

# CAPÍTULO 7

## MEMBRANAS POLIMÉRICAS

José Arnaldo Santana Costa, Lilian Aparecida Fiorini Vermeersch,  
Caio Marcio Paranhos, Luiz Antonio Pessan<sup>1</sup>

### 7.1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação são absolutamente indispensáveis no contexto econômico, ambiental e social. No contexto econômico, por exemplo, inúmeros processos industriais se baseiam em reações químicas, que convertem matérias-primas em produtos valorados. Durante o processo em si, diversos subprocessos permitem a purificação, seleção, reciclagem e rejeição. Em todas essas etapas, os processos de separação se fazem presente. Do ponto de vista ambiental, os processos de separação contribuem enormemente para a remediação ambiental, principalmente no tratamento de água, esgoto e efluentes e na mitigação da poluição atmosférica e do solo. Mais recentemente, os processos de separação também são empregados na área da saúde, em dispositivos para hemodiálise, oxigenação extracorpórea, na esterilização de insumos farmacêuticos e em dispositivos para liberação controlada de fármacos.<sup>1,2</sup>

A partir da década de 1950, os processos de separação utilizando membranas, ou processos de separação por membrana (PSM) ganharam atenção. O surgimento de novos polímeros, com propriedades físico-químicas superiores, contribuiu para a ob-

---

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos

tenção de membranas com características únicas. Ao mesmo tempo, o desenvolvimento de novas técnicas de preparação de membranas com características estruturais controláveis foi significativamente aprimorado.<sup>3,4</sup> As membranas assimétricas obtidas pioneiramente por Loeb e Sourirajan<sup>5</sup> mudaram intensamente o panorama de PSM.

Em comparação aos processos de separação tradicionais, como destilação, absorção e extração por solventes, o emprego de membranas possui diversas vantagens, como:<sup>4,6,7</sup>

a) eficiência energética: comparada às tecnologias convencionais, PSM não dependem de energia na forma de calor, resultando em baixo consumo energético;

b) sistemas com baixa complexidade: membranas podem ser compactadas em módulos, que podem operar a temperaturas e pressões ambientes, ou baseadas em dispositivos de pequenas dimensões;

c) flexibilidade de operação: diferentes módulos podem ser utilizados em combinação com outros processos de separação, otimizando e barateando o processo em termos globais;

Em essência, um processo de separação por membrana se baseia na passagem de um fluxo de alimentação, sendo a membrana capaz de dividi-lo em dois fluxos, o permeado e o retido (Figura 7.1). Consequentemente, o produto desejado da separação deverá estar contido no fluxo permeado. Dois importantes conceitos surgem em decorrência desse processo:

a) A capacidade de seleção (ou seletividade) da membrana;

b) A capacidade de permeação (ou permeabilidade) da membrana.

Assim, pode-se fazer a seguinte correlação: quanto maior a seletividade de uma membrana, menor é a sua permeabilidade, e vice-versa. Daí a importância do desenvolvimento das membranas assimétricas, nas quais a camada densa é responsável pela seletividade, enquanto o suporte poroso garante a permeabilidade das espécies difundentes.

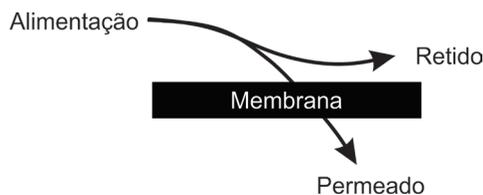


Figura 7.1 – Esquema genérico de um PSM.

Membranas podem ser obtidas a partir de metais, cerâmicas, polímeros e pela combinação destes. Neste capítulo, o foco será direcionado para as membranas poliméricas, no que tange suas propriedades e métodos de preparação. Sendo de natureza macromolecular, polímeros são materiais bastante atrativos para o desenvolvimento de membranas com as mais diversas aplicações e possibilidades estruturais, quando comparados aos demais materiais de natureza inorgânica, como pode ser observado

na Tabela 7.1. Consultando-se a base de dados *Web of Science*<sup>2</sup> para os últimos 50 anos, é significativa a opção pelos materiais poliméricos nos estudos envolvendo membranas (~80.500 artigos) em comparação aos materiais cerâmicos (~10.800 artigos) e metálicos (~ 4.300 artigos).

**Tabela 7.1** – Principais vantagens e desvantagens de membranas poliméricas em comparação a membranas inorgânicas<sup>8</sup>

| Vantagens   | Desvantagens  |
|---|---|
| Estabilidade por longos períodos de tempo a baixas temperaturas       | Baixa resistência sob condições extremas (ambientes ácidos e alcalinos, salinidade, elevadas temperaturas e pressão etc...) |
| Possibilidade de obtenção de diferentes morfologias e funcionalização | Dificuldade de se atingir elevada seletividade em membranas porosas   |
| Resistência à degradação microbiológica                               | Envelhecimento ( <i>ageing</i> ) físico-químico   |
| Facilidade na remoção de incrustações                                 | Possibilidade de vazamentos nos módulos de membranas submetidos a elevadas temperaturas                                     |
| Baixo custo   | Baixa relação área-volume nos módulos de membrana   |
| Facilidade de preparação e manuseio                                   |   |
| Possibilidade de reciclagem após uso                                  |   |

Para membranas, a correlação entre a microestrutura e as propriedades de transporte é fundamental para a predição do desempenho no processo de separação, ou para prever a estrutura ideal para se atingir o desempenho esperado. Pela sua versatilidade, os materiais poliméricos podem ser modificados e/ou funcionalizados para melhor adequar a permeabilidade e a seletividade nas membranas obtidas. Outra importante possibilidade é a incorporação de cargas nanométricas ou nanoestruturadas, que levam a modificações únicas nas propriedades de transporte e na estrutura da membrana.<sup>9,10</sup>

Como oportunidade para o uso de membranas poliméricas nos processos de separação, o Quadro 7.1 apresenta a enorme gama de aplicações nas quais esses sistemas podem ser empregados. Além disso, as investigações sobre aspectos específicos no comportamento e caracterização de membranas poliméricas têm atraído a atenção de diversos pesquisadores. O desenvolvimento dessas membranas evidentemente pode levar a novas aplicações e a otimização dos atuais processos.

## 7.2 DEFINIÇÃO E TIPOS DE MEMBRANA

A definição de membrana tem sido alvo de diferentes abordagens ao longo dos anos, em parte pela própria evolução dos processos envolvendo membranas e pelas novas formas de preparação e técnicas de caracterização disponíveis. Em essência, uma membrana pode ser definida como uma interface entre duas fases diferentes,

<sup>2</sup> Consulta realizada em julho de 2021, utilizando os termos “Polymer membranes”, “Ceramic membranes” e “Metallic membranes”.

capaz de restringir ou controlar o transporte de substâncias de uma maneira específica.<sup>4</sup> Mais recentemente, com o surgimento das membranas contatoras (*membrane cotor*),<sup>3</sup> houve a necessidade de se ampliar o escopo da definição de membrana. Pode-se, portanto, definir uma membrana como *uma interface descontínua entre duas fases adjacentes, capaz de permitir o transporte de massa, energia ou informação entre as fases, de maneira seletiva ou não seletiva*<sup>11</sup>.

A partir da definição de membrana, um importante ponto pode ser levantado: membranas e filme poliméricos são a mesma coisa? Essa é uma dúvida recorrente na área de Ciência dos Materiais, onde a utilização das duas definições eventualmente se confunde. A *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define *filme* como um termo genérico, baseada na matéria condensada que apresenta uma dimensão restrita.<sup>12</sup> Do ponto de vista prático, um filme polimérico é uma película cuja espessura é significativamente menor que as demais dimensões. Mas a partir da definição dada, fica claro que, para atuar como membrana, o filme polimérico deverá necessariamente apresentar propriedades de transporte inerentes. Logo, uma membrana poderá assumir a forma de um filme, mas um filme não necessariamente será uma membrana.

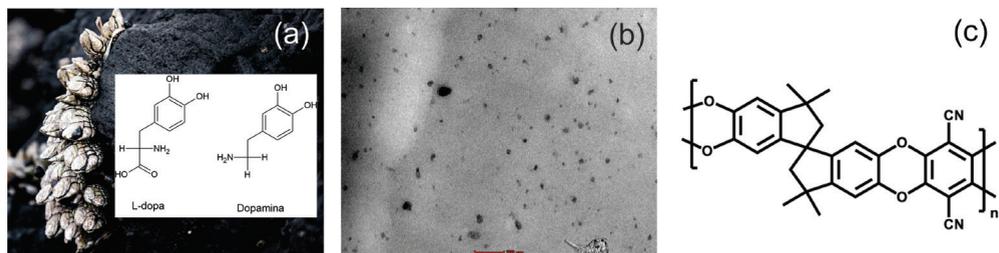
**Quadro 7.1** – Principais aplicações e oportunidades no uso de membranas poliméricas<sup>13</sup>

| Separação de gases e vapores         | Captura de CO <sub>2</sub>                  | Incrustação em membranas                        |
|--------------------------------------|---|---|
| Ultra e nanofiltração                | Membranas para aplicações em biorrefinarias | Biorreatores a membrana                         |
| Dessalinização                       | Membranas para produção de água potável     | Membranas contatoras e reatores multifuncionais |
| Nanofiltração e osmose inversa       | Tratamento de efluentes e esgoto            | Transporte facilitado por membranas             |
| Filtração sob condições extremas     | Membranas para geração de energia           | Novas técnicas de caracterização de membranas   |
| Eletrodialise                        | Membranas para células a combustível        | Formação de membranas                           |
| Membranas para aplicações biomédicas | Projeto de membranas moleculares            | Modificação superficial de membranas            |
| Membranas de matriz mista            | Processos por eletromembranas               |   |

Conforme mencionado anteriormente, do ponto de vista de sua composição, membranas podem ser constituídas por diferentes materiais. As membranas biológicas são amplamente conhecidas, dada sua fundamental importância nos organismos, desde protozoários até mamíferos, incluindo o reino vegetal. Membranas podem ser preparadas a partir de materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos e pela combinação

- 3** Membranas contatoras são utilizadas principalmente em desgaseificação de líquidos. São membranas porosas, tipicamente hidrofóbicas, que permitem o contato entre as fases somente no interior dos poros. A seletividade ocorre pela afinidade entre o gás o líquido, não sendo resultado da ação da membrana em si.

destes, e também podem assumir a forma líquida, como no caso das membranas líquidas (*liquid membranes*).



**Figura 7.2** – (a) Bioadesão de mexilhões baseada em L-Dopa e Dopamina; (b) micrografia de transmissão de uma membrana de matriz mista (MMM) baseada em policarbonato e sepiolita; c) estrutura química de PIM-1. (Figura 7.2a, photo by *Andreas Haslinger on Unsplash*).

Recentemente, três tipos de membrana poliméricas têm atraído a atenção dos pesquisadores: as chamadas membranas de matriz mista, as membranas bioinspiradas e as membranas baseadas em polímeros de microporosidade intrínseca. As membranas bioinspiradas incluem aquelas cuja obtenção e/ou aplicação se baseia em fenômenos ou princípios biológicos. A modificação da adesividade e da hidrofiliicidade em membranas a partir da funcionalização de sua superfície com polidopamina, mecanismo similar ao que mexilhões apresentam (Figura 7.2a)<sup>14</sup> e a biomineralização (síntese de compostos inorgânicos pelos organismos) recentemente utilizada para a produção de MMM baseadas em sílica,<sup>15</sup> são exemplos de membranas bioinspiradas.

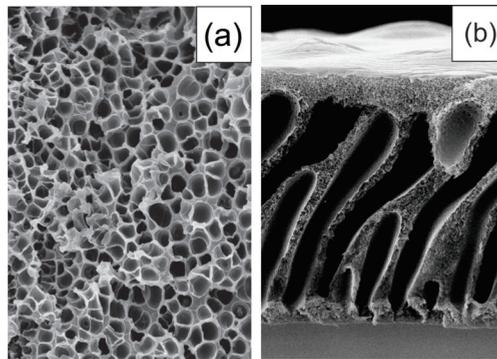
As membranas de matriz mista (*mixed matrix membranes* – MMM) baseiam-se na dispersão de partículas inorgânicas de domínio nanométrico na matriz polimérica, levando a um sinergismo entre as propriedades individuais dos componentes (Figura 7.2b). Diversas partículas nanométricas têm sido utilizadas na obtenção de MMM, desde as cargas minerais tradicionais, como zeólitas, óxidos metálicos e sílica, até materiais únicos, como nanotubos de carbono, grafeno, MOF (*metal organic framework*), COF (*covalente organic framework*) e silicatos lamelares (montmorilonita, sepiolita, laponita, por exemplo)<sup>16</sup>

Já os polímeros com microporosidade intrínseca (PIM) e suas membranas foram sintetizados no início dos anos 2000. PIM são constituídos de polímeros que apresentam poros com tamanho médio menor que dois nanômetros, como resultado do formato e da rigidez das cadeias poliméricas. Tipicamente, PIM possuem em sua estrutura centros espirênicos capazes de alterar a conformação macromolecular sob condições controladas, conferindo elevada rigidez e volume livre (Figura 7.2c).<sup>17</sup> Essas características estruturais tornam os PIM potenciais candidatos para a utilização em separação de gases e operações que exijam elevada resistência química e térmica.<sup>18</sup>

Do ponto de vista estrutural, as membranas podem ser classificadas em duas categorias: a) isotrópicas (ou simétricas); e b) anisotrópicas (ou assimétricas), como pode ser visto na Figura 7.3. As membranas isotrópicas podem ser subdivididas em densas ou porosas<sup>4,6</sup>. A uniformidade da distribuição dos poros e seus tamanhos é homogênea ao longo da espessura da membrana. Evidentemente, os processos de transporte

ocorrem ao longo dos poros, sendo que a capacidade de separação é dada pelo tamanho das espécies difundentes em relação ao dos poros. Já a membrana densa não possui por definição porosidade. Os processos de transporte ocorrem através dos volumes livres entre as cadeias poliméricas.

As membranas assimétricas apresentam uma visível heterogeneidade na distribuição e nos tamanhos de seus poros. Essas membranas possuem uma camada superficial (pele) fina (da ordem de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ ), que pode ser porosa ou densa, apoiada em uma camada altamente porosa (Figura 7.3). Essa característica estrutural nas membranas assimétricas permite a combinação da elevada capacidade de separação da camada densa com a elevada permeabilidade do suporte poroso. Um caso especial de membrana assimétrica é a membrana composta, na qual uma membrana oriunda de outro polímero é aplicada sobre uma membrana assimétrica, assumindo o papel de camada densa no sistema.<sup>4</sup>

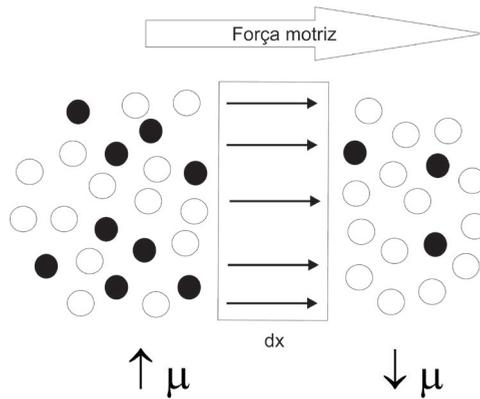


**Figura 7.3** – (a) membrana simétrica porosa de polieterimida (PEI); (b) membrana assimétrica de PEI.

Em todos esses casos citados, o controle na formação ou não das estruturas simétricas ou assimétricas é dado pelo método de preparação empregado na obtenção das membranas, como veremos adiante.

### 7.3 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS

As propriedades de transporte em membranas representam a característica mais importante a ser investigada visando as distintas aplicações possíveis. A definição de propriedade de transporte reside nos Princípios de Conservação, ou seja, na natureza da transferência de energia, quantidade de momento e massa.<sup>19</sup> Em particular, a transferência de massa é a mais importante para caracterizar o fenômeno de separação por membranas e no PSM. A transferência de massa em membranas ocorre quando há uma força motriz para que o transporte de uma molécula ou partícula através da membrana aconteça. Ou seja, é necessária a existência de um gradiente de potencial para que o transporte ocorra ao longo da espessura da membrana. Na Figura 7.4, o gradiente de potencial químico ( $\mu$ ) decorrente da diferença de concentração é a força motriz associada.



**Figura 7.4** – Representação esquemática de separação por membrana de espessura  $dx$  mediada por uma força motriz.

As propriedades de transporte, em geral, são regidas pelos chamados processos termodinâmicos irreversíveis, isto é, aqueles que ocorrem fora do equilíbrio. Onsager foi o primeiro a descrever termodinamicamente que os fenômenos fora do equilíbrio se baseiam em uma relação recíproca entre uma *força motriz* e um *fluxo*.<sup>20</sup> A equação que relaciona o *fluxo unidirecional* de uma espécie  $i$  ( $J_i$ ) com a força motriz ( $X_r$ ) é expressa por:

$$J_i = \sum_{r=1}^n K_{ir} \dot{X}_r \quad (7.1)$$

onde

$$\dot{X}_r = \frac{\partial X}{\partial x} \quad (7.2)$$

e  $K_{ir}$  representa os coeficientes de Onsager,  $X$  é o potencial em questão e  $\partial X$  representa o seu gradiente. Nos processos envolvendo membranas, os gradientes mais importantes envolvem diferenças de concentração, pressão, temperatura e campo elétrico. Conseqüentemente, o tipo de aplicação (microfiltração, osmose reversa, pervaporação e diálise, por exemplo) depende intimamente da natureza da força motriz envolvida.

Para o transporte de um penetrante  $i$ , através de um filme polimérico, como resultado de apenas um gradiente de concentração, a Equação (7.1) pode ser reescrita na forma:

$$J_i = -K_{iu} \cdot \frac{\partial \mu_i^f}{\partial x} \quad (7.3)$$

onde  $\mu_i^f$  é o potencial químico da espécie difundente, no filme, dado por:

$$\mu_i^f = \mu_i^{o,f} + RT \ln a_i^f \quad (7.4)$$

onde  $\mu_i^{o,f}$  e  $a_i^f$  são, respectivamente, o potencial químico da espécie difundente no estado padrão e sua atividade no filme polimérico.

O coeficiente de Onsager ( $K_{i\mu}$ ) pode ser relacionado com a concentração da espécie  $i$  no filme ( $C_i^f$ ), através da relação empírica citada por Crank e Parker<sup>21</sup> e Frisch:<sup>22</sup>

$$K_{i\mu} = K C_i^f \quad (7.5)$$

onde  $K$  é uma constante de proporcionalidade. Essa relação indica que o fluxo  $J_i$  é proporcional à concentração das espécies que difundem, para um gradiente de potencial químico constante.

Reescrevendo, então, a Equação (7.3), obtém-se:

$$J_i = -K C_i^f \cdot \frac{\partial \mu_i^f}{\partial x} \quad (7.6)$$

ou

$$J_i = -K C_i^f \cdot \frac{\partial (\mu_i^{o,f} + RT \ln a_i^f)}{\partial x} \quad (7.7)$$

à temperatura e pressão constantes; será constante [  $\mu_i^{o,f} \neq f(x)$  ], logo:

$$J_i = -K C_i^f RT \frac{\partial \ln a_i^f}{\partial x} \quad (7.8)$$

ou

$$J_i = -K RT \frac{C_i^f}{a_i^f} \cdot \frac{\partial a_i^f}{\partial x} \quad (7.9)$$

Se a concentração da espécie difundente ( $C_i^f$ ) for diretamente proporcional à sua atividade ( $a_i^f$ ), então o termo  $K RT \frac{C_i^f}{a_i^f}$  é constante, sendo denominado **coeficiente de difusão** ( $D_i$ ). A Equação (7.9) pode ser então, escrita na forma:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i^f}{\partial x} \quad (7.10)$$

Essa condição de difusão é válida para um meio isotrópico (em qualquer ponto do sistema, sua estrutura e propriedades de difusão são as mesmas em qualquer direção) e é baseada na hipótese de que o fluxo da espécie difundente, através de uma unidade de área, é proporcional ao gradiente de concentração medido, normal a essa seção. A Equação (7.10) define a **Primeira Lei de Fick**.

Mas o que acontece quando D varia com a espessura da membrana? Vamos inicialmente considerar um elemento de volume retangular (Figura 7.5), onde no ponto P a concentração da espécie difundente é  $C_i^f$  :

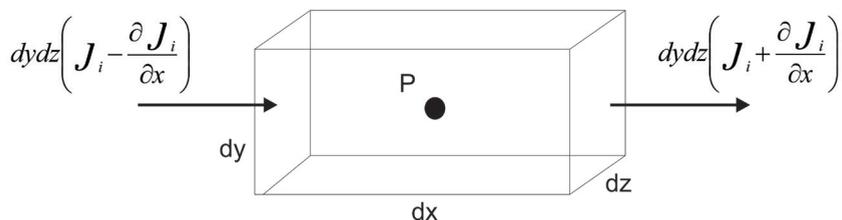


Figura 7.5 – Elemento de volume.

O aumento da velocidade da espécie difundente, na direção x, a partir das duas faces do elemento de volume, é dado por:

$$-dx \, dy \, dz \frac{\partial j_i}{\partial x} \quad (7.11)$$

Mas o aumento da quantidade de espécie difundente, no elemento de volume, no ponto P (x,y,z), é dado por:

$$dx \, dy \, dz \frac{\partial C_i^f}{\partial t} \quad (7.12)$$

Considerando o balanço de massa no elemento de volume, tem-se:

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0 \quad (7.13)$$

Considerando a Equação (7.12) válida para o meio isotrópico ou para um volume diferencial do elemento analisado, pode-se reescrever a Equação (7.13) na forma:

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 C_i^f}{\partial x^2} \quad (7.14)$$

que se define como a **Segunda Lei de Fick**. A Primeira e a Segunda Lei de Fick são o arcabouço teórico mais relevante para a determinação dos modelos matemáticos que são utilizados na descrição fenomenológica da permeação e da sorção do ponto de vista molecular.<sup>21,23</sup>

Considere a Figura 7.6. Na maioria das aplicações de membranas, o transporte das pequenas moléculas, íons e partículas através da membrana varia em função da espessura da mesma. Ou seja, a concentração dessas espécies varia ao longo da espessura da membrana e, conseqüentemente,  $D$  varia com a concentração. Somente em casos específicos a concentração da espécie difundente não varia com a espessura da membrana, o que define o estado estacionário.

Imagine então que tivéssemos várias amostras de uma mesma membrana, mas com diferentes espessuras, e medíssemos o coeficiente  $D$  de uma certa molécula. Se os valores de  $D$  forem diferentes, significa que  $D$  depende da concentração ao longo da membrana, o que pode ser interpretado como a presença de heterogeneidades, mudanças morfológicas e a presença de defeitos. Portanto, se faz necessário determinar um valor de  $D$  que seja uma média dos valores que variam ponto a ponto ao longo da espessura da membrana. Pode-se notar pela Figura 7.6 que se houver tempo suficiente para que o processo se desenvolva, o estado estacionário poderá ser atingido.

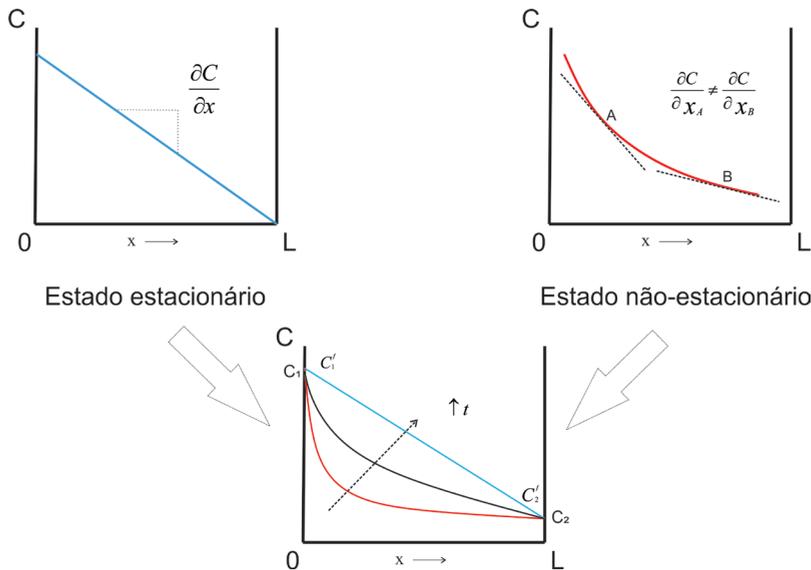


Figura 7.6 – Distinção entre os regimes estacionários e não estacionários em uma membrana.

Se a concentração da espécie difundente varia ao longo da espessura da membrana, então o termo  $KRT \frac{C_i^f}{a_i^f}$  da Equação (7.9) não é constante. Vamos então, desta vez, definir o coeficiente de difusão  $D_i = KRT$ , obtendo-se:

$$J_i = -D_i \frac{C_i^f}{a_i^f} \frac{\partial a_i^f}{\partial x} \quad (7.15)$$

Se a espécie difundente tiver tempo suficiente para difundir ao longo da membrana, o estado estacionário de transporte será atingido (Figura 8.6). Então, podemos integrar a Equação (7.15) em relação à espessura da membrana:

$$\int_0^L J_i \cdot dx = \int_{a_1^f}^{a_2^f} -D_i \left( \frac{C_i^f}{a_i^f} \right) da_i^f \quad (7.16)$$

Lembrando que  $D$  é uma função da concentração,  $D = f\left(\frac{C_i^f}{a_i^f}\right)$ , vamos definir um coeficiente médio de difusão ( $\bar{D}_i$ ):

$$\bar{D}_i = \frac{\int_{a_1^f}^{a_2^f} D_i \left( \frac{C_i^f}{a_i^f} \right) da_i^f}{\int_{a_1^f}^{a_2^f} \left( \frac{C_i^f}{a_i^f} \right) da_i^f} \quad (7.17)$$

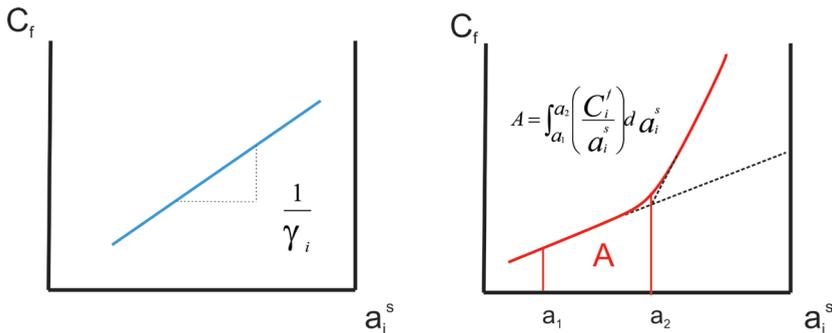
Combinando com a Equação (7.16) e integrando:

$$J_i \cdot L = -\bar{D}_i \int_{a_1^f}^{a_2^f} \left( \frac{C_i^f}{a_i^f} \right) da_i^f \quad (7.18)$$

O aparente problema da Equação (7.18) é a impossibilidade de se determinar a atividade da espécie difundente ( $a_i^f$ ) no interior da membrana. Perera e Heertjes<sup>24</sup> propuseram como solução que, no equilíbrio, pode-se admitir que em qualquer ponto da espessura da membrana, a atividade do difundente no interior da membrana será igual à sua atividade no exterior da membrana  $a_i^f = a_i^s$ . Logo, podemos reescrever a Equação (7.18) como:

$$J_i \cdot L = -\bar{D}_i \int_{a_1}^{a_2} \left( \frac{C_i^f}{a_i^s} \right) da_i^s \quad (7.19)$$

A Equação (7.19) é bastante importante do ponto de vista experimental, pois ela reúne as três principais propriedades de transporte em membranas: a difusão ( $\bar{D}_i$ ), a permeação ( $J_i$ ) e a sorção ( $C_i^f$ ). No caso da sorção, a partir de medidas independentes, pode-se calcular, no equilíbrio, a função  $C_i^f = f(a_i^s)$  (Figura 7.7b). Dessa forma, pode-se verificar que a atividade da espécie é diretamente proporcional à sua concentração, e a constante de proporcionalidade entre eles é o coeficiente de atividade:  $a_i = \gamma_i \cdot C_i$  (no caso da idealidade,  $\gamma \rightarrow 1$ , Figura 7.7a). No ensaio de sorção, quando a membrana está em equilíbrio com o meio, há uma concentração máxima possível da espécie difundente a ser sorvida. Termodinamicamente, a membrana se encontra em equilíbrio com o meio externo e as energias de Gibbs se igualam ( $G_i^f = G_i^s$ ). Consequentemente, os potenciais químicos e a atividade da espécie difundente se igualam ( $\mu_i^f = \mu_i^s$  e  $a_i^f = a_i^s$ ).



**Figura 7.7** – (a) Relação entre a concentração e a atividade do permeante; (b) determinação gráfica da função  $C_i^f = f(a_i^s)$ .

Do ponto de vista prático, o conhecimento prévio das propriedades de transporte nas membranas permite utilizá-las para a verificação do desempenho do processo de separação. Os conceitos de seletividade (ou permeseletividade) e fator de separação são amplamente empregados na caracterização de membranas, especialmente envolvendo gases e vapores.<sup>25,26</sup> Considerando a separação de dois componentes  $i$  e  $j$ , a seletividade de uma membrana pode ser expressa por:

$$S_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (7.20)$$

A busca pelo desenvolvimento de membranas com melhor desempenho tem sido focada na combinação de uma elevada taxa de fluxo ou permeação e uma elevada seletividade. Como vimos, o surgimento das membranas assimétricas contribuiu muito para esse objetivo, mas na prática o que se busca é um melhor equilíbrio entre a seletividade e a permeabilidade em uma determinada aplicação.

Dependendo das condições experimentais, é mais adequado se utilizar o fator de separação para avaliar a capacidade de separação de membranas:

$$\alpha_{i,j} = \frac{X_i^p X_j^a}{X_j^a X_i^p} \quad (7.21)$$

onde X é a fração molar dos componentes e os sobrescritos a e p indicam a alimentação e o permeado.

### 7.3.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS DENSAS E ASSIMÉTRICAS

Como vimos no tópico anterior, os modelos matemáticos que auxiliam na compreensão dos fenômenos de transporte em membranas apresentam um arcabouço teórico respaldado pelos processos termodinâmicos fora do equilíbrio, ou irreversíveis. Entretanto, do ponto de vista fenomenológico, se faz necessária a compreensão de como os aspectos macroscópicos e microscópicos influenciam o transporte de espécies através das membranas. Ou seja, como as características estruturais e de composição das membranas, juntamente com a natureza físico-química das espécies permeantes afetam as propriedades de transporte. Para tal, foram propostos mecanismos que procuram abarcar a natureza macro e microscópica das membranas e dos permeantes com a termodinâmica.

Em geral, os mecanismos podem ser classificados em função da estrutura da membrana. Nas membranas densas, o mecanismo principal é o modelo de solução-difusão. Já nas membranas porosas (assimétricas), o modelo predominante é o de fluxo através de poros.

#### a) Modelo de solução-difusão<sup>27</sup>

Em membranas densas e sem defeitos, a permeação das espécies se dará através dos volumes livres disponíveis na matriz polimérica. Esses volumes livres possuem dimensões moleculares, o que torna as membranas densas as mais indicadas para separação de gases e vapores. A Tabela 7.2 apresenta os valores médios dos diâmetros cinéticos dos gases e vapores mais importantes em PSM.

Tabela 7.2 – Diâmetro cinético de moléculas valoradas em PSM<sup>26</sup>

| Gás                                      | Diâmetro cinético (nm) |
|--|------------------------|
| Hidrogênio (H <sub>2</sub> )             | 0,29                   |
| Hélio (He)                               | 0,26                   |
| Oxigênio (O <sub>2</sub> )               | 0,35                   |
| Nitrogênio (N <sub>2</sub> )             | 0,36                   |
| Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )    | 0,33                   |
| Metano (CH <sub>4</sub> )                | 0,38                   |
| Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S) | 0,36                   |
| Água (H <sub>2</sub> O)                  | 0,26                   |

O modelo de solução-difusão se baseia em três etapas (Figura 7.8):

- 1) a sorção das espécies presentes na superfície da membrana, no lado de maior concentração/pressão (alimentação);
- 2) a difusão das espécies ao longo da espessura da membrana, sob a ação do gradiente de potencial;
- 3) a dessorção das espécies no lado de menor concentração/pressão (permeado).

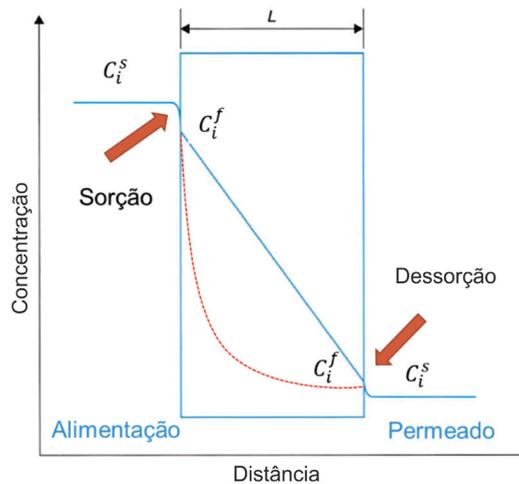


Figura 7.8 – Representação do modelo de solução-difusão.

Uma importante medida é dada pelo coeficiente de partição ( $K_i$ ), a razão entre as concentrações da espécie no interior da membrana e na superfície da mesma  $\left( K_i = \frac{C_i^f}{C_i^s} \right)$ . O coeficiente de partição é uma medida da capacidade sortiva do perme-

ante em relação ao meio no qual este permeará. Podemos então definir o *coeficiente de permeabilidade* ( $P_i$ ) por:

$$P_i = D_i \cdot K_i = D_i \cdot \frac{C_i^f}{C_i^s} \quad (7.22)$$

e reescrever a Equação (7.10) na forma:

$$J_i = -D_i K_i \frac{\partial C_i^s}{\partial x} = -P_i \frac{\partial C_i^s}{\partial x} \quad (7.23)$$

Integrando a Equação (7.21) na condição de estado estacionário, temos que:

$$J_i \cdot L = -\int_{a1}^{a2} P_i dC_i^s \quad (7.24)$$

Da mesma maneira que analisamos no caso de  $D$ ,  $P_i$  pode variar com a concentração da espécie ao longo da espessura da membrana. Logo, definimos de maneira análoga à  $D$  um valor médio de  $P_i$  como:

$$\bar{P}_i = \frac{\int_{C1}^{C2} P_i dC_i^s}{\int_{C1}^{C2} dC_i^s} \quad (7.25)$$

Substituindo a Equação (7.24) na Equação (7.23), resulta em:

$$J_i \cdot L = -\bar{P}_i \int_{C1}^{C2} dC_i^s = -\bar{P}_i \Delta C_i^s \quad (7.26)$$

Dessa forma, a partir de medidas de fluxo, pode-se determinar o valor médio do coeficiente de permeação. Se considerarmos que a atividade da espécie  $i$  ( $a_i$ ), a uma dada temperatura, é dada pela razão entre a sua pressão de vapor ( $p_i(T)$ ) e a pressão de vapor quando pura ( $p_i^0(T)$ ), a Equação (7.9) pode ser reescrita na forma:

$$J_i = -KRT \frac{C_i^f}{p_i(T)} \frac{dp_i(T)}{dx} \quad (7.27)$$

Essa equação permite uma importante abordagem em termos das variáveis de transporte. A Lei de Henry estabelece uma relação entre  $C_i$  e  $p_i$  através da relação  $C_i =$

$S_i \cdot p_i$ , onde  $S_i$  é o coeficiente de solubilidade da espécie  $i$ . Portanto, se definirmos o coeficiente de difusão ( $D_i$ ) como  $D_i = KRT$  e inserindo a Lei de Henry (considerando que  $C_i = C_i^f$ ) na Equação (7.26), temos que:

$$J_i = -D_i S_i \frac{dp_i(T)}{dx} \quad (7.28)$$

Comparando a Equação (7.27) com a Equação (7.23), podemos então definir uma das relações mais importantes no campo de membranas, que é:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (7.29)$$

Então, a Equação (7.27) resulta em:

$$J_i \cdot L = - \int_{p_1}^{p_2} P_i dp_i(T) \quad (7.30)$$

$$J_i \cdot L = P_i \cdot \Delta p_i(T) \quad (7.31)$$

Logo, a Equação (7.29) pode ser empregada para o cálculo do coeficiente de permeação de uma espécie  $i$  a partir da separação entre duas fases gasosas.

Se consideramos que o valor de  $D_i$  é constante, podemos obter a solução da 2ª Lei de Fick para o regime estacionário. Essa abordagem é importante, pois sabemos que é necessário um período de tempo para que o regime transiente de difusão atinja o estado estacionário. Inicialmente, se estabelecem 3 condições de contorno: 1ª) a concentração do permeante na superfície da membrana é igual ao produto do coeficiente de partição e da concentração na fase alimentação ( $C_i^f(0, t) = K_i \cdot C_i^s$ ); 2ª) a concentração do permeante na fase permeada é igual a zero ( $C_i^f(L, t) = K_i \cdot C_i^s = 0$ ); 3ª) a concentração do permeante na membrana no tempo zero é igual a zero ( $C_i^f(x, 0) = 0$ ).

Podemos descrever o fluxo de permeante que atravessa uma área  $A$  em um intervalo de tempo  $t$ , em termos de quantidade de permeante ( $qt$ ), da seguinte forma:

$$J_i = -D_i \left( \frac{\partial C_i^f}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (7.32)$$

$$q_t = -AD_i \left( \frac{\partial C_i^f}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (7.33)$$

A resolução da 2ª Lei de Fick a partir das condições de contorno descritas anteriormente foi proposta por Crank e Park:<sup>21</sup>

$$q_t = \frac{D_i K_i C_i t A}{L} - \frac{L K_i C_i A}{6} \quad (7.34)$$

Utilizando a definição do coeficiente de permeação (Equação 7.22):

$$q_t = \frac{P_i C_i A}{L} \left( t - \frac{L^2}{6D_i} \right) \quad (7.35)$$

Note que o termo  $\left( \frac{L^2}{6D_i} \right)$  tem unidade de tempo. Em um ensaio de permeação de uma membrana ao longo do tempo, a Figura 7.9 apresenta um gráfico típico desta medida.

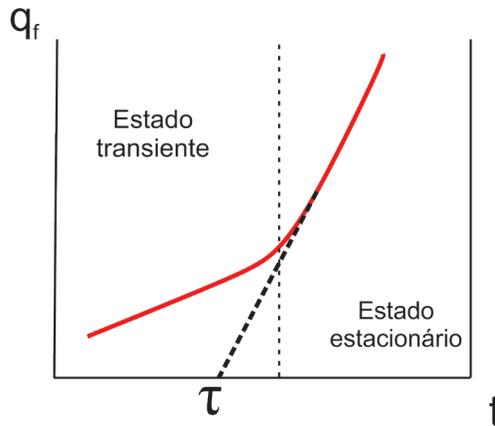


Figura 7.9 – Método gráfico para a determinação do retardo temporal (*time lag*)  $\tau$ .

O valor de  $\tau$  corresponde à extrapolação da região linear da curva (estado estacionário), sendo denominado de *retardo temporal* (*time lag*).<sup>25</sup> Conhecendo-se o valor de  $\tau$ , podemos determinar o coeficiente de difusão através da relação:

$$D_i = \frac{L^2}{6\tau} \quad (7.36)$$

Já a partir do coeficiente angular ( $dq_t/dt$ ) no regime estacionário, podemos determinar o valor do coeficiente de permeação através de:

$$P_i = \frac{dq_t}{dt} \cdot \frac{L}{AC_i} \quad (7.37)$$

b) Modelo de Knudsen<sup>6,284</sup>

As membranas assimétricas possuem duas características importantes que influenciam suas propriedades de permeação e seletividade em processos de separação de gases: espessura e a morfologia (presença de poros e/ou defeitos) da camada superficial.

Em termos de difusão, a taxa de permeação de componentes através de uma membrana é inversamente proporcional à sua espessura. Consequentemente, as membranas assimétricas apresentam permeabilidade mais elevada quando comparadas às porosas simétricas, uma vez que o transporte do permeante é controlado pela sua fina camada superficial.

Se considerarmos que a estrutura microporosa da camada densa superficial pode ser descrita como capilares tubulares, com distribuição normal de tamanho de poros, os modelos matemáticos propostos irão levar em conta o diâmetro médio dos poros ( $r_p$ ) e o comprimento do caminho livre para os penetrantes difundirem ( $\lambda$ ). Sendo assim, para um determinado gás à temperatura constante,  $\lambda$  pode ser calculado pela Equação (7.38):

$$\lambda = \frac{K_B T}{2^{1/2} \pi \sigma^2 p} \quad (7.38)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $\sigma$  = diâmetro de colisão da molécula do gás contra a parede do poro e  $p$  a pressão do sistema.

O número de Knudsen ( $Kn$ ), relaciona a mobilidade das moléculas do permeante e o diâmetro médio dos poros:

$$Kn = \frac{\lambda}{2r_p} \quad (7.39)$$

onde  $r_p$  = diâmetro médio do poro.

De acordo com a Equação (7.38), quando  $Kn \geq 10$ ,  $\lambda$  é maior que o diâmetro do poro. Logo, a mobilidade das moléculas é elevada e o número de choques entre as moléculas e a parede dos poros é incrementada durante a permeação. Nas regiões com essas características estruturais, o mecanismo de transporte predominante é a difusão de Knudsen:

$$J_K = \frac{2r_p A_p}{3RT} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{\Delta p}{l_p} \quad (7.40)$$

4 Este tópico foi baseado na Tese de Doutorado de Lilian Aparecida Fiorini Vermeersch, intitulada *Desenvolvimento de membranas assimétricas de polieterimida e estudo comparativo pós modificação bioinspirada*. IQSC-USP.

onde  $A_p$  é a área do poro,  $l_p$  é o comprimento do poro,  $\Delta p$  é a variação de pressão do sistema,  $R$  a constante dos gases e  $M$  a massa molar do gás.

Por outro lado, quando  $Kn \leq 0,001$ ,  $\lambda$  é muito pequeno. Isso resulta em uma baixa mobilidade das moléculas do permeante, indicando que  $\lambda$  é menor que o diâmetro do poro. Como consequência, os choques predominantes nessas regiões ocorrem entre as próprias moléculas. Nas regiões com essas características, o mecanismo de transporte predominante é o fluxo viscoso, regido pelo modelo de Hagen–Poiseuille:

$$J_v = \frac{r_p^2 A_p P}{8\mu RT} \frac{\Delta p}{l_p} \quad (7.41)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade do gás e  $p$  é a expansão do gás durante permeação.

Contudo, pode haver regiões com características intermediárias em processos de permeação de gases, resultando na contribuição de mais de um mecanismo de transporte. Quando o valor  $Kn$  se encontra na faixa  $0,1 \leq Kn \leq 10$ , as dimensões de  $\lambda$  e  $r_p$  são comparáveis, indicando a coexistência dos choques tanto entre as moléculas, quanto entre as moléculas e parede de poro. Consequentemente, haverá a contribuição tanto de fluxo viscoso de Hagen-Poiseuille quanto da difusão de Knudsen.

Uma terceira contribuição ainda pode ocorrer, em casos em que  $0,001 \leq Kn \leq 0,1$ , onde a mobilidade molecular é extremamente baixa. Nesses casos, o transporte de moléculas ocorre por um fenômeno chamado de deslizamento, descrito por Loeb.<sup>29</sup> Nesse mecanismo as moléculas “escorregam” pelas paredes dos poros sob um gradiente de pressão caracteristicamente baixo.

$$J_s = \frac{r_p A_p}{RT} \left( \frac{\pi RT}{8M} \right)^{1/2} \frac{\Delta P}{l_p} \quad (7.42)$$

Para gases condensáveis e sob condições específicas, o mecanismo de deslizamento ocorre com a inicial adsorção das moléculas nas paredes dos poros e a difusão ocorre através desta fase condensada, chamada de difusão superficial.

A extensão em que cada tipo de mecanismo influencia a taxa de permeação total dependerá das características do processo e do sistema. É importante ressaltar que, em sistemas nos quais a faixa de pressão  $\Delta p$  empregada durante o processo for significativamente ampla, os três mecanismos devem ser considerados. Em outros casos, apenas o mecanismo difusivo-convectivo deve ser considerado.<sup>30–32</sup>

Com a intenção de descrever mais amplamente o fenômeno da permeação de gases por membranas microporosas assimétricas, combinações das contribuições de cada mecanismo são feitas mediante ajustes e formalismos matemático.<sup>30</sup> O emprego dessas equações requer informações específicas sobre as membranas, propriedades, como a porosidade superficial e diâmetro médio de poro. O que, eventualmente, pode dificultar sua aplicação.

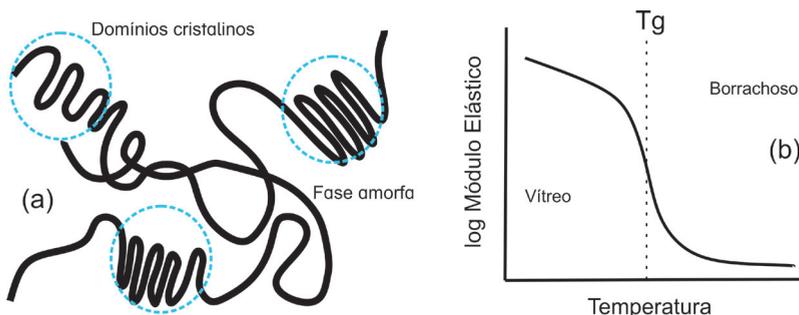
## 7.4 CORRELAÇÃO ESTRUTURA VERSUS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

As propriedades de transporte nas membranas poliméricas são fortemente dependentes da natureza macromolecular dos materiais poliméricos. Do ponto de vista difusional, se faz necessária a existência de espaços vazios com tamanhos suficientes para que as espécies difundentes percorram seu caminho difusional ao longo da membrana. A formação desses espaços é dependente de como as cadeias poliméricas se movem, e a dinâmica destes movimentos é por sua vez dependente de diversos fatores, como a composição, configuração e conformação das cadeias, além da temperatura, a presença de domínios cristalinos, dentre outros.<sup>25,33,34</sup> Logo, entender como a dinâmica macromolecular se procede é parte importante do entendimento da correlação entre a estrutura e as propriedades de transporte nas membranas poliméricas.

A IUPAC define polímeros como uma substância de elevada massa molar cuja estrutura se baseia na múltipla repetição, real ou conceitual, de unidades oriundas de moléculas de baixa massa molar.<sup>35</sup> Devido a essa natureza, polímeros podem ser obtidos com diferentes composições, configurações e conformações. Consequentemente, a estrutura da membrana polimérica será dependente dessas características. Dentre essas, duas são fundamentais para a correlação entre a estrutura e as propriedades de transporte:

### a) Morfologia Cristalina versus Amorfa

Cadeias poliméricas com elevado grau de regularidade (isotáticas e sindiotáticas,<sup>5</sup> ausência de grupos laterais volumosos e ramificações, por exemplo) podem se conformar em uma estrutura compacta, ordenada e tridimensional, originando um cristal polimérico<sup>36</sup> (Figura 7.10a). Dependendo da história de processamento, os polímeros podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, como monocristais e esferulitos. Considerando o alto grau de coesão molecular nesses cristais, o número de espaços vazios disponíveis é extremamente baixo e consequentemente, pode-se assumir que não ocorre a difusão de pequenas moléculas através de cristais poliméricos.<sup>25</sup>



**Figura 7.10** – (a) Morfologia de um polímero semicristalino; (b) Determinação da temperatura de transição vítrea (Tg).

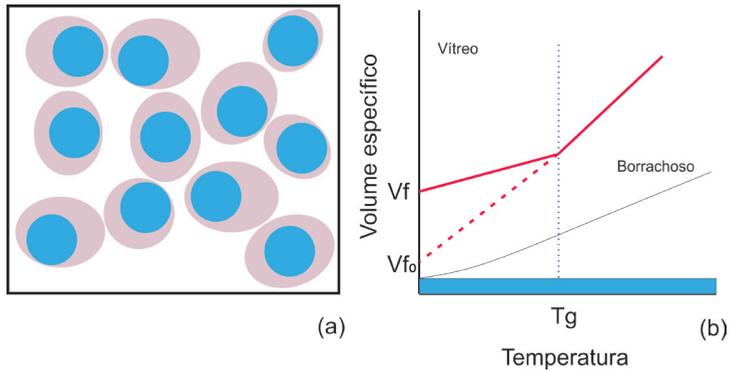
- 5 A taticidade define a maneira em que os grupos laterais de uma unidade repetitiva se arranjam em relação ao eixo da cadeia polimérica. Quando os grupos se arranjam no mesmo lado define-se uma configuração isotática. No caso dos grupos se disporem em lados diferentes alternadamente tem-se a configuração sindiotática. A ausência de ordenamento neste arranjo define a configuração atática.

Por outro lado, diversos polímeros não possuem os requisitos de regularidade para formarem cristais, os quais são definidos como amorfos. Sabemos que a temperatura tem um papel fundamental sobre o comportamento físico de polímeros. Em temperaturas suficientemente baixas todos os polímeros são rígidos ou vítreos. Quando a temperatura aumenta, ocorre a transição do comportamento vítreo para o borrachoso, definida como transição vítrea. A faixa de temperatura na qual ocorre essa transição é definida como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), Figura 7.10b. Acima dessa temperatura, as cadeias poliméricas são capazes de se movimentar de modo coordenado e em longo alcance (da ordem de 30-50 átomos da cadeia principal).<sup>37</sup> Esse elevado grau de mobilidade acarreta um significativo aumento na formação de vazios que podem ser ocupados transientemente pelas moléculas do difundente. Nesse ponto é importante salientar que se as cadeias apresentarem elevado impedimento para a mobilidade molecular, como no caso de um elevado grau de reticulação (típico de polímeros termorrígidos), a transição vítrea é praticamente nula. Portanto, podemos concluir que em matrizes poliméricas amorfas ou com elevado grau de amorficidade o coeficiente de difusão das espécies difundentes será maior do que para as mesmas matrizes semicristalinas.

#### b) Borrachoso versus Vítreo

Vimos anteriormente que com a variação da temperatura, o comportamento macromolecular sofre uma importante alteração a partir da  $T_g$ . Diversas teorias foram propostas para se entender a dinâmica molecular na transição vítrea. Dentre as mais conhecidas, pode-se citar a Teoria do Volume Livre (TVL), a Teoria Cinética e a Teoria de Gibbs-DiMarzio. Do ponto de vista teórico, a TVL é a mais coerente para a explicação dos fenômenos de transporte em polímeros, e por isso será discutida em detalhes neste capítulo.<sup>38</sup>

A TVL pressupõe a existência de volumes livres (ou volumes não ocupados pelas cadeias poliméricas) presentes no volume total do sistema. Na Figura 7.11a, o volume livre está representado pela região branca. A presença desse volume permite que dinamicamente as cadeias tenham um vazio adjacente possível de ser ocupado, e conseqüentemente, possam alterar a sua conformação. No caso de pequenas moléculas, uma diminuição contínua da temperatura permitiria determinar qual o volume livre intrínseco disponível ao se atingir 0 K ( $Vf_0$  na Figura 7.11b). A diferença entre o volume ocupado pelas moléculas (região na cor azul nas Figuras 7.11a e b) e o volume total do sistema (lembrando que a mobilidade molecular cessa a 0 K) seria  $Vf_0$ . Agora, no caso de um polímero que esteja acima da  $T_g$ , suas cadeias apresentam uma elevada mobilidade molecular por conta de um elevado volume livre. Além disso, enquanto se movem, as cadeias produzem um volume livre excluído (ou volume livre de excesso), que transitoriamente não pode ser ocupado pelas cadeias vizinhas (indicada na cor lilás na Figura 7.11a). Se resfriarmos esse polímero, os volumes livres começarão a contrair, resultando em uma diminuição da mobilidade das cadeias.<sup>39</sup>



**Figura 7.11** – (a) Esquema dos volumes presentes em um sistema polimérico: em azul – volume ocupado pelo polímero; em lilás – volume livre de excesso; em branco – volume livre; (b) Relação entre volume-temperatura em polímeros, onde  $V_f$  é o volume livre disponível e  $V_{f_0}$  é o volume livre intrínseco). Figura adaptada com a autorização da referência.<sup>39</sup>

Para temperaturas abaixo da  $T_g$ , as cadeias ainda apresentam um certo grau de mobilidade térmica que impede a minimização da entropia local, ou seja, as cadeias não têm tempo suficiente para se conformarem ao menor nível energético. Dessa forma, o volume livre disponível para a difusão de pequenas moléculas ( $V_f$  na Figura 7.11b) seria dado pela soma de  $V_{f_0}$  e o volume livre de excesso. Logo, se fosse possível continuar o resfriamento até se atingir 0 K, o volume livre obtido não seria  $V_{f_0}$ , já que as cadeias poliméricas ainda se movimentam localmente, ao nível de pequenos segmentos de cadeia e seus grupos laterais. Assim, com o tempo, as cadeias conseguiriam atingir seu menor grau entrópico, alcançando finalmente o menor volume livre disponível. Esse processo de densificação ou empacotamento da fase amorfa abaixo da  $T_g$  é a base do fenômeno do envelhecimento físico (*ageing*) em polímeros e contribui significativamente para a alteração nos processos difusionais em materiais poliméricos.<sup>40</sup> Portanto, fica evidente que os processos de transporte são significativamente diferentes quando ocorrem acima ou abaixo da  $T_g$ .

Cohen e Turnbull foram os primeiros a propor a hipótese de que pequenas moléculas dependeriam dos volumes livres para difundirem em uma matriz polimérica vítrea. Uma molécula do penetrante é incapaz de se difundir até que seja disponibilizado um vazio em sua vizinhança. Quando esse vazio atinge o tamanho crítico, a molécula “salta”, ocupando esse volume. O consequente vazio deixado pela molécula pode então ser ocupado por outra molécula, dando sentido ao caminho difusional. Inicialmente, Cohen e Turnbull propuseram que a formação dos vazios tinha origem na flutuação térmica associada à mobilidade das cadeias abaixo da  $T_g$ .<sup>41,42</sup> Entretanto, Macedo e Litovitz<sup>43</sup> e Chung<sup>44</sup> propuseram que a formação dos vazios dependia de uma energia de ativação. Logo, a difusão de um permeante pode ser relacionada com a capacidade de formação de vazios pela relação de Arrhenius:

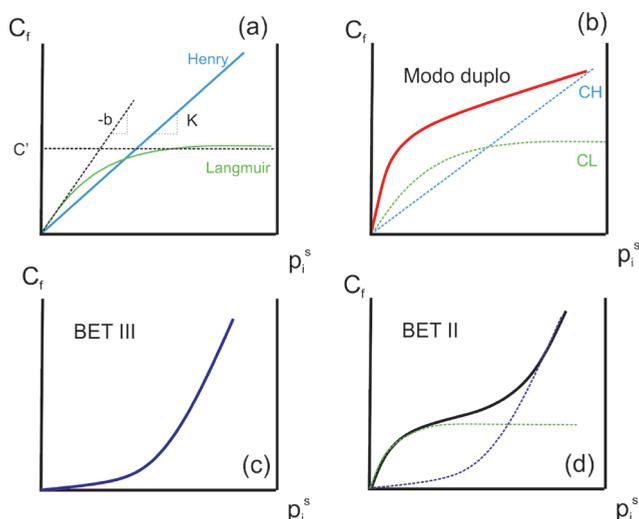
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7.43)$$

onde  $D_0$  é a constante de difusão independente da temperatura,  $Ea$  é a energia de ativação para o salto difusional de uma molécula para o vazio vizinho,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. Logo, a energia de ativação para a formação do vazio adjacente para o salto difusional é dada por:

$$E_a = CED \cdot d^2 \pi \frac{\lambda}{4} \quad (7.44)$$

onde  $CED$  é a densidade de energia coesiva e  $\lambda$  é o comprimento equivalente ao vazio disponível para o salto. Perceba que o argumento  $d^2 \pi \frac{\lambda}{4}$  tem unidade dimensional de volume ( $m^3$ ) e representa o volume de vazios disponíveis para o salto difusional.

Dessa forma, podemos concluir que a natureza vítrea ou borrachosa das matrizes poliméricas irá impactar significativamente no processo de sorção de pequenas moléculas. Quando a sorção ocorre em uma matriz borrachosa, a elevada mobilidade molecular das cadeias leva a um comportamento termodinamicamente similar a um líquido (*liquid-like*). Isso significa que não há a existência de volumes livres de excesso, como ocorre no polímero vítreo. Logo, o comportamento da sorção à temperatura constante (isoterma de sorção) pode ser descrito pela Lei de Henry:  $C = K \cdot p$ , onde  $C$  é a concentração sorvida,  $K$  é a constante de Henry e  $p$  é a pressão (curva azul na Figura 7.12a). A curva da isoterma é essencialmente linear para baixas pressões e, o aumento da pressão leva a um processo de inchamento da matriz polimérica, acarretando um desvio da linearidade.



**Figura 7.12** – Diferentes tipos de isotermas de sorção: (a) Modelo de Henry e de Langmuir; (b) Modelo de Modo-Duplo; (c) Modelo BET III; e (d) Modelo BET II.

Para polímeros vítreos, o volume livre de excesso tem um importante papel sobre a sorção. Tipicamente, a curva da isoterma para essa classe de polímeros é côncava, representada pela curva vermelha na Figura 7.12b. As moléculas ao serem sorvidas na matriz polimérica tendem a ocupar os volumes livres intrínsecos (supondo que estes volumes tenham dimensões compatíveis com o sorvido). Como existe um volume livre de excesso, este também passa a ser ocupado pelas moléculas. Se considerarmos que os volumes livres intrínsecos se comportam como vazios no equilíbrio, podemos então descrever a sorção das moléculas pela Lei de Henry. Já para os volumes livre de excesso, podemos propor o uso da isoterma de Langmuir para a sorção nestes sítios, uma vez que há uma similaridade entre a natureza não relaxada dos volumes livres de excesso e de um vidro fora do equilíbrio, como proposto por Langmuir (curva verde na Figura 7.12a). Então, a sorção nessa matriz polimérica vítrea pode ser descrita como:

$$C = C_H + C_L \quad (7.45)$$

onde  $C_H$  é a concentração sorvida na região em equilíbrio e  $C_L$  é a concentração sorvida na região fora do equilíbrio.

Como

$$C_H = K.p \quad (7.46)$$

$$C_L = \frac{C'.b.p}{1 + b.p} \quad (7.47)$$

onde  $C'$  é a constante de capacidade de Langmuir e  $b$  é a constante de afinidade de Langmuir. As linhas tracejadas na Figura 7.12a descrevem como os termos da Equação (7.47) podem ser obtidos graficamente. Podemos então definir o chamado Modelo de Sorção Dual ou Modelo de Sorção Modo-Duplo:<sup>45,46</sup>

$$C = K.p + \frac{C'.b.p}{1 + b.p} \quad (7.48)$$

O Modelo de Modo-Duplo (Figura 7.12b) é muito útil na descrição da sorção de gases em membranas sob uma ampla gama de pressões (até ~ 30 atm). Em polímeros vítreos cuja estrutura apresente volumes livres intrínsecos com dimensões consideráveis, como no caso dos PIM, o modelo dual também pode ser empregado para a análise da sorção de líquidos de baixa massa molar.<sup>47</sup>

Evidentemente, dependendo da complexidade do sistema, membranas podem apresentar isotermas de sorção com características distintas das descritas pela Lei de Henry ou o Modo-Duplo. Podemos citar as isotermas BET<sup>6</sup> do tipo III e tipo II, conforme descrito nas Figuras 7.12c e d, respectivamente.

6 BET é o acrônimo de Brunauer, Emmett e Teller, pesquisadores que de forma independente propuseram a teoria que recebe o nome dos três, a partir de derivações da teoria de Langmuir para a sorção.

A isoterma BET tipo III está associada ao processo de plastificação da matriz polimérica. Na medida que as moléculas são sorvidas, estas são capazes de solubilizar os segmentos das cadeias poliméricas, elevando a mobilidade local. Isso leva a um aumento adicional no volume livre (volume livre de plastificação), disponibilizando novos sítios para a conseqüente sorção de novas moléculas, resultando em um contínuo aumento da concentração sorvida, como visto na Figura 7.12c. Já a isoterma BET tipo II é observada em polímeros vítreos cujas moléculas de penetrante apresentam elevada afinidade química.<sup>48</sup> Graficamente, a isoterma BET tipo II é uma combinação das etapas iniciais de uma isoterma de sorção em modo duplo com a isoterma BET tipo III (Figura 7.12d). Em termos estruturais, a sorção ocorre de modo similar ao observado na sorção em modo duplo. Com o aumento da concentração sorvida e da pressão, graças à elevada afinidade entre o penetrante e o polímero, inicia-se o processo de plastificação associado à isoterma BET tipo III.

Voltando à sorção em modo duplo, uma importante correlação pode ser obtida ao se combinar sua isoterma e a cinética Fickiana.<sup>49</sup> Em um ensaio de sorção, podemos registrar o ganho de massa da membrana em função da quantidade de penetrante sorvida. Esse ganho de massa pode ser acompanhado gravimetricamente (sorção de líquidos) ou através do decaimento da pressão (no caso de gases e vapores).<sup>7</sup> Supondo que não ocorra a plastificação do polímero, a isoterma apresentará um platô em sua curva, indicando que o equilíbrio da sorção foi alcançado, Figura 7.13a. Definindo a razão entre a massa sorvida do permeante no tempo  $t$  ( $m_t$ ) e a massa sorvida no equilíbrio ( $m_\infty$ ), podemos descrever a sorção do permeante para tempos curtos (região linear) em um cilindro por:

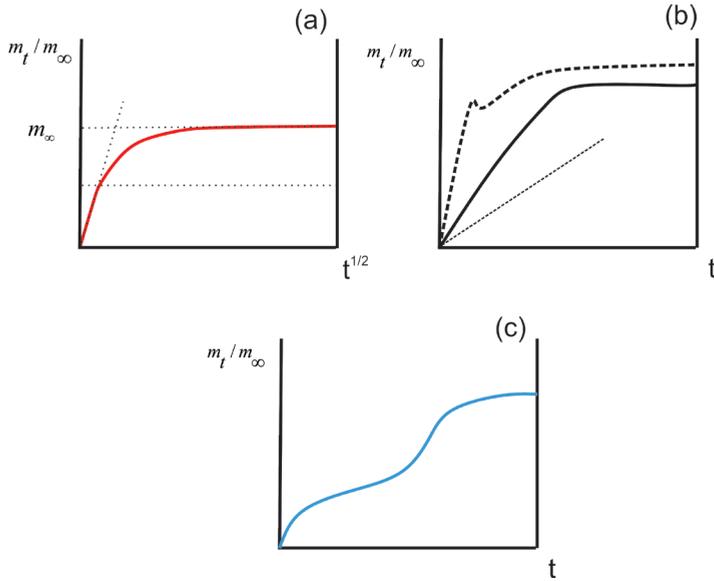
$$\frac{m_t}{m_\infty} = 4\sqrt{\frac{D.t}{l^2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left[ \frac{n.l}{2\sqrt{D.t}} \right] \right\} \quad (7.49)$$

onde  $n$  é o número de moléculas e  $\operatorname{erfc}$  é o complemento da função erro.

Para tempos longos (inclui a região do platô), temos:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)\pi^2} \exp \left[ -\frac{(2n-1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D.t}{l^2} \right] \quad (7.50)$$

7 Se soubermos a diferença de pressão entre o início do ensaio e o equilíbrio, a quantidade ou massa de gás ou vapor sorvido pode ser calculada através da Lei dos Gases.



**Figura 7.13** – Isotermas de sorção: a) Fickiana; b) Anômala (a curva linear representa o Caso II); c) Super Caso II.

Dessa forma, o coeficiente de difusão pode ser determinado a partir de um ensaio de sorção. Se assumirmos que  $D$  é constante ao longo do tempo e que a metade da quantidade sorvida ( $\frac{m_t}{m_\infty} = 0,5$ ) ocorre em  $t_{1/2}$ , a resolução da Equação (7.50) resulta em:

$$D = \frac{0,0492.l^2}{t_{1/2}} \quad \text{para sorção em ambas as faces da membrana} \quad (7.51)$$

$$D = \frac{0,1968.l^2}{t_{1/2}} \quad \text{para sorção em apenas uma face da membrana} \quad (7.52)$$

Do ponto de vista prático, dependendo da forma geométrica do sistema, o valor de  $D$  pode ser calculado a partir dos seguintes modelos apresentados na Tabela 7.3. Nesse ponto, devemos ressaltar que o cálculo deverá ser realizado na região linear da curva  $\frac{m_t}{m_\infty}$  versus  $\sqrt{t}$  até  $\frac{m_t}{m_\infty} \cong 0,5$ . Isso se deve ao fato de que as frentes de sorção do penetrante oriundas das diferentes faces da membrana se encontram em aproximadamente  $\frac{m_t}{m_\infty} \cong 0,5$ . A partir de então, considera-se que o fluxo do permeante está plenamente desenvolvido. No caso de os dados experimentais não manterem a linearidade antes de  $\frac{m_t}{m_\infty} \cong 0,5$ , indica que o comportamento da sorção não é Fickiano,

indicando um comportamento anômalo ou não Fickiano, o qual será descrito a seguir.

**Tabela 7.3** – Principais relações de sorção dependente da geometria

|                   |  |
|-------------------|--|
| <b>Geometria</b>  | $m_t / m_\infty$                                 |
| <b>Plana</b>      | $\frac{8}{l} \sqrt{\frac{D \cdot t_{1/2}}{\pi}}$ |
| <b>Cilíndrica</b> | $\frac{4}{r} \sqrt{\frac{D \cdot t_{1/2}}{\pi}}$ |
| <b>Esférica</b>   | $\frac{6}{r} \sqrt{\frac{D \cdot t_{1/2}}{\pi}}$ |

#### 7.4.1. TRANSPORTE NÃO FICKIANO OU ANÔMALO <sup>34,50</sup>

Como vimos anteriormente, sistemas poliméricos podem atingir níveis consideráveis de heterogeneidade em sua estrutura interna devido à relaxação macromolecular. A presença e distribuição de domínios cristalinos e partículas, incluídas as de aspecto nanométrico, além da presença de defeitos (geralmente oriundos do processo de preparação e da história de processamento), também influenciam a natureza do transporte de modo a afastá-lo do comportamento Fickiano. Consequentemente, em diversos sistemas a quantidade sorvida não é proporcional à raiz quadrada do tempo, como visto no transporte Fickiano. A Figura 7.13 mostra alguns exemplos de isotermas de sorção não Fickiana.

O comportamento não Fickiano pode ser generalizado pela expressão:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = Kt^n \quad (7.53)$$

onde K é uma constante que depende da geometria do sistema (vide Tabela 7.3). Quando  $n = 1/2$ , o comportamento é Fickiano. Para valores entre 0,5 e 1 ( $0,5 < n < 1$ ), Haga definiu o chamado comportamento anômalo.<sup>51</sup> Como vimos anteriormente, a difusão Fickiana é dependente da disponibilidade de vazios para o salto difusional, ou

seja, da flutuação local das cadeias abaixo da  $T_g$ . No caso do comportamento anômalo, o emaranhamento (*entanglements*) das cadeias poliméricas tem um importante papel. Ao contrário do caso Fickiano, onde a mobilidade macromolecular é localizada em segmentos da cadeia, a dinâmica dos emaranhamentos é mais complexa. De fato, a dinâmica macromolecular associada à mobilidade dos emaranhamentos é a base do *modelo de reptação*, proposto por Pierre-Gilles de Gennes.<sup>852</sup> Logo, no caso anômalo, há uma contribuição da reptação das cadeias e emaranhados na disponibilidade de novos vazios e na forma como a frente de propagação do fluxo sorvido se desenvolve. Ou seja, durante a sorção, ocorre um intenso e rápido processo de inchamento das cadeias e emaranhados, cuja reptação gera vazios difusionais capazes de permitir o desenvolvimento da frente de sorção. Para  $n = 1$ , a sorção é definida como Caso II.<sup>53</sup> Esse mecanismo estabelece que o fluxo do permeante ocorre de maneira rápida, levando a um inchamento significativo das cadeias e emaranhados. A intensidade desse inchamento é de tal maneira elevada que ocasiona o surgimento de regiões extremamente tensionada das cadeias, o que leva ao surgimento de trincas microscópicas (*cracks*), gerando uma quantidade de novos vazios suficientes para que a frente de sorção se mova a uma velocidade constante. Tipicamente, uma isoterma de sorção Caso II apresenta linearidade da quantidade sorvida em função de  $t$  (ao contrário de  $t^{1/2}$  no caso Fickiano). Finalmente, para valores de  $n > 1$ , os sistemas são definidos pela isoterma Super Caso II, conforme proposto por Jaques.<sup>54</sup> O comportamento da isoterma Super Caso II mostra um aumento na quantidade sorvida ao longo do tempo após o regime linear do Caso II (Figura 7.13c). Jaques propôs que esse aumento na quantidade sorvida ocorre quando as frentes de sorção oriundas das duas faces da membrana se encontram, resultando em um inchamento diferencial das cadeias e emaranhados na região de encontro. Há uma alteração na pressão osmótica local, levando a um elevado estado de tensão que imediatamente é minimizada pela formação de *cracks* adicionais, que resulta em novos vazios. Isso explicaria o aumento da taxa de sorção após o regime linear.

#### 7.4.2 TRANSPORTE EM MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA

Conforme mencionado anteriormente, as propriedades de transporte podem ser significativamente alteradas com a presença de partículas em escala micro ou nanométrica imersas em uma matriz polimérica. As membranas de matriz mista (MMM) buscam aliar as características de seletividade inerente às membranas com as propriedades únicas que a presença de nanopartículas levam à matriz polimérica.<sup>55</sup> Do ponto de vista da difusão, as partículas podem ser porosas ou não porosas. No caso das partículas rígidas como argilas lamelares, óxidos metálicos,  $\text{SiO}_2$ , dentre outras, suas morfologias geralmente são não porosas, assumindo-se então que sejam impermeáveis ao fluxo do permeante. Por sua vez, no caso das partículas porosas, parte do fluxo transportado pode difundir através de seus poros, considerando que os tamanhos intrínsecos desses poros tenham dimensões similares ao dos permeantes. Exemplos de partículas com essas características e utilizadas na preparação de MMM são

8 Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1991 por essa investigação.

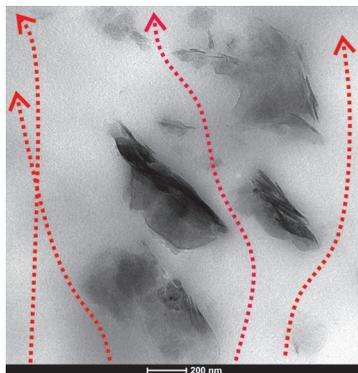
as zeólitas, materiais mesoporosos, alguns filossilicatos (sepiolita, atapulgita), nanotubo de carbono, dentre outros.<sup>56</sup>

Em termos gerais, o caminho difusional das moléculas do penetrante pode ser significativamente alterado pela presença das nanopartículas. Mesmo nas partículas porosas, boa parte do fluxo não difunde através da partícula, resultando em algum grau de impedimento. Ou seja, os vazios disponíveis para os saltos difusionais estão ocupados pelas partículas. Dependendo do tamanho e da distribuição dessas partículas na matriz polimérica, os caminhos difusionais se modificam para ultrapassar esses obstáculos à difusão. A alteração dos caminhos difusionais no sentido de se ultrapassar as regiões impermeáveis resulta no conceito de tortuosidade<sup>25</sup> (Figura 7.14). Assim, os modelos que procuram descrever o transporte em MMM buscam levar em consideração a natureza da partícula dispersa na matriz e a característica de tortuosidade do sistema. Os modelos propostos por Bruggeman<sup>57</sup> e Maxwell<sup>58</sup> se baseiam em partículas esféricas impermeáveis (não porosas) dispersas na matriz polimérica:

$$\frac{P}{P_0} = (1 - \phi)^{3/2} \quad \text{Bruggeman} \quad (7.54)$$

$$\frac{P}{P_0} = \left( \frac{1 - \phi}{1 - 0,5\phi} \right) \quad \text{Maxwell} \quad (7.55)$$

onde  $P$  e  $P_0$  são os coeficientes de permeação da MMM e da matriz pura, respectivamente, e  $\phi$  é a fração volumétrica de partícula incorporada na matriz.



**Figura 7.14** – Caminhos difusionais afetados pela tortuosidade em MMM.

Por esses modelos, uma implicação imediata seria que partículas dispersas na matriz e em elevado volume podem levar a uma significativa redução no transporte do permeante, uma vez que o aumento na fração volumétrica da partícula reduz a solubilidade do permeante na matriz polimérica e aumenta a tortuosidade do sistema. Outros modelos foram propostos seguindo os mesmos princípios de Bruggeman e de Maxwell, levando em conta a incorporação do fator de forma das partículas e da tortuosidade do sistema, como o de Lewis-Nielsen.

Entretanto, diversos estudos demonstraram que a incorporação de nanopartículas não porosas em matrizes poliméricas elevaram a permeabilidade dos penetrantes.<sup>59,60</sup> Esse comportamento se origina no surgimento de uma interface entre o polímero e a nanopartícula.<sup>61</sup> Logo, os modelos de Bruggman e de Maxwell não se ajustam a MMM com essa característica. Bouma e colaboradores<sup>62</sup> propuseram um modelo que leva em conta a presença dessa interface. Tendo como base o modelo de Bruggeman para o cálculo da constante dielétrica em compósitos, Bouma demonstrou que no caso de uma partícula cuja permeabilidade seja maior que a da matriz polimérica (no caso de partículas de natureza zeolítica,  $P_d > P_0$ ), então:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{(1-\phi)^3} \quad (7.56)$$

De fato, Bouma idealizou que a permeabilidade através da interface polímero-partícula é consideravelmente maior que na matriz polimérica, sendo comparável ao fato de  $P_d > P_0$ . Entretanto, apesar de um elevado grau de correlação, o modelo de Bouma não se ajusta a partículas com geometrias complexas e também não leva em conta a natureza da interação polímero-partícula. Recentemente, Shariati e colaboradores<sup>63</sup> propuseram modificações no modelo de Bruggeman visando a inclusão dos efeitos da partícula sobre a matriz polimérica. Como citado anteriormente, na presença da nanopartícula, devido à incompatibilidade entre a natureza orgânica e inorgânica dos componentes, há o surgimento de vazios na interface polímero-partícula (interface 1).<sup>61</sup> Outro possível comportamento é a rigidificação das cadeias poliméricas nas vizinhanças da nanopartícula, o que causa um aumento local no volume livre em comparação ao restante da matriz (interface 2)<sup>61,64</sup>. Os modelos propostos são:

a) considerando a existência de vazios interfaciais

$$\left[ \frac{P}{P_0} - \alpha \right] \left[ \frac{P}{P_0} \right]^{-1/3} = (1-\phi_d)(1-\alpha) \quad (7.57)$$

onde  $\alpha$  é a permeabilidade relativa da interface e  $\phi_d$  é a fração volumétrica da partícula acrescida da interface;

b) considerando a existência dos vazios interfaciais e o aumento de volume livre devido à rigidificação:

$$\left[ \frac{P}{P_0} - \alpha_2 \right] \left[ \frac{P}{P_0} \right]^{-1/3} = (1-\phi_d)(1-\alpha_2) \quad (7.58)$$

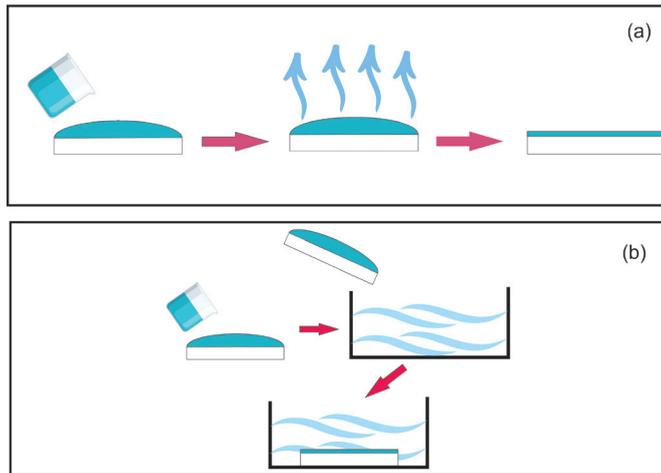
onde  $\alpha_2$  é a permeabilidade relativa da camada rigidificada e  $\phi_d$  é a fração volumétrica da partícula acrescida da interface e da camada rigidificada. De mesma maneira, outros modelos foram propostos levando em conta a presença dos vazios formados na interface polímero-partícula e da camada rigidificada. São modelos empíricos que buscam ajustar os modelos existentes a sistemas específicos, como as MMM baseadas em nanotubos de carbono, MOF, COF, dentre outras partículas.<sup>65</sup>

## 7.5 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Atualmente, na literatura há diferentes métodos propostos para preparação de membranas poliméricas, os quais estão intimamente ligados com o tipo de material polimérico utilizado, morfologia pretendida para membrana de interesse, tipo de aplicação, custo efetivo e sustentabilidade do processo, dentre outros.<sup>66</sup> Entre os principais métodos podemos destacar: *casting* ou evaporação do solvente, inversão de fase, extrusão, alongamento, lixiviação por molde (*template*), revestimento por imersão, processo sol-gel, eletrofição, impressão 3D, dentre outros. Dessa forma, neste tópico faremos uma breve abordagem dos principais métodos que estão sendo aplicados na literatura para a fabricação de membranas poliméricas.

### 7.5.1 MÉTODO CASTING

O método *casting* ou evaporação do solvente é um dos métodos mais simples e eficiente usado para a preparação de membranas poliméricas. Esse método consiste da dissolução do polímero de interesse em um solvente adequado, o qual deve proporcionar uma completa dissolução do polímero. A dissolução polimérica depende intensamente da temperatura. Dependendo do par polímero-solvente, é necessária a elevação ou diminuição da temperatura para uma completa dissolução polimérica, visando a formação de uma solução polimérica homogênea. Assim sendo, a etapa seguinte da preparação da membrana polimérica pela técnica por *casting* consiste na moldagem da membrana polimérica por deposição da solução polimérica preparada em um suporte adequado, geralmente uma superfície plana, tal como uma placa de vidro ou uma placa de Petri. Posteriormente, após a moldagem da membrana, essa é passada por um processo de secagem, ou como o próprio nome do método sugere, evaporação completa do solvente (Figura 7.15a). Conforme o par polímero-solvente, a evaporação pode ocorrer à temperatura ambiente, ou com o uso de aquecimento e/ou pressões reduzidas.



**Figura 7.15** – Principais métodos de preparação de membranas poliméricas: a) casting; b) inversão de fases via úmida. (Elementos gráficos disponíveis gratuitamente em [www.freepik.com/vectors/technology](http://www.freepik.com/vectors/technology)).

Apesar de o método *casting* ser considerado um método simples, a dissolução do polímero e a evaporação do solvente têm importâncias cruciais nas propriedades das membranas poliméricas preparadas,<sup>67</sup> uma vez que este método pode ser influenciado por diferentes fatores, como: (i) escolha do polímero e do solvente para a preparação da solução polimérica, visando a combinação/compatibilidade entre estes dois componentes para o preparo da solução polimérica;<sup>67,68</sup> (ii) concentração do polímero usado na preparação da solução polimérica, pois esta concentração influencia diretamente na viscosidade da solução polimérica obtida;<sup>67–69</sup> (iii) tempo, temperatura e o tipo/velocidade de agitação para a obtenção da solução polimérica; (iv) a temperatura e o tempo de evaporação do solvente podem influenciar significativamente na alteração das características da membrana produzida; e (v) a incorporação de nanopartículas na solução *casting* também pode alterar sua viscosidade, bem como as propriedades gerais das membranas poliméricas como um todo.<sup>70–72</sup>

### 7.5.2 PROCESSO DE INVERSÃO DE FASE

A preparação de membrana polimérica pelo método de inversão de fase é a técnica mais empregada e difundida no meio científico, sobretudo por conta da sua simplicidade, versatilidade e viabilidade econômica para preparação de um número muito grande e variado de membranas poliméricas porosas.<sup>66,73–75</sup> O processo de inversão de fase foi inicialmente desenvolvido por Loeb and Sourirajan, por volta de 1963.<sup>5</sup> Esses pesquisadores realizaram a preparação de membrana de acetato de celulose para emprego na dessalinização de água do mar e desde então esta técnica se tornou bastante usada para a preparação de membranas poliméricas.<sup>66</sup>

O processo de inversão de fase típico ocorre a partir da preparação de uma solução polimérica em um solvente adequado. Nessa solução, o solvente é a fase contínua, a qual é depositada sobre um suporte de formato apropriado e, em seguida este conjunto é imerso em um banho contendo um não solvente. Posteriormente, a separação das fases ocorre pela troca do solvente e o não solvente.<sup>73,76</sup> Durante esse processo ocorre um mecanismo termodinâmico complexo de desmistura líquido-líquido.<sup>77</sup> Nesse processo de inversão de fase, chamado de via úmida, o solvente é transferido da solução *casting* para o banho utilizado, no entanto, de forma contrária, o não solvente é transferido a partir do banho para a solução *casting*, por conta do gradiente de concentração existente entre as duas fases.<sup>78</sup> Finalmente, após esse processo ocorre a formação da estrutura porosa na membrana polimérica preparada, sobretudo após os processos de precipitação e secagem do polímero<sup>79</sup> (Figura 7.15b).

Apesar de haver diferentes mecanismos envolvidos na preparação de membranas polimérica via o processo de inversão de fase, a maioria deles tem um mesmo mecanismo geral, ou seja, são geralmente usados um solvente e um não solvente apropriados, cujo o objetivo final é a preparação de uma solução polimérica homogênea (solução *casting*).<sup>73</sup> Na literatura, podemos encontrar quatro principais diferentes tipos de processo de inversão de fase: (i) inversão de fase induzida termicamente (TIPS – *thermally induced phase separation*); (ii) inversão de fase induzida por não solvente (NIPS – *non-solvent induced phase separation*); (iii) inversão de fase induzida por vapor (VIPS – *vapor induced phase separation*); e (iv) inversão de fase induzida por evaporação (EIPS – *evaporation induced phase separation*).<sup>66,75</sup> Um mecanismo pode ser escolhido em detrimento do outro por diferentes razões, tal como: interesse de aplicação da membrana, reprodutibilidade, facilidade de fabricação, custo-efetivo, pouca geração de resíduos e uso de solventes nocivos (sustentabilidade do método), propriedades das membranas preparadas, entre outros.<sup>66,75,80</sup>

### 7.5.3 OUTROS PROCESSOS

A preparação de membranas poliméricas também pode ser realizada por outros métodos além dos citados até agora no texto, sobretudo pelo método da extrusão, alongamento, gravação em trilha, sinterização, lixiviação por molde (*template*), revestimento por imersão, processo sol-gel, eletrofiliação, impressão/moldagem suave, impressão 3D e outros.<sup>66,81,82</sup>

### 7.5.4 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE MATRIZ MISTA

A preparação de MMM tem por objetivo principal melhorar as propriedades de separação das membranas poliméricas convencionais, as quais são constituídas principalmente de matriz polimérica, seja ela com apenas um ou mais de um componente polimérico. Para se obter sucesso na preparação de uma MMM é preciso que haja adequada compatibilidade entre a matriz polimérica e o material de preenchimento

utilizados, pois na MMM tem-se por finalidade a combinação das propriedades mecânicas e de processamento da matriz polimérica com as propriedades estruturais e texturais dos materiais de preenchimentos incorporados.<sup>72,83</sup> O método de preparação das MMM é bastante diversificado e versátil, porém a técnica de preparação mais difundida na literatura consiste inicialmente na preparação de uma dispersão contendo o polímero e o material de preenchimento.<sup>72,84</sup> Finalmente, a dispersão é submetida a um processo casting para a obtenção da membrana.

Diferentes parâmetros podem ser otimizados na preparação de uma MMM, principalmente o tipo e a concentração do polímero, tipo, tamanho e teor do material de preenchimento, solvente utilizado, tempo de mistura da solução polimérica com o material de preenchimento, tempo e temperatura de secagem da MMM, entre outros.<sup>72,85,86</sup> Dessa forma, é possível afirmar que esses parâmetros podem influenciar significativamente nas propriedades estrutural, morfológica e de transporte das MMM, desta forma refletindo diretamente na aplicabilidade prática da MMM preparada.

Na literatura existe várias aplicações práticas das MMM, demonstrando a potencialidade e versatilidade desta classe de membranas. Sherugar et al.<sup>87</sup> realizaram a remoção de metais pesados a partir da utilização de uma MMM à base de polisulfona (PSf) contendo nanopartículas de óxido de alumínio dopado com zinco ( $Zn:Al_2O_3$ ). Mashhadikhan et al.<sup>88</sup> realizaram a separação de  $CO_2$  através de uma MMM de 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) anidrido diftálico-2,3,5,6-tetrametil-p-fenilenodiamina (6FDA-Durene) e um material zeolítico modificado como material de preenchimento. A remediação de metais provenientes de efluentes industriais a partir de MMM baseada em polisulfona e argila bentonita foi investigada por Dutta et al.<sup>89</sup> e Costa et al.<sup>72</sup> prepararam MMM baseada no polímero PSf modificado com cloreto de acrilóila (PSf-Ac) e utilizando o material mesoporoso funcionalizado (MCM-41-NH<sub>2</sub>) na remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs).

## 7.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal objetivo deste capítulo foi apresentar ao leitor os fundamentos da ciência e tecnologia de membranas poliméricas e suas propriedades de transporte. O emprego de matrizes poliméricas na preparação de membranas apresenta uma grande potencialidade visando a busca por um balanço otimizado entre a seletividade e as condições de operação dos respectivos processos de separação. Nesse ponto, vários desafios ainda estão em evidência como, por exemplo, se alcançar um elevado grau de seletividade simultaneamente a uma elevada permeabilidade na separação de gases, a redução do grau de incrustação (*fouling*) no tratamento de água e efluentes, e o aumento da vida útil de membranas em aplicações sobre condições de elevada salinidade, pH e ambientes ácidos. Esses desafios poderão ser superados em breve, através da combinação de ideias inovadoras na obtenção de novos polímeros, novos métodos de preparação e de caracterização das membranas e a gestão sustentável dos processos de separação que envolvam estas membranas.

## 7.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

### Questão 1

Nos seguintes dispositivos, indique qual força motriz é responsável pela difusão através da membrana: a) equipamento de hemodiálise; b) filtro de combustível veicular.

### Questão 2

Considere uma membrana plana cuja face inferior foi recoberta com resina epóxi e imersa em um líquido. Metade da massa sorvida levou 1.000 s para ser atingida. Calcule a discrepância nos valores de  $D$  (em porcentagem) se seus valores forem obtidos considerando a sorção em duas faces da membrana. A espessura da membrana é de 100  $\mu\text{m}$ .

### Questão 3

Uma membrana de microfiltração (MF) e outra de ultrafiltração (UF) foram utilizadas em um teste preliminar para separação de oxigênio a 10 bar de pressão de operação e 25 °C. Considerando que o caminho difusional médio do oxigênio nas condições de operação é de 70 Å, e que o raio médio dos poros das membranas MF e UF é de 20  $\mu\text{m}$  e 2 nm, respectivamente, determine qual será o mecanismo de transporte predominante.

### Questão 4

Viçosa et al. (Express Polym Lett 3, 2009, 518-524, DOI:10.3144/expresspolymlett.2009.64) investigaram a liberação de rifampicina a partir de membranas de hidrogel de poli(álcool vinílico) e sepiolita. A partir dos dados da tabela a seguir, calcule qual seria o teor teórico de sepiolita incorporado pelo modelo de Bruggeman.

| Amostra                  | $D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^8$ ) |
|--------------------------|---|
| PVA                      | 1,48  |
| PVA + 1% (v/v) sepiolita | 1,25  |

### Questão 5

A separação de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  foi realizada em membranas MMM de polycarbonato e zeólita. A partir da tabela a seguir, calcule a seletividade do par  $\text{O}_2/\text{N}_2$  e o teor teórico de zeólita a partir do modelo de Bruggeman para o  $\text{O}_2$ .

| Amostra                | $P$ ( $\times 10^{-10} \text{ cm}^3$ (STP) $\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ , Barrer) |              |
|------------------------|---|--------------|
|                        | $\text{O}_2$  | $\text{N}_2$ |
| PC                     | 2,3   | 0,5          |
| PC + 10% (v/v) zeólita | 1,8   | 0,4          |

**REFERÊNCIAS**

1. Lane, A. M. Separation Process Essentials; CRC Press: First edition. | Boca Raton, FL : CRC Press/Taylor & Francis, 2019.
2. Membrane technology for water and wastewater treatment, energy and environment; Ismail, A. F.; Matsuura, T., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2016.
3. Purkait, M. K.; Singh, R. Membrane Technology in Separation Science; CRC Press: Boca Raton : Taylor & Francis, 2018.
4. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology; Springer Netherlands: Dordrecht, 1996.
5. Loeb, S.; Sourirajan, S. In Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane; 1963; pp. 117–132.
6. Baker, R. W. Membrane Technology and Applications; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2004.
7. Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R. Processos de separação por membranas; 1st ed.; e-Papers: Rio de Janeiro, 2006.
8. Ladewig, B.; Al-Shaeli, M. N. Z. In Fundamentals of Membrane Bioreactors; Springer: Singapore, 2017; pp. 13–37.
9. Ismail, A. F.; Matsuura, T. Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment; CRC Press, 2016.
10. Sridhar, S. Membrane Technology; CRC Press: Boca Raton : Taylor & Francis, 2018., 2018.
11. Drioli, E.; Giorno, L. Encyclopedia of Membranes; Drioli, E.; Giorno, L., Eds.; Springer, 2016.
12. Minassian-Saraga, L. Ter; Pure Appl. Chem. 1994, 66, 1667.
13. Nunes, S. P.; Culfaz-Emecen, P. Z.; Ramon, G. Z.; Visser, T.; Koops, G. H.; Jin, W.; Ulbricht, M.; J. Memb. Sci. 2020, 598, 117761.
14. Zhao, J.; Zhao, X.; Jiang, Z.; Li, Z.; Fan, X.; Zhu, J.; Wu, H.; Su, Y.; Yang, D.; Pan, F.; Shi, J.; Prog. Polym. Sci. 2014, 39, 1668.
15. Abdelhamid, M. A. A.; Pack, S. P.; Acta Biomater. 2021, 120, 38.
16. Dechnik, J.; Gascon, J.; Doonan, C. J.; Janiak, C.; Sumbly, C. J.; Angew. Chemie Int. Ed. 2017, 56, 9292.
17. Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Chem. Commun. 2004, 230.
18. McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Macromolecules 2010, 43, 5163.
19. Hines, A. L.; Maddox, R. N. Mass Transfer Fundamentals and Applications;

- Prentice-Hall, 1985.
20. de Groot, S. R. Thermodynamics of irreversible processes; North Holland Publishing Company, 1952.
  21. Crank, J.; Park, G. S. Diffusion in Polymers; Academic Press: London, 1968.
  22. Frisch, H. L.; J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap. 1964, 2, 1115.
  23. Comyn, J. In Polymer Permeability; Comyn, J., Ed.; Chapman & Hall: London, 1985; pp. 1–10.
  24. Perera, D. Y.; Heertjes, P. M.; J. Oil Colour Chem. Assoc. 1971, 54, 546.
  25. Vieth, W. R. Diffusion in and Through Polymers : Principles and Applications; 1st ed.; Hanser, 1991.
  26. Matteucci, S.; Yampolskii, Y.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. In Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation; Yampolskii, Y.; Pinnau, I.; Freeman, B., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006; pp. 1–47.
  27. Wijmans, J. G.; Baker, R. W.; J. Memb. Sci. 1995, 107, 1.
  28. Pandey, P.; Chauhan, R. S.; Prog. Polym. Sci. 2001, 26, 853.
  29. Loeb, L. B. The Kinetic Theory of Gases; Dover Publications: New York, 1961.
  30. Hashemifard, S. A.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; Sep. Purif. Technol. 2013, 114, 90.
  31. Rangarajan, R.; Mazld, M. A.; Matsuura, T.; Sourirajan, S.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984, 23, 79.
  32. Schofield, R. W.; Fane, A. G.; Fell, C. J. D.; J. Memb. Sci. 1990, 53, 159.
  33. Mulder, M. Mater. Sci. Membr. Gas. Vapor Sep; Springer Netherlands: Dordrecht, 1996.
  34. Neogi, P. In Diffusion in Polymers; Neogi, P., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996; pp. 173–209.
  35. Jones, R. G.; Wilks, E. S.; Metanowski, W. V.; Kahovec, J.; Hess, M.; Stepto, R.; Kitayama, T. Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009.
  36. Sperling, L. H. Introduction to Physical Polymer Science; 4th ed.; Wiley Interscience: Hoboken, 2006.
  37. Bicerano, J. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2001; pp. 655–677.
  38. Duda, J. L.; Zielimki, J. M. In Diffusion in Polymers; Neogi, P., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996; pp. 143–172.
  39. White, R. P.; Lipson, J. E. G.; Macromolecules 2016, 49, 3987.

40. Pfromm, P. H. In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006; pp. 293–306.
41. Turnbull, D.; Cohen, M. H.; *J. Chem. Phys.* 1961, 34, 120.
42. Cohen, M. H.; Turnbull, D.; *J. Chem. Phys.* 1959, 31, 1164.
43. Macedo, P. B.; Litovitz, T. A.; *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 245.
44. Chung, H. S.; *J. Chem. Phys.* 1966, 44, 1362.
45. Paul, D. R. In *Encyclopedia of Membranes*; Drioli, E.; Giorno, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp. 1–2.
46. Koros, W. J.; Burgess, S. K.; Chen, Z. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Wiley, 2015; pp. 1–96.
47. Ricci, E.; Angelis, M. G. De ;*Membranes (Basel)*. 2019, 9, 8.
48. Virtanen, T.; Rudolph, G.; Lopatina, A.; Al-Rudainy, B.; Schagerlöf, H.; Puro, L.; Kallioinen, M.; Lipnizki, F.; *Sci. Rep.* 2020, 10, 3427.
49. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Clarendon Press: Oxford, 1956.
50. Neogi, P.; *AIChE J.* 1983, 29, 833.
51. Haga, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, 27, 2653.
52. Gennes, P.-G. de *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, 1979.
53. Alfrey, T.; Gurnee, E. F.; Lloyd, W. G.; *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 2007, 12, 249.
54. Jacques, C. H. M.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. In *Permeability of Plastic Films and Coatings*; Springer US: Boston, MA, 1974; pp. 73–86.
55. Casado-Coterillo, C.; *Membranes (Basel)*. 2019, 9, 149.
56. Ahmadi, M.; Janakiram, S.; Dai, Z.; Ansaloni, L.; Deng, L.; *Membranes (Basel)*. 2018, 8, 50.
57. Bruggeman, D. A. G.; *Ann. Phys.* 1935, 416, 636.
58. Maxwell, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*; Clarendon Press: Oxford, 1873.
59. Paranhos, C. M.; Soares, B. G.; Oliveira, R. N.; Pessan, L. A.; *Macromol. Mater. Eng.* 2007, 292.
60. Ahn, J.; Chung, W.-J.; Pinnau, I.; Guiver, M. D.; *J. Memb. Sci.* 2008, 314, 123.
61. Chung, T.-S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S.; *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 483.
62. Bouma, R. H. B.; Checchetti, A.; Chidichimo, G.; Drioli, E.; *J. Memb. Sci.* 1997,

- 128, 141.
63. Shariati, A.; Omidkhah, M.; Pedram, M. Z.; *Chem. Eng. Res. Des.* 2012, 90, 563.
  64. Li, Y.; Chung, T.; Cao, C.; Kulprathipanja, S.; *J. Memb. Sci.* 2005, 260, 45.
  65. Zid, S.; Zinet, M.; Espuche, E.; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2018, 56, 621.
  66. Sidhikku Kandath Valappil, R.; Ghasem, N.; Al-Marzouqi, M.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2021, 98, 103.
  67. Nayak, R.; Sundarraman, M.; Ghosh, P. C.; Bhattacharyya, A. R.; *Eur. Polym. J.* 2018, 100, 111.
  68. Galiano, F. In *Encyclopedia of Membranes*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp. 1–1.
  69. Liu, Z.; Wang, L.; Mi, Z.; Jin, S.; Wang, D.; Zhao, X.; Zhou, H.; Chen, C.; *Appl. Surf. Sci.* 2019, 490, 7.
  70. Greenlee, L. F.; Rentz, N. S.; *Polymer (Guildf)*. 2016, 103, 498.
  71. Mohammadnezhad, F.; Feyzi, M.; Zinadini, S.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 71, 99.
  72. Costa, J. A. S.; Sarmiento, V. H. V.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M.; *J. Memb. Sci.* 2020, 601.
  73. Lee, H.; Chaudhuri, S. R.; Krantz, W. B.; Hwang, S. T.; *J. Memb. Sci.* 2006, 284, 161.
  74. Guillen, G. R.; Pan, Y.; Li, M.; Hoek, E. M. V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 3798.
  75. Ahmad, T.; Guria, C.; Mandal, A.; *Polymer (Guildf)*. 2020, 199.
  76. Sadrzadeh, M.; Bhattacharjee, S.; *J. Memb. Sci.* 2013, 441, 31.
  77. Coelho, L. L.; Di Luccio, M.; Hotza, D.; de Fátima Peralta Muniz Moreira, R.; Moreira, A. C.; Fernandes, C. P.; Rezwani, K.; Wilhelm, M.; *J. Memb. Sci.* 2021, 623.
  78. Lee, H.; Krantz, W. B.; Hwang, S. T.; *J. Memb. Sci.* 2010, 354, 74.
  79. Galiano, F. *Immersion Casting*; Drioli, E.; Giorno, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2020.
  80. Zuo, H. R.; Cao, G. P.; Wang, M.; Zhang, H. H.; Song, C. C.; Fang, X.; Wang, T.; *Appl. Surf. Sci.* 2018, 433, 945.
  81. Tan, X. M.; Rodrigue, D.; *Polymers (Basel)*. 2019, 11.
  82. de la Rocha, M. R.; Virginie, M.; Khodakov, A.; Pollo, L. D.; Marcílio, N. R.; Tessaro, I. C.; *Ceram. Int.* 2021, 47, 4187.

83. Li, W.; Chuah, C. Y.; Nie, L.; Bae, T. H.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 74, 118.
84. Costa, J. A. S.; Sarmiento, V. H. V.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M.; *Silicon* 2021.
85. Rozaini, M. N. H.; Semail, N. farihin; Saad, B.; Kamaruzaman, S.; Abdullah, W. N.; Rahim, N. A.; Miskam, M.; Loh, S. H.; Yahaya, N.; *Talanta* 2019, 199, 522.
86. Liu, D.; Xiang, L.; Chang, H.; Chen, K.; Wang, C.; Pan, Y.; Li, Y.; Jiang, Z.; *Chem. Eng. Sci.* 2019, 204, 151.
87. Sherugar, P.; Naik, N. S.; Padaki, M.; Nayak, V.; Gangadharan, A.; Nadig, A. R.; Déon, S.; *Chemosphere* 2021, 275.
88. Mashhadikhan, S.; Ebadi Amooghin, A.; Moghadassi, A.; Sanaeepur, H.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2021, 93, 482.
89. Dutta, M.; Jana, A.; De, S.; *Chem. Eng. J.* 2021, 413, 127397.

## SOBRE OS AUTORES



**José Arnaldo Santana Costa:** Possui graduação em Química Licenciatura (2011) e mestrado em Química (2013) pela Universidade Federal de Sergipe (UFS), e doutorado em Ciências, área de concentração em Química (2017), pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Realizou estágio de pós-doutoramento (2018-2019) na Universidade de Aveiro (UA) no Instituto de Materiais de Aveiro (CICECO). Desde 2017 realiza pós-doutoramento em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) no Laboratório de Polímeros (LabPol), realizando o estudo da capacidade remediadora de nanopartículas magnéticas baseadas em sílica mesoporosa e Membranas de Matrizes Mistas para a remediação de petróleo e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Atua principalmente nos seguintes temas: Utilização de biomassa, síntese hidrotérmica, método sol-gel, materiais mesoporosos nanoestruturados, materiais bioativos, membranas poliméricas, remoção de contaminantes inorgânicos e orgânicos.



**Lilian Aparecida Fiorini Vermeersch:** Possui graduação em Química Bacharelado (2007) pela Universidade Estadual de Maringá (UEM) e Licenciatura Plena em Química (2010) pela Universidade de Franca (UNIFRAN), mestre em Química (2014) pelo Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo (IQSC-USP) e doutorado em Ciências, área de concentração Físico-Química (2021) pela mesma instituição. Atuou profissionalmente junto ao Centro Paula Souza (2007-2011), sendo professora de cursos técnicos profissionalizantes de Química, Açúcar e Álcool e Farmácia, na Escola

Técnica Estadual (Etec) Amim Jundi, em Oswaldo Cruz – SP. Tem experiência na área de materiais poliméricos, preparação e caracterização de membranas.



**Caio Marcio Paranhos:** Formado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2003), Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros (2007) pelo Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA-UFRJ), com pós-doutoramento pela UFSCar (2008). Foi professor da Universidade Estadual da Zona Oeste (UEZO) (2007-2008) e desde 2010 é professor do Departamento de Química da UFSCar. É Pesquisador Associado do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF-CEPID-FAPESP). Professor orientador junto ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFSCar e do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP) e pesquisador-visitante da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ). Membro do corpo de revisores do *Journal of Membrane Science, Separation and Purification Technology e Membranes*. Tem experiência na área de membranas poliméricas e propriedades de transporte em polímeros, hidrogéis e sistemas de liberação controlada de agentes bioativos e análise térmica de sistemas poliméricos.



**Luiz Antonio Pessan:** Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1984), Mestre em Engenharia de Materiais pelo PPG-CEM/UFSCar (1987) e PhD em Engenharia Química pela *University of Texas at Austin* (1993), com pós-doutoramento pela *University of Texas at Austin* (1997). É Professor Titular do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e Pesquisador PQ-1A do CNPq. Atuou como Coordenador de Área – Engenharias da FAPESP e Coordenador Adjunto da Área Engenharias II da CAPES. Presidente da Associação Brasileira de Polímeros (ABPol); Foi Coordenador e Vice-Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar (PPG-CEM/UFSCar); Editor Adjunto do periódico *Materials Research*; Membro dos Conselhos Editoriais dos periódicos *International Polymer Processing, Progress in Polymer Processing, Journal of Polymer Engineering e Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Atua na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Blendas poliméricas, Membranas, filmes e barreiras poliméricas, Permeação e sorção em polímeros, nanocompósitos poliméricos, tenacificação de plásticos e manufatura aditiva.