

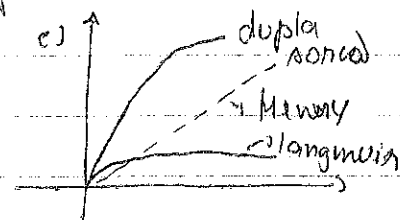
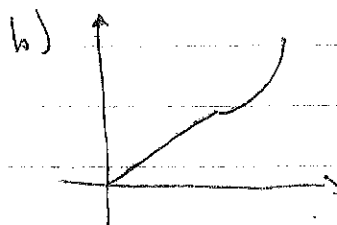
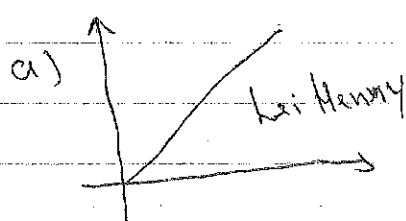
a) O modelo da sorção-difusão define ~~a sorção~~ a energia livre da mistura de polímeros e suas interações com as moléculas a serem separadas no sistema. O modelo de sorção pode ser por meios absorvíveis ou adsorvíveis. Na adsorção, as moléculas difundem na matriz polimérica, gerando interações entre o material da membrana e as moléculas, sendo totalmente dependente das propriedades físico-químicas do polímero, como permeabilidade, difusividade, solubilidade, e dos solutos/solventes, como polaridade, hidrofobicidade, ponto isotérmico. Em relação a adsorção, as moléculas não interagem com a ~~matr~~ superfície da membrana, não havendo penetração na matriz polimérica. O modelo de sorção, geralmente é descrito pelas isotermas de sorção, onde tem-se as isotermas de Langmuir e Henry.

Outro fator importante é o estado de vitrificação dos polímeros, onde um polímero é definido como vítreo se estiver abaixo de sua temperatura de vitrificação, consistindo em um polímero que não apresenta muita energia interna e, consequentemente, não é maleável e flexível. Contudo, polímeros acima da ~~temperatura~~ temperatura vítrea, chamados de polímeros elastômeros, apresentam energia interna suficiente para apresentar comportamento maleável, flexível e dúctil. Alguns modelos descrevem o mecanismo de sorção relacionando os fluxos volumétricos do soluto (ϕ_1) e do solvente (ϕ_2) com os parâmetros de interação com a matriz polimérica (χ), como de acordo com a equação:

$$\Delta G = RT [\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2]$$

energia
constante dos
gases e temperatura

Assim, para sistemas onde tem-se polímeros elastoméricos e/ou baixas concentrações de solutos a sorção pode ser definida pela Lei de Henry (a). Contudo, para altas concentrações de polímeros a sorção é melhor descrita pelo modelo de Stintan-Maxwell (b), enquanto o modelo de dupla sorção é o melhor para descrever sorção em polímeros vítreos (c).



Importante ressaltar que a sorção é dependente da energia interna no sistema, no qual é definida por:

$$S = S_0 \left(\frac{\Delta H}{RT} \right), \text{ onde } S_0 \text{ é uma constante e } \Delta H \text{ é o calor da solução.}$$

b) A polarização da concentração é definido como a deposição de partículas ou íons na superfície da membrana. Esse fenômeno ocorre devido a acumulação de partículas rejeitadas pela membrana ou pela precipitação de proteínas devido a possíveis mudanças de pH no sistema, ou até mesmo, pelo fluxo de permeado separar mais compostos qdo que é transportado pela corrente de alimento, gerando um desbalanço no gradiente de concentração. A polarização é definida pela razão entre a concentração de solutos na superfície da membrana pela alimentação $\left(\frac{C_p}{C_f} \right)$ $\left(\beta = \frac{C_p}{C_f} \right)$

O fator de enriquecimento descreve o quanto um soluto se concentra, ou até mesmo ~~purifica~~ purifica, em relação ao lado do permeado com a alimentação. Fator enriquecimento = $\frac{Y_A}{X_A}$ Y e X são as concentrações do permeado e alimentação, respectivamente.

Através do modelo limite tem-se que a camada limite funciona basicamente como uma segunda membrana, no qual irá gerar uma resistência ao movimento, no qual o fluxo pode ser calculado por $J = \frac{AP}{R_t}$, R_t é o somatório de todas as resistências.

O modelo limite considera as contribuições convectivas e difusivas do sistema.

$\frac{J C_p}{\sqrt{A}} + D \frac{dC}{dx} = J C_p$ Aplicando as condições de contorno para uma camada convectiva difusão fluxo total polarizada na superfície, tem-se

$$x=0; C=C_m$$

$$x=L; C=C_f$$

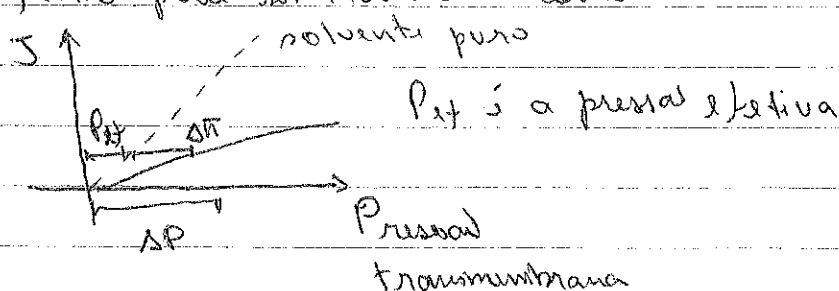
Assim, o modelo se resume a $J = \frac{D}{L} \ln\left(\frac{C_m}{C_f}\right)$, onde

D é o coeficiente de transferência de massa. Portanto, L é possível perceber que ao aumentar a camada polarizada (L), o coeficiente de transferência de massa irá diminuir, uma vez que $k = \frac{D}{L}$. Assim, com a diminuição do k , tem-se também uma redução do fluxo, visto que são diretamente proporcionais $J = k \ln(C_m/C_f)$.

Em um sistema de separação ao ocorrer um aumento da camada limite, diminui o k e J , os solutos não são transportados em taxas ideais, significando uma menor concentração de solutos na fase do permeado e, por consequência, um menor fator de ~~se~~ enriquecimento, uma vez que são proporcionais. $\beta = \frac{C_p}{C_f}$.

a) O processo de ~~osmose~~ ~~osmose~~ inversa utiliza-se de mecanismo de difusão em sua matriz polimérica baseado na difusividade - solubilidade do solvente com os materiais da membrana. Além disso a força motriz que rege o sistema é o gradiente de pressão aplicado. ~~no~~ A osmose inversa é o mecanismo oposto ao de osmose natural, no qual uma pressão (ΔP) é aplicada na lado de maior concentração para forçar a passagem da água para o lado menos concentrado (ou água pura). Importante ressaltar que a pressão aplicada tem que ser superior a pressão osmótica gerada pela diferença de concentração entre os lados da membrana. Assim, o fluxo da pressão osmótica ~~o~~ pode ser descrito como:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{(R_m + R_c) \cdot \mu}$$
 onde $\Delta \pi$ é o gradiente osmótico, R_m e R_c são as resistências da membrana e camada limite, e μ é a viscosidade. Assim, o fluxo pode ser ilustrado como:



A pressão osmótica é dependente da carga dos íons, no qual é definido como $\pi = -i Z U C$.

i é a carga dos íons, u é a migração iônica e C a concentração dos solutos. Para íons monovalentes o $i = 1$, enquanto que para íons divalentes $i = 2$.

b) A permeabilidade no transporte de sal em membranas de osmose inversa pode ser definido pela equação de ~~Hagen~~ - Poiseuille e Kozy-Carman. Na equação de Hagen, a ~~Hagen~~ ~~per~~ o fluxo é proporcional ao raio do poro e inversamente proporcional a viscosidade.

A equação de Hagen-Poiseuille é usada para membranas anisotrópicas, definida por $J = \frac{\epsilon n^2}{8 \eta \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x}$, onde τ é a tortuosidade ~~cooperabilidade~~.

A equação de Kozzy - Carnam é usada para descrever fluxos em membranas isotrópicas, a equação é definida como: $J = \frac{\epsilon^3}{5^2 \eta \tau (1-\epsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x}$.

A separação por osmose ~~inversa~~ inversa pode ser amplamente afetada pela deposição dos íons e posterior gelificação, ~~estes~~ esse fenômeno é chamado de incrustação, e, ao contrário da polarização, é pouco reversível. O modelo de Bearman ~~ajuda~~ ajuda a descrever esse fenômeno que afeta de forma significativa as forças atuantes, tendo que aumentar a pressão, bem como no fluxo de permeado, no qual diminui de forma significativa. O modelo é descrito como: $\frac{\partial^2 t}{\partial V^2} = k \left(\frac{\partial t}{\partial V} \right)^n$.

onde o n descreve as formas de incrustação, com $n=0$, ocorre a deposição de materiais na superfície; $n=1$ alguns íons são absorvidos pela membrana; $n=2$, há o bloqueio total do fluxo na membrana.

Assim, diante do exposto acima, uma relação entre as forças atuantes no sistema de permeação ~~podem~~ podem ser usadas com o objetivo de determinar os coeficientes de acoplamento. A equação de Flory-Huggins também pode ser usada para determinação da energia interna do sistema através da equação $\Delta G = \phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2$.

Por fim, esse conjunto de relações termodinâmicas ajudam a descrever o processo de transporte de maneira st:

a) Os princípios científicos e tecnológicos são fundamentais para a separação de líquidos e vapores visando obter bioprodutos com elevada pureza e segurança, atendendo aos critérios dos órgãos fiscalizadores. Além disso, a separação líquido-vapor se destaca na separação e purificação de biocompostos sensíveis, evitando sua degradação e perda de atividade biológica. Dito isso, os processos de separação com membranas vem ganhando cada vez mais destaque por conta de sua versatilidade, eficiência, segurança e escalabilidade, além de evitar o uso de solventes orgânicos voláteis perigosos. Assim, esses processos garantem a sustentabilidade ambiental, contribuindo com as metas 12 e 13 da agenda de 2030 de desenvolvimento sustentável da ONU.

Os princípios que regem a separação com membrana são a transferência de massa, equilíbrio de fases e solubilidade. A transferência de massa é fundamental, uma vez que descreve o movimento das ~~bi~~ solutos e solventes através dos materiais que compõem a membrana, por meio do coeficiente de transferência de massa. O equilíbrio de fases é outro parâmetro importante, visto que relaciona o fenômeno da transição de fases, líquidos e vapor, com o movimento das soluções a serem separadas. O equilíbrio de fase pode ser descrito pela Lei de Raoult e pela Lei de Henry, que descrevem a pressão parcial de vapor dos componentes do sistema. Por fim, a solubilidade é um parâmetro-chave na separação líquido-vapor, descrevendo a solubilidade dos solutos e/ou solventes na matriz da membrana ou até mesmo da solubilidade de gases em líquidos, dependendo de sua aplicação. A temperatura é um parâmetro que influenciaria a solubilidade, uma que ao aumentar a temperatura, a mobilidade da matriz polimérica (para membranas feitas de polímero) irá aumentar, bem como a energia livre do sis-

tema e a viscosidade do fluido no fluxo de alimentação irá diminuir, ocasionando um maior número de Reynolds e melhoramento no coeficiente de transferência de massa.

b). As membranas utilizadas no processo de separação são as densas que têm como característica a dissolução e difusão de solutos e solventes no material da membrana e é descrito pela lei de Fick. Esta lei correlaciona o coeficiente de difusão com o gradiente de concentração usando a equação $J = -D \frac{dc}{dx}$. O transporte em membranas densas envolve três etapas: a dissolução, difusão e desdissolução. A dissolução envolve a solubilização dos solutos/solventes na matriz da membrana, enquanto a difusão descreve a permeação das moléculas através do gradiente de concentração. Por fim, após a passagem das moléculas pela membrana, ocorre a desdissolução, onde os solutos e/ou solventes "se libertam" da membrana pela sua evaporação (para pervaporação) ou por um gás de arraste (para permeação).

As membranas densas apresentam subdivisões, como membranas densas isotrópicas e anisotrópicas. Na isotrópica, a morfologia é igual em toda membrana, enquanto na anisotrópica, a membrana apresenta as duas morfologias, uma parte densa, que confere as características de seletividade, e uma parte porosa, contribuindo para permeação e resistência mecânica. Os materiais dessas membranas podem ser de origem orgânica ou inorgânica. Materiais orgânicos, na grande maioria dos casos polímeros, apresenta um menor custo e são mais versáteis e incluem polímeros como acetato de celulose, poliamida, polietileno, polisulfona, polycarbonato, dentre outros. No caso dos materiais inorgânicos, são formados por compostos cerâmicos, óxidos metálicos, tendo como característica uma maior durabilidade e facilidade de limpeza, além de permitir operar com maiores temperaturas e meios quimicamente mais agressivos.

river. As membranas densas anisotrópicas ainda podem ser divididas em integral (quando são de mesmo material) ou compostas, quanto as morfologias apresentam materiais diferentes.

Membranas densas podem ser fabricadas por diferentes métodos, como deposição na fase fluida, polimerização "in situ" e polimerização por plasma. A deposição é o método mais empregado e consiste em um suporte poroso sendo direcionado para um material de revestimento. A espessura da camada densa dependerá da concentração do polímero na solução de revestimento. A polimerização "in situ" consiste em duas fases, uma orgânica e uma aquosa, onde o polímero irá precipitar na interface do sistema. A reação de polimerização ocorrerá na fase de maior solubilidade dos monômeros, tendo como fator limitante a taxa de transferência de massa para fase adjacente. Em relação a polimerização por plasma, uma solução polimérica é exposta por vapores de um não-solvente, que irá difundir-se na solução, no qual ocorrerá a precipitação do polímero.

As membranas densas são usadas na separação de líquidos e vapores através de processos de pervaporação e permeação de vapor. A pervaporação é uma técnica que consiste em uma fase de alimentação líquida, na qual irá ocorrer a dissolução e difusão das moléculas na membrana e seu mecanismo de transporte é descrito pelo modelo solução-difusão. Nesta técnica, a pressão é reduzida na fase do permeado, gerando um gradiente de pressão entre alimentação e permeado, impulsionando o transporte das moléculas. Importante ressaltar que dentro da matriz polimérica o transporte ocorre pela diferença de concentração, o que ocasiona um gradiente de concentração, como descrito pela lei de Fick. A pervaporação é ~~a única~~ o único método de separação por membranas que ocorre a mudança de fase dentro do sistema. Contudo, esse método apresenta inúmeras

vantagem, como baixo consumo energético, se comparados aos meios tradicionais, possibilidade de uso de biomoléculas sensíveis ao calor e pH, eficiência e qualidade do produto final.

A pervaporação pode ser aplicada em diversos setores da biotecnologia farmacêutica. Por exemplo, para separação de misturas azeotrópicas, onde o ponto de ebulição entre dois ou mais compostos são muito próximos ou, até mesmo, para isômeros, onde a separação do composto puro para mistura racêmica é dificultada. Além disso, a pervaporação também tem sido usada para produção de água ultrapura, ~~removendo~~ removendo íons ou outros contaminantes e impurezas, e para concentração de soluções contendo biomoléculas, como vacinas, hormônios, no qual pode-se reter o fluido destas soluções, concentrando as biomoléculas-alvo.

A permeação de vapor utiliza-se de duas fases em vapor, onde uma pressão reduzida ou vácuo irá ser aplicado no lado do permeado, gerando o transporte de moléculas pela membrana. O transporte é descrito pela Lei de Fick pelo modelo solução-difusão, onde, por meio do gradiente de pressão gerado o fluxo tende para o lado permeado. Assim, as moléculas com maior afinidade ~~em~~ com a matriz polimérica irão se difundir pela membrana, gerando gradientes de concentração. Moléculas menores tendem a se difundir mais rapidamente.

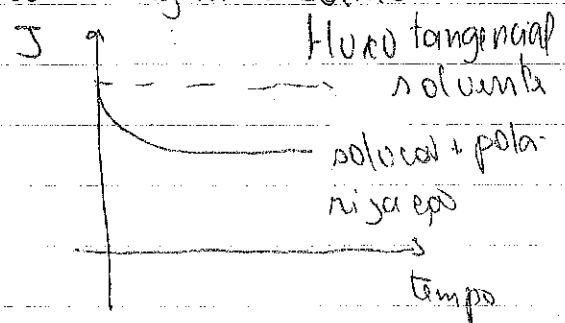
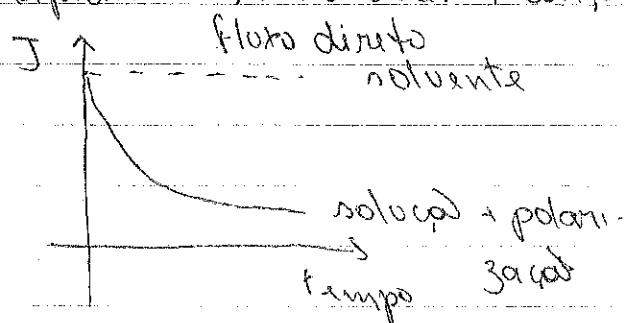
A ~~pervaporação~~ permeação é muito usada na biotecnologia farmacêutica para produção de gases ultra-puros, na separação de nitrogênio ou oxigênio do ar, na separação de CO_2 de CH_4 e na integração de bioprocessos. Neste último, a permeação pode ser aplicada para gasificação e degasificação de gases em biorreatores para produção de proteínas, enzimas, anticorpos, dentre outros.

c) Conforme mencionado acima, o transporte em membranas de permeação é por meio difusivo, sendo descrito pela lei de Fick. A lei de Fick define que o fluxo do processo é proporcional ao coeficiente de difusividade e gradiente de concentração, sendo definido pela equação $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$. A permeabilidade também influencia

no transporte, uma vez que é dependente da difusividade e solubilidade, pela equação $P = D \cdot S$.

O modo de operação também impactará no transporte de massa. A operação pode ser por fluxo direto ou tangencial. No fluxo direto a corrente de alimentação é perpendicular a membrana e toda a corrente de alimentação irá passar como permeado, o que formará rapidamente uma camada de deposição dos solutos rejeitados pela membrana. Esse fenômeno é chamado de polarização da concentração, sendo independente do tempo de processo. Na operação tangencial, uma corrente de alimentação é direcionada de forma tangencial a membrana, formando uma corrente de permeado e outra de retardo. Neste tipo de operação o fenômeno de polarização pode ser minimizado devido que o fluxo do sistema irá arrastar as partículas depositadas na superfície da membrana. Outra maneira de minimizar os efeitos da polarização é aplicar um fluxo mais turbulento.

A polarização da concentração, conforme mencionado, é a deposição de partículas na superfície da membrana, o que ocasionará uma diminuição de fluxos e menores coeficientes de transferência de massa, sendo formado de maneira mais rápida no fluxo direto, conforme as imagens abaixo.



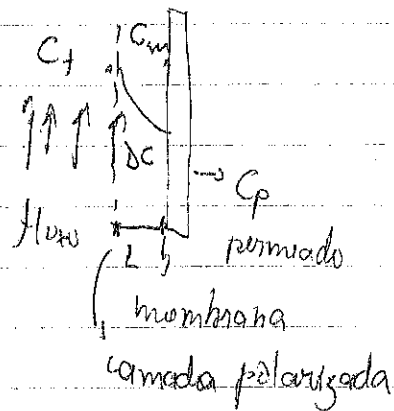
Alguns modelos tem sido desenvolvidos para descrever esse fenômeno, como o modelo do filme, que é definido por:

$$J_C + D \frac{dC}{dx} = J_C p$$

contribuição
convectiva

contribuição
difusiva

fluxo total
de solutos



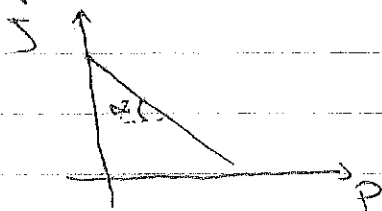
Aplicando as condições de contorno de:

$$x=0; C=C_m$$

$$x=L; C=C_1$$

temos que o fluxo é descrito como: $J = \frac{D}{L} \ln \left(\frac{C_m}{C_1} \right)$

Contudo, a expressão D é o coeficiente de transferência de massa. Então, L pode-se escrever a equação do fluxo como sendo $J = k \cdot \ln \left(\frac{C_m}{C_1} \right)$. O coeficiente de transferência de massa pode ser calculado por duas vias, experimental e empírica. Na via experimental pode calcular o k através do coeficiente de transferência angular, relacionando o fluxo e pressão do sistema, conforme mostrado abaixo.



Para a via empírica o coeficiente de transferência de massa pode ser calculado pelo número adimensional de Sherwood, onde é definido por: $Sh = \frac{k \cdot d_h}{D}$, onde d_h é o diâmetro hidráulico do sistema. Contudo, L também pode ser escrito em função do número de Reynolds e Schmidt: $Sh = \alpha Re^\beta Sc^\gamma L^w$, onde α, β, γ, w são constantes e o número de Schmidt é dado por: $Sc = \eta / \rho \cdot D$.

Assim, por meio dessas equações percebe-se que a polarização, fluxo e coeficiente de transferência de massa é dependente da viscosidade do sistema, uma vez que ao aumentar a viscosidade

causará ~~uma~~ um aumento na resistência ao movimento, tornando-se o fluxo mais laminar. Portanto, pode-se dizer que o fenômeno da polarização causará o efeito de uma segunda membrana ao processo, dificultando o fluxo para o primeado.

Modelos matemáticos vem ajudando a descrever estes efeitos e juntamente com a simulação molecular, que predizem os comportamentos do sistema, vem sendo usados para otimização dos parâmetros operacionais, além de prever a formação da camada polarizada ~~po~~ definindo o fluxo crítico e limite do sistema. O fluxo crítico é o fluxo máximo para minimização da polarização, enquanto que o limite define o fluxo físico máxima possível da membrana.