa de pêso; no final da operação, porém, observamos um ligeiro atrazo no saco indutado de glicerina, o que se justifica pela progressiva concentração dêsse corpo que, higroscópico, opõe maior resistência à perda d'água.

O revestimento de glicerina visava impedir o ressecamento normal da membrana nas partes superiores ao nível do líquido; essa finalidade não foi conseguida, pois a glicerina escorria lentamente, e no final da prova encontramos quantidades mais ou menos iguais do álcool fora e dentro do per-vaporador.

No 2.º aparelho e apenas neste, encontramos no interior, após 24 horas, um depósito cristalino de ácido ascórbico.

Dosando o ácido interno bem como o que havia atravessado a membrana \* poderíamos obter índices relativos às ações oxidantes. Para tais análises refizemos num gancho de balança o pêso inicial com água destilada; uma lavagem externa e cuidadosa e rápida com volume conhecido de água permitiu-nos dosar o teor emigrado.

Para determinação do ácido ascórbico usamos sempre uma solução titulada de 2-6-diclorofenolindofenol (reativo de Tillmans) que, no caso presente indicou-nos (quantidades, em mgr.):

---

(\*1) Aparentemente não era possível reconhecer substância sólida na superfície do celofane.

	ácido ascórbico inicial	ácido ascórbico no interior	ácido ascórbico externo	total recuperado	quantidades % fora
1	295	271	16	287	5,5
2	317	269	20	289	6,3
3	281	272	0	272	0

A quantidade de ácido ascórbico que atravessou a membrana foi menor no aparelho que teve o induto de glicerina (1.º) mas em nenhum dos casos foi possível recuperar toda a substância inicial, ou porque uma parte da vitamina C ficasse retida pelo saco (1.º e 2.º) ou ainda porque, justamente, se houvesse processado uma oxidação do ácido ascórbico, muito sensível à ação do oxigênio (reação invertível, ao menos em parte, quando se faz atuar agentes redutores);

b) para esclarecer tratamos as soluções contidas nas três membranas, bem como uma solução-mãe conservada ao abrigo da luz, à temperatura ambiente, por uma corrente de  $H_2S$ , eliminando a seguir o excesso pelo  $CO_2$ ; comparando o resultado das análises antes e depois da redução concluímos que, enquanto a solução de ácido ascórbico, mantida

	antes do $H_2S$	depois do $H_2S$
N. 1. . . . .	9,2	9,5
N. 2. . . . .	8,5	8,7
N. 3. . . . .	9,4	10,0
Testemunha. . . . .	7,5	10,0
	(em mgr. %)	

embora em recipiente fechado, sofreu o normal processo de oxidação, no material pervaporado esse processo foi menos

intenso a-pesar-da ventilação. Este fato tem uma importância grande: permite dilatar o emprêgo da perconcentração e abranger também substâncias sensíveis à oxidação pelo ar atmosférico, confirmando plenamente o que havia indicado a prova sumária do sulfato ferroso;

c) repetimos os ensaios com pequenas variantes:

1.º — em saco de celofane untado de glicerina externamente, juntamos 24,25 gr. de solução a 0,5% de ácido ascórbico;

2.º — em saco de celofane, 24,25 gr. de solução;

3.º — em saco de celofane, 24,20 gr. de solução a 0,5% de ácido ascórbico e 0,2 gr. de glicerina; e

4.º — em saco de celofane; 25,15 gr. de água destilada.

Processada a pervaporação acompanhamos a perda de peso (em gr.):

	Inicial	1 h.	2 hs.	4 hs.	5 hs.	6 hs.	7 hs.	8 hs.	9 hs.	24hs.
1	35,0	31,8	29,6	24,6	22,8	18,6	16,5	15,3	14,5	11,5
2	33,0	29,6	27,5	22,4	20,1	16,8	14,4	12,9	11,6	9,2
3	37,0	34,8	33,3	28,5	25,6	22,8	20,7	18,4	18,0	13,7
4	35,0	30,6	29,3	24,3	22,1	19,3	18,1	16,8	15,9	9,9

Após as 24 horas os sacos 1.º e 3.º, que receberam glicerina, continham um depósito xaroposo comprovando no 1.º que a glicerina passou em parte para o interior; no n.º 2 houve formação de cristais de ácido ascórbico.

Completamos com água destilada o peso inicial dos três primeiros sacos; igualmente lavamos as paredes externas para a dosagem do ácido ascórbico de fora.

Eis os resultados:

Teôres (mgr.)					
	inicial	atual	após passagem de H <sub>2</sub> S	após	ventilação
				dentro	fora
Testemunho	734,5	650,0	714,2	— —	— —
Saco n. 1	178,1	— —	— —	142,6	12,7
Saco n. 2	178,1	— —	— —	96,9	29,4
Saco n. 3	177,7	— —	— —	147,1	16,8

Comprovamos, assim, em primeiro lugar, a proteção contra o fenômeno de oxidação, que ocorreu no testemunho (ácido ascórbico mantido em recipiente fechado); em segundo, que os aparelhos com glicerina (n.ºs 1 e 3) deixaram passar menor quantidade de ácido ascórbico que o saco de celofane sem induto (n.º 2); e finalmente, que a perda real em ácido ascórbico acentuou-se nos pervaporadores não devido a processo de oxidação, como vimos, nem, provavelmente, à impregnação da própria membrana, mas talvez pela capilaridade, uma parte do líquido subindo ao nível das préguas do celofane, no ponto do amarrilho, aí secando e não se redissolvendo;

d) esta hipótese sugeriu-nos o emprêgo de pervaporadores semelhantes aos que usamos nas tentativas de determinação de velocidade do processo, parafinando os rebórdos

afim de garantir que sómente uma superfície útil da película ficasse em contacto com o líquido. Fizemos então a prova com solução de ácido ascórbico:

- 1.º — membrana de celofane; solução de ácido ascórbico;
- 2.º — membrana de celofane; ácido + 0,3 cm<sup>3</sup> de glicerina.

A perda de peso de ambas as soluções foi (em gr.):

	INICIO	1 h.	2 hs.	4 hs.	5 hs.	7 hs.	10 hs.	22 hs.	23 hs.	27 hs.	28 hs.
1	30,0	29,1	27,3	24,6	22,8	19,8	16,4	5,1	4,1	1,4	0,3
2	30,2	29,4	27,8	25,5	24,0	21,3	18,2	7,9	6,9	3,4	2,5

Êstes resultados mostram que a glicerina retarda, de certo modo, a pervaporação; feitas as dosagens da vitamina C no interior e na parte de fora do aparelho, os dados obtidos corroboraram, de maneira perfeita, as deduções anteriores:

a) pelo processo de perconcentração obtem-se o ácido ascórbico cristalizado, no interior, sem riscos de oxidação; entretanto, uma parte apreciável e que pode ser reaproveitada, atravessa a membrana;

b) com celofane revestido de glicerina reduz-se a capacidade de transposição da membrana para o ácido ascórbico, porém se impede sua cristalização:

Dosagem inicial	Após 28 horas		Total
	dentro	fôra	
N.º 1	0,150 gr.	0,114 gr. 0,028 gr.	0,142 gr.
N.º 2	0,156 "	0,146 " 0,009 "	0,155 "
testemunho	0,150 "	0,058 "	



Parêceu-nos que no caso de uma preparação industrial de ácido ascórbico (para fins medicamentosos ou fotográficos (43) B. P. 430264), processando-se a perconcentração, conviria reunir as vantagens dos aparelhos de celofane simples às do celofane glicerinado, visando obter o ácido cevitâmico cristalizado e com o mínimo transporte para o exterior. O problema se deslocava, neste caso, novamente para as questões da seletividade das membranas: utilizamos um saco de celofane lanolinado, distribuindo a lanolina fina e uniformemente com auxílio de uma solução a 15% no clorofórmio. Em virtude de sua grande capacidade de absorção de água, não retardou, a lanolina, de maneira sensível, a concentração do soluto e permitiu a passagem de apenas 5,2% do ácido ascórbico contido no aparelho, garantindo também uma perfeita cristalização.

Dosagem inicial	Após 24 horas		Total
	dentro	fóra	
164 mgr.	148 mgr.	8,5 mgr.	156,5 mgr.

2) pepsina.

Tentamos a cristalização de fermentos, usando para isso a pepsina, não logrando contudo resultado positivo.

Uma solução de pepsina Merck a 2%, é colocada em dois sacos; um é dialisado com o fito de eliminar os cristaloídes enquanto o outro é posto a ventilar. No dia imediato o saco que dialisou é também pervaporado; não houve em nenhum deles formação dos cristais característicos da pepsina, dentro ou fora do perconcentrador; no saco não dialisado houve, apenas, depósito cristalino de fosfato de cálcio.

3) Gorduras e ácidos graxos.

Tentada a pervaporização de gorduras em celofane e colódio simples numa prova sumária, nada conseguimos; ora,

sabendo-se que por diálise êsse transporte é possível (44) desde que um ácido gordo seja previamente dissolvido em solução aquosa de sais biliares, experimentamos:

a) preparamos uma solução aquosa a 2% de bilis concentrada (Armour); juntamos 0,5 gr. de cada um dos três ácidos, palmítico, olêico e esteárico; ventilamos uma parte em celofane enquanto outra é dialisada sem renovação da água de lavagem; após 24 horas reconhecemos apenas nesta a existência de ácido graxo. Esta experiência preliminar, fez-nos concluir que, embora uma solução de ácidos graxos dissolvidos em sais biliares acesse a membrana de celofane no processo de diálise, não o faz, no de pervaporação;

b) ocorreu-nos preparar membranas de colódio complexo: uma primeira, de colódio contendo 5% de solução alcoólica saturada de taurocolato de sódio, outra, de colódio com 10% do mesmo soluto do sal. Construídos os sacos, foram êles ventilados contendo solução aquosa a 2% de taurocolato de sódio mais 0,5% de ácido olêico; no fim de 24 horas pudemos apreciar nos dois aparelhos a existência do ácido no exterior das membranas que mantiveram, embora secas, evidente elasticidade, o que não acontece nas provas habituais, os sacos de colódio tornando-se notavelmente friáveis;

c) preparamos quatro sacos com membranas de colódio-taurocolato (5% de solução alcoólica saturada do sal), e experimentamos, individualmente, os ácidos palmítico, esteárico e olêico, repetindo a observação preliminar com óleo de algodão:

1.º — 0,5 % de ácido palmítico em solução a 2% de taurocolato;

2.º — 0,5% de ácido esteárico em solução a 2% de taurocolato;

3.º — 0,5% de ácido olêico em solução a 2% de taurocolato;

4.º — 0,3% de óleo de algodão em solução a 2% de taurocolato;

passadas 24 horas de ventilação pesquisamos a substância gorda no exterior: as provas foram positivas para os três primeiros e negativa para o óleo de algodão. Concluimos destes, e dos ensaios anteriores que a passagem através membrana de colódio com taurocolato, possível para os ácidos graxos, é impossível para a gordura neutra \* 1; seu emprêgo na purificação de gorduras rancificadas dependeria, entretanto, do custo da operação, que, nas condições atuais não pode concorrer com a neutralização e centrifugação, tendo em conta a rapidez destes tratamentos.

#### 4) Sangue e leite.

As provas concernentes ao sangue e que visaram, em parte, insistir sobre o problema da proteção às ações oxidantes, já referidas, foram feitas separadamente para estudo do sôro e da hemoglobina:

a) quanto a esta, as perconcentrações realizadas quer em celofane quer em colódio simples de Piquete, se processaram com facilidade e, o que é importante, sem que houvesse formação de metahemoglobina, como ocorre sempre nas soluções secas ao ar; em nenhum dos casos de experimentação com hemoglobina, conseguimos, contudo, obtê-la cristalizada.

Sendo possível dialisar a hemoglobina de uma solução, desde que a membrana seja colódio contendo certa quanti-

---

(\*) Essa membrana é também impermeável à hemoglobina, comportando-se de maneira diversa da membrana de colódio-caféina.

dade de cafeína, procuramos obter resultados semelhantes em perconcentração. Fizemos a membrana em Erlenmeyer, com colódio simples no qual dissolvemos previamente cafeína básica na proporção de 0,5%. Em dois sacos dêsse material colocamos uma solução a 1% de hemoglobina cristalizada (de sangue de boi), e enquanto um é ventilado fica o outro em diálise como testemunho. Ao cabo de 24 horas identificamos a hemoglobina, tanto no dialisado como na superfície externa do pervaporador, com o que se demonstra a passagem das moléculas de hemoglobina através película de colódio-cafeína, por pervaporação.

Em outros dois ensaios tendo por meta a purificação da hemoglobina (e não observações com material cristalizado Merck), obtivemos o depósito de hemoglobina pura na superfície da membrana complexa, porém em quantidades pequenas, visto que as proteínas do sangue dificultaram de certo modo o processo;

b) com o sôro sanguíneo observamos, ab-initio, que a pervaporação não permite a passagem de glicose nem de lactose, esta, mesmo acrescentada em grande quantidade; ora, com o leite chegamos a resultados diferentes: obtem-se com facilidade um creme, no interior, do lado externo da membrana identificando-se facilmente a lactose. Fato interessante, é que o ácido láctico, embora de molécula cêrca de quatro vezes menor que a da lactose, não transpõe a membrana, nem ao menos em pequena quantidade. Em provas complementares pudemos observar que mesmo acrescentando ao leite um excesso de lactose (5%), a maior parte é suscetível de transporte para o exterior do aparelho.

Confirmamos, conseqüentemente, que não só importa a natureza da película, mas também a complexidade, maior ou menor, dos constituintes a pervaporar. Por isso, em nova série experimental com o sôro sanguíneo lhe adicionamos diferentes substâncias com a finalidade principal de verifi-

car seu comportamento, para ao menos uma parede permeável.

Impediu êle o transporte de algumas, mantendo-se todavia inativo com relação a outras; lembrou-nos o Prof. Fonseca Ribeiro realizar provas com medicamentos respiratórios, e que justificam uma teoria do pulmão-pervaporador com cerca de oitenta metros quadrados de superfície, cada alvéolo pulmonar sendo formado de um saco-membrana dentro do qual circula o ar atmosférico.

Verificado que a pervaporação processa também mais rapidamente a libertação de gases como o  $\text{CO}_2$ , pode-se interpretar de maneira mais fácil a especificidade da eliminação de substâncias pelas vias respiratórias; por outro lado, da analogia do pulmão com os pervaporadores poderão resultar diferentes modelos, talvez industriais, de aplicação econômica e rápida.

Procedemos ainda à perconcentração do sôro sanguíneo em saco de celofane; 100 cm<sup>3</sup> forneceram em 48 horas, um extrato sêco facilmente solúvel; quanto ao seu poder antitóxico, verificações do Instituto Pinheiros levaram o processo à preparação de sôros terapêuticos.

5) Quatro sacos de celofane recebem, dois, uma solução de albumina de ovo em água destilada e NaOH em quantidade suficiente para manter coloração rósea com três gotas de fenoltaleína ( $\text{pH}=8,1$ ); os dois restantes, a mesma solução de albumina de ovo, três gotas de alaranjado de metila e HCl até coloração amarela ( $\text{pH}=4,5$ ); decorridas três horas de ventilação os dois sacos de álcali-albuminóide apresentavam respectivamente  $\text{pH}$  7,7 e 7,1, enquanto que os de ácido-albuminóide,  $\text{pH}$  6,1 e 6,2; adicionado ligeiro excesso de álcali e de ácido continuamos a pervaporar. As leituras

feitas com 24 e 48 horas revelaram os resultados seguintes (em pH):

início	24 horas	48 horas
1 — 9,6	8,2	7,5
2 — 9,3	7,6	7,5
3 — 2,1	3,8	6,0
4 — 3,3	4,0	6,2

Nos dois primeiros sacos, isto é, nos que continham a solução alcalina evidenciou-se a passagem de soda para o exterior; visto que o ácido empregado foi o HCl não registamos sua migração para fora. Com isto pensamos documentar o fenômeno de hidrólise por membrana, em perconcentração; do ponto de vista industrial será ela, na maior parte dos casos, de aplicação mais útil que a mesma hidrólise por diálise, pois que nesta ocorre sempre diluição do dialisado enquanto que, pervingorando, se opera concomitantemente uma concentração.

## VI

De nossa experimentação, levada, é verdade, dentro de limites restritos quanto ao número de corpos ensaiados, mas de significação vasta quanto ao gênero de fenômenos físico-químicos relacionados, concluímos que se confirmam, em tese, as observações de Kober (1917) e de Farber (1935) sobre o assunto; que para a pervaporação, perdestilação e percrystalização se impõe o trabalho com membranas seletivas — do que resultam precalços e vantagens; — que êsses processos se prestam à prática industrial quando se receiem oxidações ou diluições ou quando não se dispensem meios de fracionamento.

A estrutura alveolar do pulmão sugere tipos de pervaporadores industriais; resta, contudo, criar aparelhos de grande capacidade, ao mesmo tempo que ampliar as possibilidades, vastíssimas, de uma nova técnica.





## Bibliografia

- (1) Anton Zischka. — A ciência quebra monopólios — trad. M. Guaspari. — Livraria do Globo. — P. Alegre — 1939.
- (2) H. N. Holmes. — Introductory Colloid Chemistry 3rd. ed. — John Wiley — London — 1934.
- (3) A. L. Webre-Clark Robinson. — Evaporation — The Chem. Cat. Co. N. Y. — 1926.
- (4) W. Walker — W. Lewis — W. H. McAdams — trad. Clair-Lagriffoul - Principes de Chimie Industrielle. Dunod. Paris, 1933.
- (5) Hütte — Manual del Ingeniero Químico — Gili — Barcelona 1932.
- (6) H. Rheinboldt — Dialyse, Filtration und Ultrafiltration cf. Kuhn — Kolloidchemisches Taschenbuch Ak. Verlagsgesellschaft — Leipzig — 1935.
- (7) Bechhold — Ultrafiltration and Electro-Ultrafiltration cf. Alexander's Colloid Chemistry. The Chem. Cat. Co. N. Y. — 1926.
- (8) Pauli — cf. H. B. Weiser — Colloid Chemistry (a textbook) John Wiley - N. Y. 1939.
- (9) René Dubrisay — Phénomènes Colloïdaux — A. Collin — Paris. — 1936.
- (10) Rondoni — Compêndio de Bioquímica — Ed. Labor — Barcelona — 1935.
- (11) P. A. Kober — Journ. Am. Chem. Soc. — 39-944 (1917).
- (12) Harry N. Holmes — Laboratory Manual of Colloid Chemistry 2nd ed. — John Wiley — N. Y. — 1928.
- (13) Lionel Farber — Science — 82-158 (1935).
- (14) Kleiner and Tauber — Harry N. Holmes (11).

- (15) P. Kober — Dialyzing and pervaporating membranes — C. A. 25 — 1779 — (1931).
- (16) Gortner — Outlines of Biochemistry — John Wiley — N. Y. — 1938.
- (17) Hackh — Grant — Chemical Dictionary — 2nd ed. Blaktiston's sons Phil. 1937.
- (18) Paul Vérola — Explosifs — Armand Colin — Paris — 1935.
- (19) Ed. Gilles — Absorption Ultraviolette de la cellophane — C. R. — 202 — 968 (1936).
- (20) M. M. Demoussy — C. R. — 178 - 208 (1924).
- (21) W. Mestrezat et Mlle. Y. Garreau — C. R. 180 - 1069 (1925).
- (22) J. Loeb — cf. Michaëlis (23) e H. N. Holmes (12).
- (23) L. Michaëlis — Practical Physical and Colloidal Chemistry. W. Heffer and Sons, Cambridge — 1925.
- (24) A. Boutaric — Chim. Ind. — 24 - 1295 — (1930).
- (25) J. Duclaux — c. (24).
- (26) Leon Velluz et Jean Loiseleur — C. R. — 182 - 306 — (1931).
- (27) Leon Velluz et Jean Loiseleur — C. R. 182 - 159 — (1931).
- (28) J. Loiseleur — C. R. — 192 - 43 — (1931).
- (29) André Dauphiné — C. R. — 196 - 1738 — (1933).
- (30) Laurie Burgess — Journ. Am. Chem. Soc. - 56 - 414 — (1934).
- (31) Girard et Platard — C. R. — 178 - 1212 — (1924).
- (32) J. Duclaux et M. Amat. — C. R. — 206 - 1475 — (1938).
- (33) P. Grabar — C. R. Soc. Biol. 116 - 67 — (1934).
- (34) Pierre Grabar e J. A. de Loureiro — Ann. Inst. Pasteur — 63 - 159 — (1939).
- (35) P. Voskresensky — C. A. — 28 - 4648 — (1934).
- (36) Leo Fiedman and W. N. Shearer — J. Am. Chem. Soc. — 56 - 1323 (1934).
- (37) Ta-Yu-Chang — C. A. 28-6044 (1934).
- (38) A. v. Wacek e 28 - 7271 (1934).
- (39) F. H. Schreinemakers and H. H. Schreinemachers — C. A. 27 - 5226 e 28 - 392 (1933).
- (40) K. Hrynakowsky — Bull. Soc. Chim. Biol. 15 - 1146 (1933).

**Biblioteca da Escola Politécnica**  
**SÃO PAULO**

— 51 —

- (41) J. W. McBain, Dawson, Barker — Journ. Am. Chem. Soc. — 56 - 1021 (1934).
- (42) John F. Brock — F. H. L. Taylor — C. A. — 28 (1934).
- (\*2) Agradecemos ao Prof. Fonseca Ribeiro o auxílio nestas determinações.
- (43) Gregory — Uses and Appl. of Chemicals — Reinhold — N. Y. (1939).
- (44) H. J. Vonk — Chr. Engel — C. Engel — Biochem. Zeit. — 295 - 171 (1938).

