



**COPPE/UFRJ**

**CARACTERIZAÇÃO DO TRANSPORTE FACILITADO EM MEMBRANAS  
CONTENDO BIOTRANSPORTADORES PARA SEPARAÇÃO DO OXIGÊNIO**

Sandro Eugênio da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro

Junho de 2009

CARACTERIZAÇÃO DO TRANSPORTE FACILITADO EM MEMBRANAS  
CONTENDO BIOTRANSPORTADORES PARA SEPARAÇÃO DO OXIGÊNIO

Sandro Eugênio da Silva

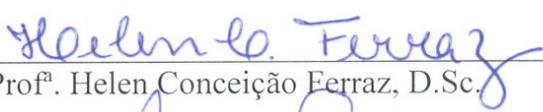
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:



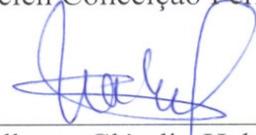
---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.



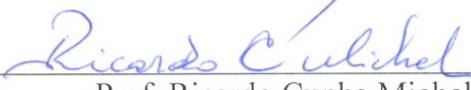
---

Prof<sup>a</sup>. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.



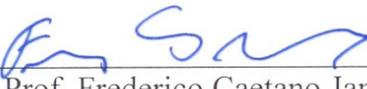
---

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.



---

Prof. Ricardo Cunha Michel, D.Sc.



---

Prof. Frederico Caetano Jandre Assis Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2009

Silva, Sandro Eugênio da

Caracterização do Transporte Facilitado em Membranas contendo Biotransportadores para Separação do Oxigênio / Sandro Eugênio da Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2009.

X, 129 p: Il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 106-119.

1. Membranas de Transporte Facilitado. 2. Oxigênio. 3. Mioglobina e Hemoglobina. 4. Nanopartículas de Cobalto. I. Borges, Cristiano *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais, Tony e Cida, e meus irmãos, André e Michelle, por serem à base das minhas conquistas.

# AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que deram tanto o apoio profissional quanto moral para a realização deste trabalho. Em especial:

- Minha maravilhosa família, em nome dos meus pais, Tony e Cida, e meus irmãos, André e Michelle, pelo grande amor e incentivo incondicionais.

- Aos meus orientadores, Prof. Cristiano por ser um profissional excepcional e a Profª. Helen pela dedicação e confiança a este trabalho.

- Aos professores Cláudio Habert, Ricardo Michel e Fred por aceitarem o convite de avaliar este trabalho.

- A grande amiga e minha 3ª orientadora Liliane Damaris Pollo, pelo grande profissionalismo e dedicação que deu a este trabalho, serei eternamente grato.

- Aos grandes amigos do PEQ/COPPE e do PAM, principalmente a turma da velha e nova guarda da sala 22.

- Aos grandes profissionais do PAM, eterno Bob, Cristina, Beth e a Mariana Paixão. Além disso, ao Flávio do Instituto de Física/UFRJ, pela construção dos sistemas de permeação de gases.

- *In memoriam* ao Cristian, grande profissional da sala 22 do PAM.

Por fim, um agradecimento eterno a Deus, muito obrigado por tudo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## CARACTERIZAÇÃO DO TRANSPORTE FACILITADO EM MEMBRANAS CONTENDO BIOTRANSPORTADORES PARA SEPARAÇÃO DO OXIGÊNIO

Sandro Eugênio da Silva

Junho/2009

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, membranas de transporte facilitado contendo biotransportadores foram produzidas e caracterizadas. Foram obtidas membranas líquidas e membranas de poli(álcool vinílico), PVA, contendo mioglobina e hemoglobina como transportadores fixos. As membranas produzidas foram caracterizadas por espectrofotometria UV/Vis, infravermelho (FTIR), análise térmica (DSC e TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se que há uma interação entre o PVA e o biotransportador, que atua como um agente plastificante, dificultando a organização em estruturas cristalinas e melhorando a estabilidade térmica das membranas, conforme evidenciado pelo aumento da temperatura de degradação (p. ex.: 227,0 para 298,4°C com mioglobina). As propriedades de transporte das membranas foram avaliadas utilizando diferentes sistemas de permeação para verificar a robustez na determinação da permeabilidade. Nos testes de permeação em membranas com transportador fixo não foi possível detectar aumento significativo da permeabilidade, o que foi atribuído a presença de agregados protéicos. Em membranas líquidas o transporte facilitado do oxigênio foi observado, obtendo-se permeabilidade de 217 Barrer e seletividade ao oxigênio de 23.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

CHARACTERIZATION OF FACILITATED TRANSPORT IN MEMBRANES  
CONTAINING BIOCARRIERS FOR SEPARATION OF OXYGEN

Sandro Eugênio da Silva

June/2009

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

In this work, facilitated transport membranes containing biocarriers were produced and characterized. Liquid membranes and membranes of poly (vinyl alcohol), PVA, containing hemoglobin and myoglobin as fixed carriers were obtained. These membranes were characterized by UV/Vis and infrared (FTIR) spectrophotometry, thermal analysis (DSC and TGA) and scanning electron microscopy (SEM). It was observed that there is an interaction between PVA and the biocarrier, which acts as a plasticizer agent, hindering polymer organization in crystalline structures and improving the thermal stability of membranes, as showed by the increase in temperature of degradation (e.g. 227.0 to 298.4°C with myoglobin). The transport properties of membranes were evaluated using different permeation systems to verify the determination of the permeability. In tests of permeation of membranes with fixed carrier, no significant increase in permeability was observed, a fact attributed to the presence of protein aggregates. For liquid membranes, the oxygen facilitated transport was observed, resulting in permeability of 217 Barrer and selectivity to oxygen of 23.

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE SEPARAÇÃO O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	7
2.2 FUNDAMENTOS DA SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS .....	8
2.2.1 História.....	8
2.2.2 Processos de Separação por Membranas.....	10
2.2.3 Permeação de Gases Através de Membranas .....	11
2.2.3.1 Sorção.....	16
2.2.3.2 Difusão .....	18
2.3 SEPARAÇÃO O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> POR MEMBRANAS .....	19
2.4 MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO DE O <sub>2</sub> .....	24
2.4.1 Definições.....	24
2.4.2 Membranas Líquidas Suportadas (MLS ou ML) .....	25
2.4.2.1 Mecanismo de Transporte em Membranas Líquidas.....	26
2.4.2.2 Estabilidade de Membranas Líquidas.....	29
2.4.3 Membranas com Transportador Fixo .....	30
2.5 TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO .....	31
2.5.1 Biotransportadores .....	36
2.5.1.1 Mioglobina .....	36
2.5.1.2 Hemoglobina .....	40
2.6 POLÍMERO HIDROFÍLICO – POLI(ÁLCOOL VINÍLICO).....	45
2.7 ESTADO DA ARTE .....	46
<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>52</b>
3.1 PREPARO DOS BIOTRANSPORTADORES .....	52
3.1.1 Materiais.....	52
3.1.2 Redução da Mioglobina e Hemoglobina.....	52
3.2 PREPARO DAS MEMBRANAS COM BIOTRANSPORTADORES.....	53
3.2.1 Materiais para Produção das Membranas com Biotransportadores.....	53
3.2.2 Síntese das Membranas Líquidas com Biotransportadores .....	54
3.2.3 Síntese das Membranas de Transportador Fixo com Biotransportadores .....	55
3.2.3.1 Membranas Densas Integrais.....	55

3.2.3.2 Membranas Densas Compostas.....	56
3.3 PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DAS MEMBRANAS .....	56
3.3.1 Sistema de Permeação de Gases com Transdutor de Pressão (TP) .....	57
3.3.1.1 Determinação da Permeabilidade e Seletividade .....	59
3.3.1.2 Determinação da Curva de Calibração .....	60
3.3.1.3 Determinação do Volume do Sistema .....	61
3.3.2 Sistema de Permeação de Gás com Sensor de Oxigênio (SO) .....	62
3.3.3 Sistema de Permeação de Gases acoplando Transdutor de Pressão (TP) e Sensor de Oxigênio (SO) .....	63
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOTRANSPORTADORES E DAS MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO .....	65
3.4.1 Espectrofotometria UV/Vis.....	65
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	65
3.4.3 Análise Térmica .....	65
3.4.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	66
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>67</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	67
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO NOVO SISTEMA DE PERMEAÇÃO DE GASES ACOPLANDO TRANSDUTOR DE PRESSÃO E SENSOR DE O <sub>2</sub> .....	67
4.3 MEMBRANAS LÍQUIDAS SUPOSTADAS (MLS OU ML).....	71
4.3.1 Processo de Redução do Fe <sup>+3</sup> para Fe <sup>+2</sup> dos Biotransportadores.....	71
4.3.2 Estabilidade dos Biotransportadores ao Processo de Oxidação .....	73
4.3.2.1. Taxa de Autoxidação.....	73
4.3.3 Obtenção da Permeabilidade e Seletividade dos Biotransportadores nas ML .....	76
4.4 MEMBRANAS COM TRANSPORTADOR FIXO (MTF) .....	82
4.4.1 Análise da Interação Polímero-Biotransportador .....	82
4.4.1.1 Formação das Membranas com Transportador Fixo .....	82
4.4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	84
4.4.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	89
4.4.1.4. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC) .....	93
4.4.1.5. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	96
4.4.2 Estabilidade da Forma Fe <sup>+2</sup> dos Biotransportadores no Polímero.....	98
4.4.2.1. Espectrofotometria UV/Vis.....	98
4.4.3 Obtenção da Permeabilidade e Seletividade nas MTF.....	100
4.4.3.1. Escolha do Suporte para a Formação da Membrana Composta .....	100
4.4.3.2. Permeabilidade e Seletividade das Membranas Compostas.....	101

<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXO: .....</b>	<b>120</b>
<b>INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO EM MATRIZ POLIMÉRICA VISANDO AO TRANSPORTE FACILITADO DE OXIGÊNIO .....</b>	<b>120</b>
A.1 INTRODUÇÃO.....	120
A.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	121
A.2.1 Definição de Nanopartículas Metálicas.....	121
A.2.2 Princípios do Método Fotoquímico para Redução do Sal Precursor em Nanopartículas Metálicas .....	122
A.2.3 Nanopartículas Incorporadas em Membranas Poliméricas .....	122
A.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	123
A.3.1 Materiais.....	123
A.3.2 Preparo de Nanopartículas de Co .....	123
A.3.3 Preparo das Membranas com Nanopartículas de Co .....	124
A.3.4 Análise de Temperatura Programa de Dessorção (TPD).....	124
A.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	125
A.4.1 Formação de Nanopartículas de Co.....	125
A.4.2 Membrana de PVA com Nanopartícula de Co .....	126
A.4.3 Membrana de PU com Nanopartículas de Co .....	127
A.4.4 Termodessorção – Interação entre Nanopartículas de Co e a Molécula de O <sub>2</sub> .....	128
A.5 CONCLUSÃO.....	129

# INTRODUÇÃO

O oxigênio e o nitrogênio ocupam, respectivamente, a 3ª e 5ª posições dentre os *commodities* químicos mais produzidos no mundo (KOROS E MAHAJAN, 2000). O oxigênio é utilizado em vários processos da indústria química, petroquímica e metalúrgica como na combustão do gás natural, na liquefação e gaseificação do carvão, na produção de peróxidos, tratamento de efluentes, na soldagem, produção de vidro, indústria de celulose, processos fermentativos e em aplicações médicas (FIGOLI *et al*, 2000).

Uma das grandes aplicações de oxigênio enriquecido ou purificado é nas indústrias de geração de energia através do processo de combustão, pois possibilita o aumento da eficiência de geração de energia utilizando a mesma quantidade de combustível, devido à maior contribuição da combustão completa. Além disso, prevalece à geração de CO<sub>2</sub> mais purificado, facilitando o seu descarte. Por exemplo, com a utilização de oxigênio purificado, as tecnologias de remoção de CO<sub>2</sub> já disponíveis permitirão o seu descarte em reservatórios subterrâneos *onshore* ou *offshore* (SUNDKVIST, 2001). No processo de combustão, o gás nitrogênio, que representa 79% do ar atmosférico, dificulta a combustão, levando à formação de monóxido de carbono (CO) e de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa e também da formação de chuva ácida. Desta forma, quanto maior a pureza do gás oxigênio utilizado na combustão, mais benefícios são obtidos nos setores econômico e ambiental.

Na Figura 1.1, observam-se diferentes possibilidades para a geração de energia que utilizam oxigênio e geram CO<sub>2</sub>. Nos processos pré-combustão e industriais são utilizados ar enriquecido com oxigênio. Nos processos *oxyfuel* é utilizado oxigênio puro, possibilitando maior eficiência energética e de remoção do CO<sub>2</sub>. Já nos processos pós-combustão há a necessidade de se desenvolver outras técnicas de remoção do CO<sub>2</sub>, que podem deixar estes processos muito caros.

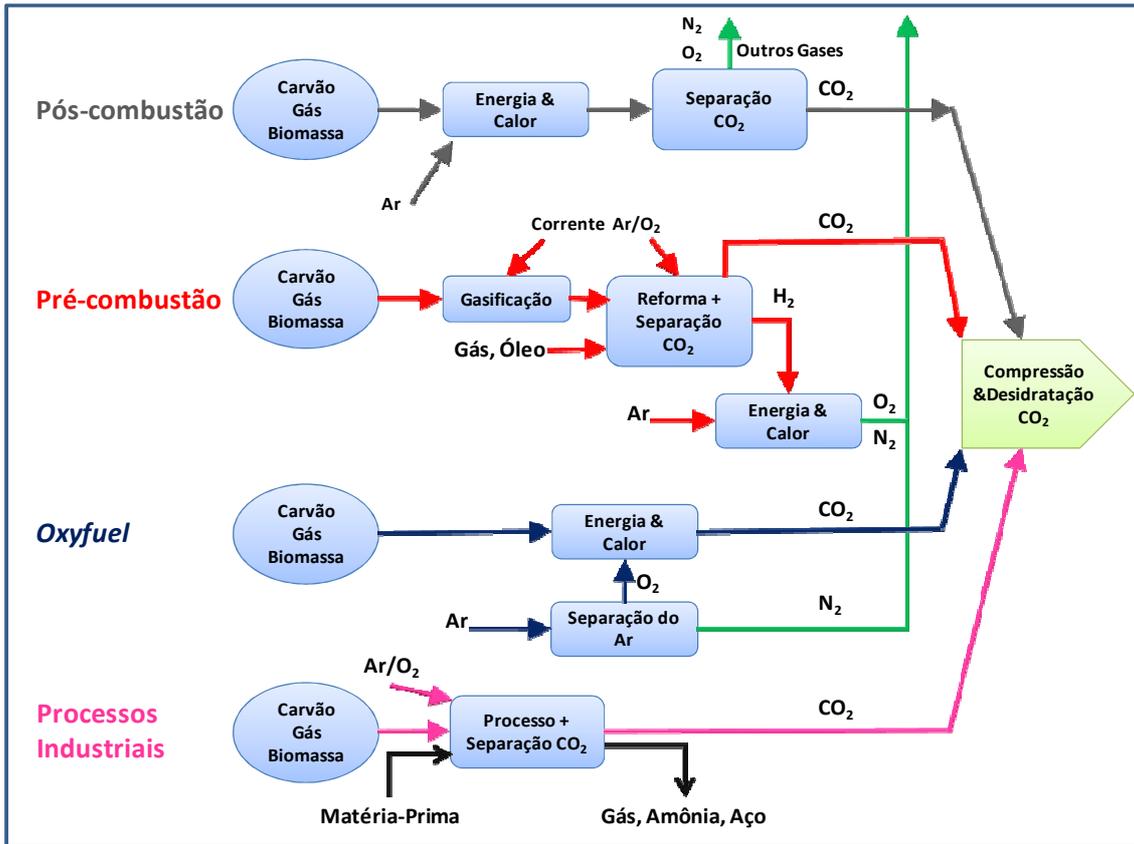


Figura 1.1. Diagrama representando os principais processos de geração de energia, além de seu uso em processos industriais com a utilização de  $O_2$  e remoção de  $CO_2$  (adaptado de MOURE, 2006).

Dentre os processos de geração de energia, o *oxyfuel* é uma das mais promissoras alternativas no aumento da eficiência energética e na redução da emissão de carbono. A proposta de reduzir a geração de poluentes, ao invés de tratá-lo posteriormente, confere a este processo um caráter de maior sustentabilidade, um objetivo intensamente buscado e necessário em todos os processos industriais. Este processo está focado na separação/remoção de nitrogênio presente no ar atmosférico, resultando na diminuição da formação de  $NO_x$ , e também na obtenção de uma corrente de oxigênio mais puro, promovendo a combustão completa do combustível. As características de desempenho das técnicas de geração de energia na redução da emissão de poluentes, com concomitante remoção de  $CO_2$  estão representadas na Tabela 1.1.

Os processos comerciais de separação do ar atmosférico para a produção de  $O_2$  puro são a destilação criogênica e o método de adsorção dada pelo processo de PSA (*Pressure-Swing-Adsorption*), que demandam de 250 a 400 kWh/ton. de  $O_2$  produzido. Portanto, estes processos oneram substancialmente a produção de oxigênio através do

elevado consumo de energia, que representa aproximadamente 50% do custo total de produção (SUNDKVIST, 2001), haja vista que o processamento envolve o emprego de compressores, bombas e outros equipamentos de elevado consumo energético. Ainda assim, estes processos tradicionais de separação de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> têm permanecido como tecnologias dominantes devido a sua eficácia de separação e confiabilidade.

Tabela 1.1. Desempenho das técnicas de geração de energia na redução de poluentes.

<b>Tecnologia</b>	<b>Remoção de CO<sub>2</sub></b>	<b>Nível de NOx</b>
Pós-combustão	85 – 95%	25 ppm (gás de combustão)
Pré-combustão	85 – 95%	> 25 ppm (combustão de H <sub>2</sub> )
<i>Oxyfuel</i> proveniente de separação criogênica do ar	100%	< 1 ppm

Fonte: *Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Göteborg, October 26, 2001.

Neste contexto, métodos alternativos para a produção de oxigênio têm sido intensamente investigados. O interesse pelo assunto pode ser avaliado pelas cerca de 430 patentes depositadas nos Estados Unidos, apenas na década de 90, relacionadas ao fracionamento do ar. Destas, 60% se relacionam a processos não criogênicos, que representam menores custos operacionais e de infra-estrutura (CASTLE *et al.*, 2002). Desta forma, o desenvolvimento de um processo alternativo para separar o oxigênio proveniente do ar atmosférico é uma área de pesquisa estratégica, considerando o tamanho do mercado e as diversas aplicações do produto (BAKER, 2002).

Os processos de separação por membranas (PSM) se mostram como uma alternativa atraente, com intensa atividade de pesquisa sendo realizada nesta área. A tecnologia de separação por membranas é atualmente uma das mais visadas em se tratando de processos mais sustentáveis, uma vez que o fracionamento pode ocorrer com elevada eficiência de separação e energética, atrelada a descartes mínimos. Outras vantagens dos PSM são: custos operacionais mais baixos e menores consumos de energia, pois a maioria dos processos de separação ocorre sem mudança de fase, em

condições brandas de pressão e temperatura e, também, a simplicidade de operação e de ampliação na escala de produção.

Baseado nas propriedades das membranas existentes e nas perspectivas de crescimento do mercado, BAKER (2002) traçou um panorama para o uso de membranas em processos de separação de gases, como mostrado na Figura 1.2. Segundo o autor, o mercado de membranas para separação de gases movimentava cerca de 150 milhões de dólares por ano e estima-se para 2020 um crescimento para 760 milhões de dólares. No entanto, o uso de membranas convencionais para separação de gases depara-se com o desempenho limitado das mesmas em termos de permeabilidade e seletividade. Em particular, para a separação de  $O_2/N_2$  pode-se observar na Figura 1.2 que ainda não houve um crescimento significativo de seu mercado em relação à separação de outros gases, devido a este fator limitante de permeabilidade e seletividade dos materiais poliméricos convencionais. Portanto, identifica-se claramente a necessidade do desenvolvimento de membranas que aliem elevados fluxos com elevadas seletividades, sendo apontadas como fortes candidatas as membranas que empregam transporte facilitado (TF).

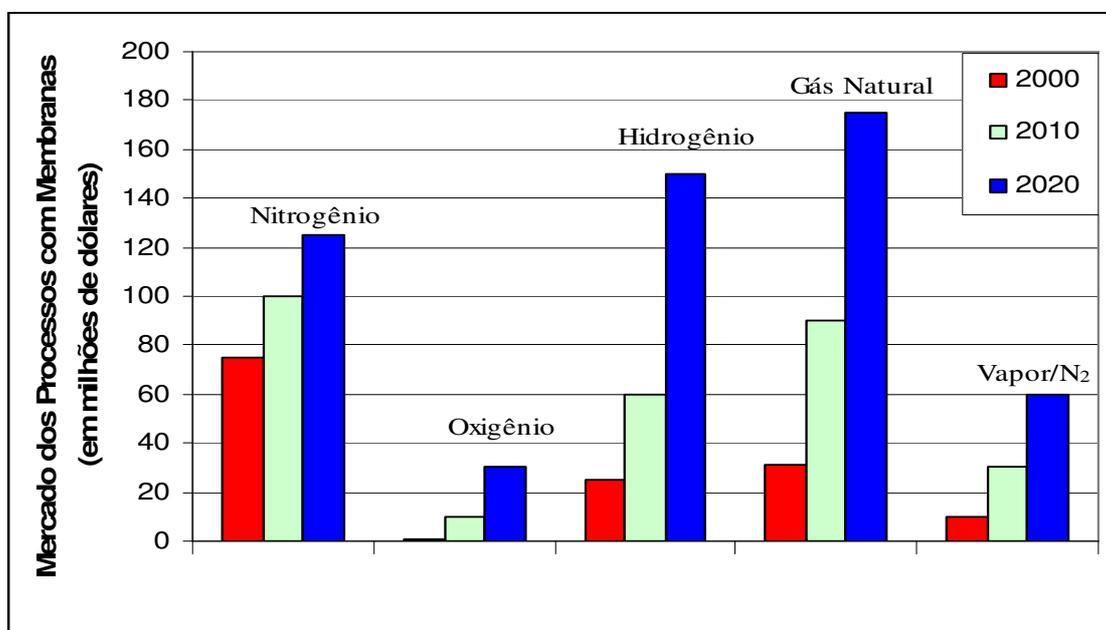


Figura 1.2. Perspectivas futuras para o mercado de membranas no campo da separação de gases (BAKER, 2002).

As membranas de transporte facilitado de oxigênio são assim denominadas devido à sua propriedade de transportar preferencialmente e de forma facilitada este gás. Para que ocorra este transporte é necessário incorporar na matriz polimérica agentes transportadores de oxigênio, promovendo o seu transporte específico e reversível através da membrana. Exemplos de agentes transportadores de oxigênio são as hemoproteínas (mioglobina e hemoglobina) que fazem este transporte tal como ocorre no tecido sanguíneo de animais e humanos. Outros potenciais transportadores são compostos sintéticos, que incluem as porfirinas com centros metálicos de ferro e cobalto. Além disso, tem merecido destaque o uso de nanopartículas metálicas para separação de algumas misturas gasosas.

Estas membranas de transporte facilitado promovem o transporte específico e com elevado fluxo do gás oxigênio, possibilitando a produção de oxigênio puro, característica fundamental para o aumento da eficiência de combustão em indústrias de geração de energia e também para outras aplicações.

O trabalho de pesquisa desta dissertação dá continuidade à linha de pesquisa de transporte facilitado, iniciada por FERRAZ (2003) e DUARTE (2003), também explorados por FIGUEIREDO (2008) e POLLO (2008) no Laboratório de Processos com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Nestes trabalhos foram sintetizadas membranas poliméricas com agentes transportadores para a separação de olefinas/parafinas (DUARTE, 2003 e POLLO, 2008), oxigênio do ar atmosférico (FERRAZ, 2003) e em meio aquoso (FIGUEIREDO, 2008). Nestas membranas foi observado o comportamento de transporte facilitado, abrindo, com isso, perspectivas para o aprofundamento dos estudos destas membranas.

Neste sentido, no presente trabalho foram avaliados dois tipos de membranas de transporte facilitado para separação de O<sub>2</sub>: as membranas líquidas suportadas (MLS ou ML), nas quais uma membrana microporosa é imersa em solução com o transportador de oxigênio e as membranas com transportador fixo (MTF), cujo transportador está incorporado e fixado em uma matriz polimérica densa. Os agentes transportadores empregados nestas membranas foram os biotransportadores (mioglobina e hemoglobina).

Um dos desafios nesta área é caracterizar, nestas membranas, a ocorrência do transporte facilitado de oxigênio através do aumento dos valores de permeabilidade e seletividade obtidos em sistemas de permeação de gases, cuja determinação experimental é sujeita a grandes flutuações e também a interação entre o agente transportador e a matriz polimérica.

Logo, o objetivo geral desta pesquisa foi caracterizar a ocorrência do transporte facilitado de oxigênio em membranas para o fracionamento do ar, tendo como objetivos específicos:

- Obter as propriedades de transporte, permeabilidade ao  $O_2$  e seletividade  $O_2/N_2$  nas membranas de transporte facilitado com biotransportadores (mioglobina e hemoglobina), através das membranas líquidas e com transportador fixo;

- Investigar a estabilidade química dos agentes transportadores frente à oxidação, a interação entre biotransportador-polímero e a desnaturação nas membranas, através de análises estruturais, morfológicas e térmicas;

- Avaliar os erros e flutuações dos sistemas de permeação de gases para obtenção das propriedades de transporte nas membranas de transporte facilitado.

Esta dissertação está estruturada, além da introdução, de uma revisão bibliográfica a qual temos uma revisão dos trabalhos publicados na literatura, tendo, como principais tópicos, a fundamentação teórica sobre a separação de gases por membranas com seus mecanismos de transporte, a produção de oxigênio por membranas de transporte facilitado, o desenvolvimento e a evolução dos transportadores de oxigênio e, por fim, o estado da arte. Na metodologia experimental, encontra-se a descrição detalhada da metodologia aplicada para a obtenção dos resultados. Nos resultados e discussões, os principais resultados são apresentados e discutidos. Na conclusão e sugestões, contém as principais conclusões e sugestões para possíveis trabalhos futuros. No anexo, o estudo inicial da aplicação de uma nova metodologia de incorporação de nanopartículas de cobalto em membranas para o transporte seletivo de  $O_2$  é abordado.

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE SEPARAÇÃO O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Os dois processos convencionais de produção de oxigênio a partir do ar atmosférico são a destilação criogênica, desenvolvida em 1900 por Claude von Linde e Hampson, e o método de adsorção denominado pelo processo de PSA (*Pressure-Swing-Adsorption*).

A separação criogênica envolve as seguintes etapas: compressão do ar, remoção de gás carbônico e água com peneiras moleculares, resfriamento seguido de liquefação do ar, destilação para a separação de oxigênio, nitrogênio e argônio (CASTLE, 2002). O outro método, dado pelo PSA, utiliza adsorventes conhecidos como peneiras moleculares, frequentemente baseados em zeólitas (ZMS). Neste processo, o ar é comprimido, resfriado e bombeado através de um leito contendo o adsorvente e, então, o nitrogênio é adsorvido enquanto oxigênio é coletado como produto. Na Figura 2.1 ilustram-se os dois processos.

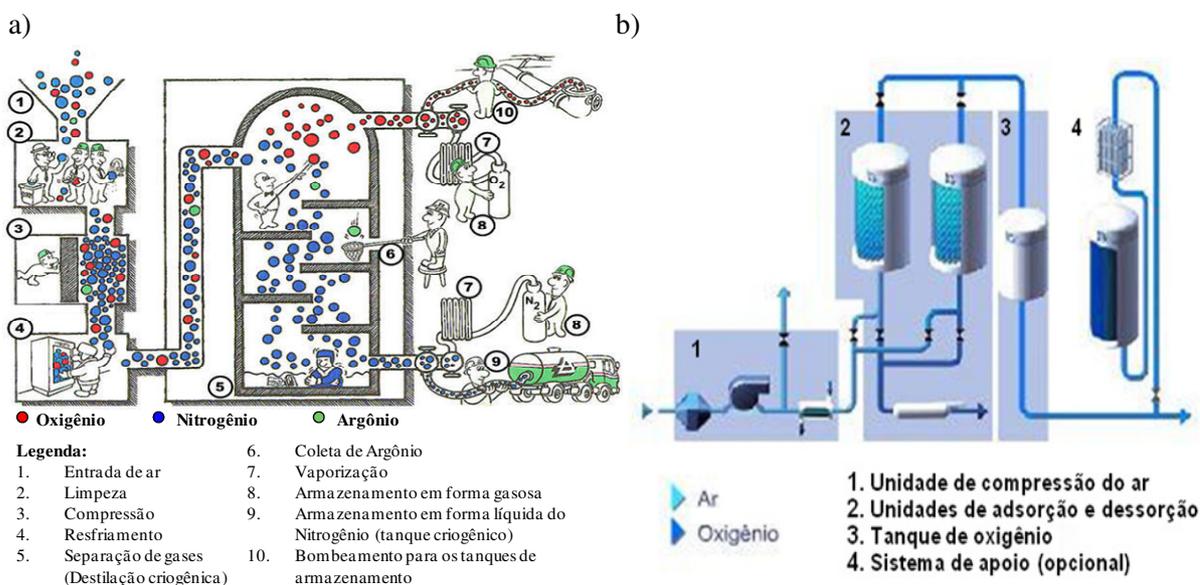


Figura 2.1. a) Esquema ilustrativo de fracionamento do ar por destilação criogênica. b) Esquema ilustrativo do processo de PSA (*Pressure-Swing-Adsorption*). Fonte: DBC educacional ([www.oxigenio.com](http://www.oxigenio.com)) e Innovate Gas System ([www.igs-global.com](http://www.igs-global.com)).

Para os dois processos há uma grande desvantagem: ambos são energeticamente desfavoráveis, sendo que a energia no processo criogênico responde por mais de 50% dos custos totais de produção e no caso do PSA, esses custos são ainda maiores (BAKER *et al.*, 1987, CASTLE, 2002). Através da Tabela 2.1, temos os requisitos energéticos específicos para a produção de oxigênio com vários graus de pureza pelos processos convencionais.

Tabela 2.1: Requisito energético específico para produção de oxigênio a partir do ar atmosférico (MATSON *et al.*, 1987)

<i>Tipo de Processo</i>	<i>Produto</i>	<i>Requisito energético (kWh/ton. O<sub>2</sub>)</i>
Criogênico	O <sub>2</sub> 99,5%, gás, 1 atm	275-375
Criogênico	Oxigênio líquido	950-1100
Criogênico	O <sub>2</sub> 90%, gás, 1 atm	250
PSA	O <sub>2</sub> 90%, gás, 1 atm	400

Devido ao grande gasto energético, os custos de produção são elevados e outras tecnologias são propostas, sendo a mais atraente a separação por membranas, tendo como principal vantagem a possibilidade de se obter uma melhor separação em condições de operação mais amenas e, conseqüentemente, com menor gasto de energia (FERRAZ, 2003).

## **2.2 FUNDAMENTOS DA SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS**

### **2.2.1 História**

O conceito de separação de gases por membranas poliméricas existe há mais de 100 anos, mas a implementação efetiva do uso de membranas para separação de gases ocorreu há cerca de 20 a 25 anos. A comercialização depende do desenvolvimento de

membranas com produtividade (fluxo permeado) e capacidade de separação elevadas, capazes de se tornarem economicamente atraentes para a aplicação industrial (HO e SIRKAR, 1992).

Através de estudos sistemáticos por mais de 20 anos, Thomas Graham propôs a primeira descrição do mecanismo de permeação através do modelo sorção-difusão, conduzindo à lei da difusão de Graham (GRAHAM, 1866). Entretanto, até fins do século XIX e início do século XX, as propriedades da permeação seletiva de gases através de membranas ainda não tinham despertado interesse industrial ou uso comercial.

Com o desenvolvimento de membranas anisotrópicas por LOEB e SOURIRAJAN (1963) e módulos com alta densidade de empacotamento (área de permeação por volume de módulo) para aplicação em osmose inversa, nos fins dos anos 60 e início dos anos 70, estabeleceu-se também a base para o desenvolvimento da tecnologia de separação de gases por membranas. A primeira empresa que se estabeleceu comercialmente no setor foi a Monsanto, que em 1980 lançou o módulo de membranas para separação de hidrogênio denominada Prism<sup>®</sup> (HENIS e TRIPODI, 1980).

O sucesso da Monsanto encorajou outras companhias a lançar suas próprias tecnologias com membranas. Em meados da década de 80, Cynara, Separex e Grace Membrane estabeleceram plantas com membranas para remover CO<sub>2</sub> do gás natural. Neste mesmo período, a Dow lançou a Generon<sup>®</sup>, o primeiro sistema de membranas comerciais para separar nitrogênio do ar atmosférico. Inicialmente, o custo para a utilização da membrana na produção de nitrogênio purificado era competitivo para poucas aplicações, mas, com o desenvolvimento de novos materiais pela Dow, Ube e Du Pont/Air Liquide e com o aumento da seletividade, a separação de gases por membranas se torna muito mais competitiva. A separação de gases por membranas está sendo também usada em uma variedade de outras aplicações, como na desidratação do ar e gás natural, ou na remoção de vapores orgânicos de correntes de ar e nitrogênio (BAKER, 2004).

KELLER (1987) estimou que, as unidades empregando membranas representarão 1/3 das unidades tradicionais, como a destilação. Com isso, não causa surpresa que o número de membranas disponíveis e economicamente adequadas para a

separação tenha aumentado nos últimos anos. Esta tendência foi reconfirmada pela projeção realizada por BAKER (2002) para o mercado de separação de gases, citada na introdução deste trabalho (Figura 1.2).

### **2.2.2 Processos de Separação por Membranas**

Os processos de separação por membranas (PSM) atingiram o estado de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia. Algumas destas vantagens são comentadas a seguir (HABERT *et al.*, 2006, FERRAZ, 2003):

- *Economia de Energia:* os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis.
- *Seletividade:* a seletividade é outra característica importante dos PSM, visto que a separação se dá por diferença entre as propriedades dos componentes, como tamanho, forma, carga elétrica, solubilidade e difusividade.
- *Condições Brandas de Operação:* são geralmente conduzidos em temperatura ambiente, sendo, por isso, indicados na separação de misturas com componentes termolábeis.
- *Simplicidade de Operação e Escalonamento:* Os processos de separação são extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento (*scale up*). Os sistemas são modulares e os dados para dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos com módulos de membrana de mesma dimensão dos utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão-de-obra.

### 2.2.3 Permeação de Gases Através de Membranas

A separação de gases tem sido considerada uma área prioritária na tecnologia de membranas. A permeação de gás compete com as técnicas clássicas como destilação criogênica, absorção e adsorção, sendo sua aplicação dependente de análise econômica e viabilidade técnica. Embora a comparação de custos entre vários processos seja complexa e, usualmente, dependente do problema em questão, demonstra-se que os PSM podem representar uma grande melhoria de eficiência e uma redução de investimentos (HABERT *et al.*, 2006).

A permeação de gás através de membranas é dada pelo transporte que ocorre como consequência do gradiente de potencial químico, pelo qual os componentes são transferidos em direção ao estado de baixo potencial. Para membranas de separação de gases, normalmente este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (MULDER, 1991). As propriedades para a separação de gás de uma membrana são controladas pelo material (polímero) e, também, pela morfologia das membranas (HABERT *et al.*, 2006).

Na Figura 2.2, temos a representação de dois tipos de membranas que são usadas pela permeação de gases. Nas membranas microporosas, dependendo do tamanho dos poros da membrana, o gás é separado por diferença de tamanho e o mecanismo que predomina é a difusão de Knudsen. As membranas mais usadas para a permeação de gases são as membranas densas, compostas ou não, nas quais a capacidade de seletividade depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana, havendo uma etapa de natureza termodinâmica (sorção da molécula no polímero) e outra, de natureza cinética (difusão da molécula através do polímero). Logo, nestas membranas, o fluxo do permeado é sempre de natureza difusiva independentemente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos à superfície que se encontra em contato com a mistura gasosa.

Para as membranas densas, as principais variáveis envolvidas nestas etapas são a temperatura, a pressão, a concentração, a massa molar, o tamanho e a forma da molécula penetrante, a compatibilidade do par polímero/penetrante, os graus de reticulação e a cristalinidade do material polimérico (HABERT *et al.*, 2006).

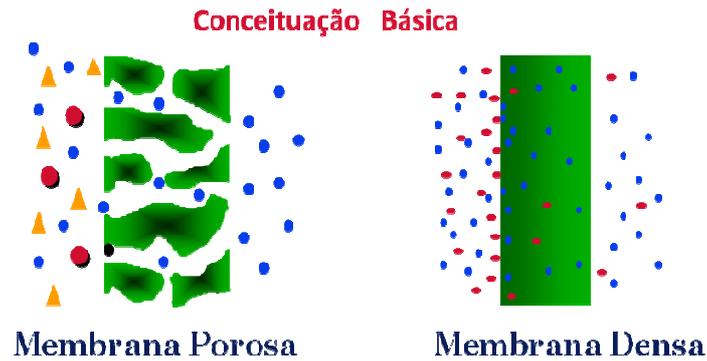


Figura 2.2. Processo de separação por membranas – Representação do transporte de gases em membranas porosas e densas (HABERT *et al.*, 2006).

Segundo o modelo de sorção e difusão, os permeantes dissolvem no material da membrana e então difundem através desta, desorvendo no lado de menor pressão parcial. Os componentes são separados devido às diferenças de solubilidade e de mobilidade dos permeantes no material que constitui a membrana (BAKER e WIJMANS,1995). Na Figura 2.3 tem-se a representação do transporte através de membranas densas.

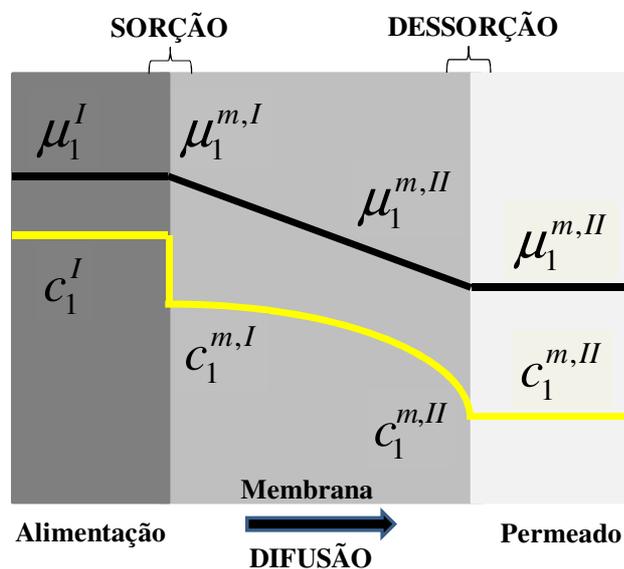


Figura 2.3. Representação do transporte através de membranas densas. Onde  $c_1$  – Concentração do soluto de interesse,  $\mu_1$  – Potencial químico do soluto de interesse;  $I$  – Lado da alimentação;  $II$  – Lado do Permeado;  $m$  – Membrana.

A descrição matemática do transporte pode ser realizada correlacionando o potencial químico de um determinado componente  $i$  com o seu fluxo,  $J_i$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pela seguinte equação:

$$J_i = -D_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.1)$$

onde  $d\mu_i/dx$  é o gradiente de potencial químico do componente  $i$  e  $D_i$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão. Para definir um modelo de permeação, é necessário adotar algumas considerações. Como primeira consideração, admite-se equilíbrio entre as interfaces da membrana e a fase gasosa, tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado. A segunda consideração é que a pressão aplicada em uma membrana densa é constante ao longo de toda a sua espessura, sendo o gradiente de potencial químico através da membrana função somente do gradiente de concentração.

De acordo com a primeira consideração, o potencial químico da espécie na fase gás e na fase membrana podem ser igualados:

$$\mu_{i_0} = \mu_{i_0(m)} \quad (2.2)$$

Quando a força-motriz é restrita aos gradientes de pressão e concentração, o potencial químico é descrito como:

$$d\mu_i = RT d \ln \gamma_i c_i + v_i dp \quad (2.3)$$

onde  $c_i$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) é concentração molar do componente  $i$ ,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade que relaciona a concentração com a atividade,  $p$  (cmHg) é a pressão,  $T$  (K) a temperatura e  $v_i$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) é o volume molar do componente  $i$ . Para gases compressíveis, o volume molar é função da pressão e, portanto, usando a lei dos gases ideais e integrando a Equação (2.3), tem-se:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i c_i) + RT \ln \frac{P}{P_i^o} \quad (2.4)$$

onde  $\mu_i^o$  é o potencial químico padrão na pressão de referência  $P_i^o$ , usualmente a pressão de saturação do componente,  $P_{isat}$ . Substituindo a Equação (2.4) em (2.3) e rearranjando, tem-se:

$$c_{i_o(m)} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{i_o(m)}} \cdot \frac{p_o}{p_{i_{sat}}} \cdot c_{i_o} \exp\left(\frac{-v_i(p_o - p_{i_{sat}})}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Normalmente, o termo dentro da exponencial da equação acima é muito pequeno, mesmo para altas pressões  $p_o$ , e a equação se resume a:

$$c_{i_o(m)} = \frac{\gamma_i c_{i_o}}{\gamma_{i_o(m)}} \cdot \frac{p_o}{p_{i_{sat}}} \quad (2.6)$$

onde  $c_{i_o} \cdot p_o$  é a pressão parcial de  $i$  na alimentação,  $p_{i_o}$ . O termo  $\gamma_{i_o} / (\gamma_{i_o(m)} \cdot p_{i_{sat}})$  é definido como o coeficiente de sorção,  $S_i$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ). Assim, a concentração do componente  $i$  na interface alimentação/membrana pode ser escrita como:

$$c_{i_o(m)} = S_i \cdot p_{i_o} \quad (2.7)$$

Da mesma forma, para a concentração do componente  $i$  na interface membrana/permeado. Considerando regime estabelecido e substituindo a expressão do potencial químico apenas em função da concentração na equação (2.1), obtém-se a expressão correspondente à primeira lei de Fick, na qual o fluxo através da membrana do componente em questão em função da diferença de concentração entre os lados da alimentação e do permeado, é descrito por:

$$J = \frac{D_i (c_{i_o(m)} - c_{i_i(m)})}{l} \quad (2.8)$$

onde  $l$  (cm) é a espessura da membrana. Com isso, a expressão da primeira lei de Fick pode ser rearranjada, logo:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{i_o} - p_{i_i})}{l} \quad (2.9)$$

sendo o produto  $D_i S_i$  definido como permeabilidade,  $P_i$ , do componente  $i$  na membrana, resultando na expressão:

$$J_i = \frac{P_i (p_{i_o} - p_{i_i})}{l} \quad (2.10)$$

Esta equação é muito empregada para descrever a permeação de gases em membranas. No entanto, se restringe a sistemas que se comportam de acordo com as

considerações descritas anteriormente: primeiro, o transporte é ocasionado principalmente pelo gradiente de concentração na membrana; e segundo, a dissolução de um componente dentro da membrana é proporcional à sua atividade no gás adjacente.

Em polímeros vítreos, nos quais a etapa de difusão é a limitante, a permeabilidade é reduzida drasticamente com o aumento da massa molar do penetrante. Por outro lado, em polímeros elastoméricos, os dois efeitos são mais balanceados. Nestes,  $p_{isat}$  pode ser o termo dominante e a permeabilidade aumenta com a massa molar até um determinado valor limite (BAKER e WIJMANS, 1995).

Como evidenciado na Equação (2.10), a permeabilidade pode ser determinada a partir do fluxo de permeado através da membrana (quantidade do permeante  $i$  por unidade de tempo e de área), sendo conhecidos os valores da espessura  $l$  da membrana e da diferença de pressão parcial através da mesma. As unidades mais comumente usadas para expressar a permeabilidade de gases em polímeros são o Barrer, sendo que 1 Barrer equivale a  $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}/(\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg})$ , ou GPU (*Gas Permeation Unit*), usado para membranas porosas e compostas, que representa a permeabilidade do gás dividido pela espessura da membrana ( $P/l$ ), temos que 1 GPU equivale  $10^6 \text{ cm}^3(\text{CNTP})/(\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg})$ .

A eficiência de separação de uma membrana é usualmente descrita em termos de um fator de separação,  $\alpha_{AB}$ , também chamado de seletividade, que é definido para um sistema binário como:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (2.11)$$

onde  $y_i$  é concentração do componente  $i$  no lado permeado, e  $x_i$  é a concentração do componente  $i$  na alimentação.

Considerando a pressão do lado do permeado muito menor que a pressão da alimentação e a ocorrência de baixa interação entre os gases da mistura, o fator de separação é simplificado para uma seletividade ideal,  $\alpha_{AB}^*$  que é definida como a razão entre os coeficientes de permeabilidade dos componentes puros.

$$\alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.12)$$

Conforme definida anteriormente, a permeabilidade é o produto dos coeficientes de sorção e de difusão. A solubilidade e a difusividade em um material polimérico são funções de muitas variáveis, principalmente da natureza química do polímero e do permeante (KOROS e MOADDEB, 1996).

Entre os fatores que afetam a difusividade, os principais são: natureza do polímero e do gás (mobilidade segmental das cadeias, atração entre as cadeias e o tamanho do permeante), concentração do gás, volume livre disponível na matriz polimérica e temperatura. Por outro lado, o coeficiente de solubilidade depende principalmente da condensabilidade do gás no polímero e das interações polímero-permeante (STERN, 1994). Assim, os fatores que podem afetar a permeabilidade de gases nas membranas são temperatura, pressão, estrutura química da matriz polimérica e cristalinidade.

Um melhor entendimento sobre os fenômenos que ocorrem durante a permeação de gases pode ser obtido analisando separadamente os efeitos de sorção e difusão, considerando a morfologia e os estados de transição do polímero.

### 2.2.3.1 Sorção

A solubilidade de um gás em determinado polímero depende da proximidade de sua temperatura crítica em relação à temperatura de operação, assim como da mobilidade das cadeias poliméricas. Um aumento de temperatura provoca efeitos antagônicos: ocorre um aumento na mobilidade segmental das cadeias poliméricas facilitando a solubilização, enquanto o gás torna-se menos condensável (HABERT *et al*, 2006).

No caso de polímeros elastoméricos ou quando a concentração de gás no polímero é muito pequena, apresentando elevada mobilidade segmental, a sorção pode ser descrita em termos da Lei de Henry, sendo a concentração do gás no polímero,  $C$ , proporcional à pressão aplicada  $p$ , conforme:

$$C = K_D \cdot p \quad (2.13)$$

onde  $K_D$  é constante de Henry ou o coeficiente de sorção. Neste caso, a isoterma de sorção tem o comportamento ilustrado pela Figura 2.4A.

No entanto, quando ocorrem fortes interações entre o polímero e o permeante, como é o caso de vapores orgânicos e gases a altas pressões, o comportamento da concentração do permeante apresenta um grande desvio da Lei de Henry, sendo observado pela Figura 2.4B (BAKER, 2004).

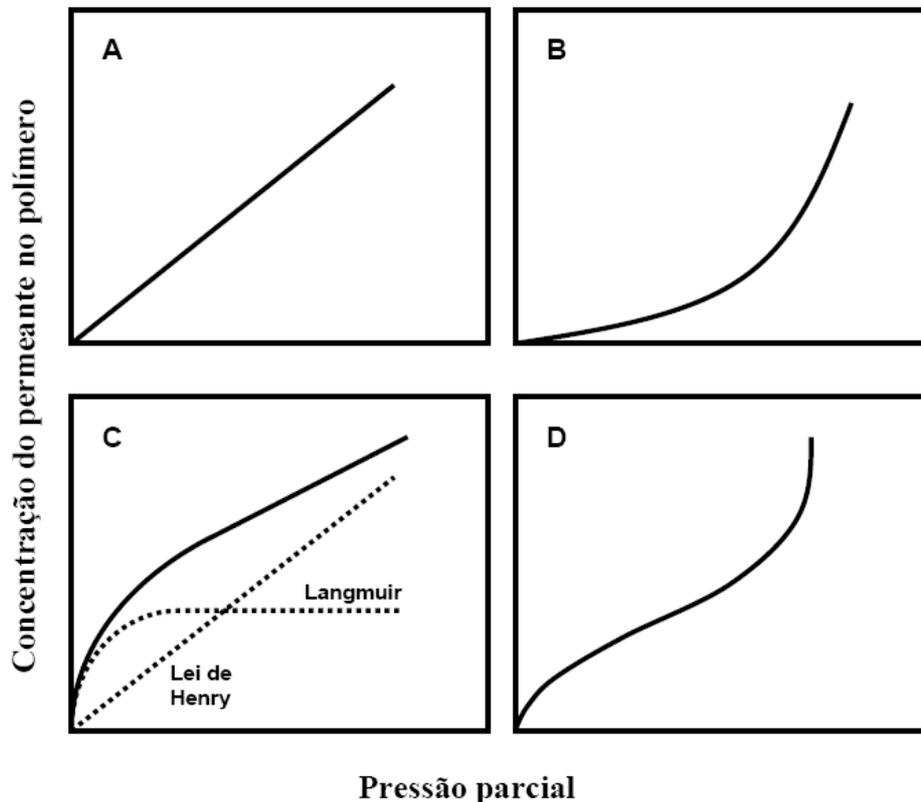


Figura 2.4. Isotermas de sorção em polímeros. Adaptado de ROGERS *et al.* (1965).

No caso de polímeros vítreos, diferentes modelos têm sido propostos para correlacionar a pressão parcial do gás com sua concentração no polímero (POLLO, 2008). Dentre estes, o modelo de dupla-sorção tem sido o mais utilizado. Neste caso, como ilustrado na Figura 2.4C, a isoterma de sorção apresenta uma curvatura a baixas pressões tornando-se linear a pressões mais elevadas. O modelo de dupla-sorção pressupõe que a sorção do gás em um polímero ocorre em duas regiões distintas. Na primeira região, o gás na concentração  $C_D$  dissolve no polímero, utilizando o espaço entre as cadeias poliméricas, denominado de volume livre acessível do polímero, sendo

descrita pela lei de Henry, expressa pela Equação (2.13). Na segunda região, o gás dissolve, com concentração  $C_H$ , em microcavidades fixas na estrutura polimérica que se comportam como sítios de adsorção, sendo descrita pela isoterma de Langmuir. Logo, a concentração total do gás dissolvido em um polímero vítreo é a soma das duas regiões, dada pela seguinte equação:

$$C = C_D + C_H \quad (2.14)$$

Portanto, para o modelo de dupla-sorção, a concentração da espécie na membrana pode ser descrita como:

$$C = K_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (2.15)$$

onde  $C'_H$  é a concentração de saturação das microcavidades, e  $b$  é uma constante de afinidade.

A isoterma da Figura 2.4D representa uma combinação da isoterma C em baixas pressões, e B em pressões mais altas. O ponto de inflexão delimita a transição de estado vítreo e elastomérico.

### 2.2.3.2 Difusão

Quando um penetrante difunde em uma matriz polimérica, as moléculas do polímero devem encontrar uma nova distribuição consistente com a concentração do penetrante. Esta alteração leva a uma condição de equilíbrio que, dependendo do estado (elastomérico ou vítreo) em que se encontra o polímero, pode ser instantâneo ou não (HABERT *et al.*, 2006).

Diversos modelos têm sido propostos para descrever o processo de difusão em materiais poliméricos. De forma mais ampla, estes modelos podem ser divididos como moleculares ou baseados no volume livre.

Os modelos moleculares consideram as forças de interação atuando entre o penetrante e o polímero, assim como a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Dentre estes modelos, encontra-se o proposto por Meares em 1954, que considera que a difusão depende da energia de ativação necessária para vencer as forças coesivas e

separar os segmentos de cadeia resultando em um volume cilíndrico, permitindo que as moléculas penetrantes se desloquem (HABERT *et al.*, 2006).

Os modelos de volume livre são baseados na teoria de Cohen-Turnbull (1959), que considera que flutuações aleatórias resultam em uma densidade local, criando espaços suficientes para permitir o deslocamento do penetrante.

### 2.3 SEPARAÇÃO O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> POR MEMBRANAS

A separação de misturas gasosas é uma das principais operações na indústria química e petroquímica, na qual a separação de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> apresenta uma das principais aplicações. O oxigênio enriquecido é usado em muitas indústrias de processos que não requerem oxigênio puro, por exemplo na combustão do gás natural, gasificação e liquefação do carvão, como também na produção de peróxidos, tratamento de efluentes, na soldagem e na produção de vidro. Os métodos padrões são a destilação criogênica e o PSA (TOSHIMA, 1992), sendo técnicas com alto gasto energético. Logo, a substituição destes processos convencionais por processos alternativos com menores custos tem sido perseguida. Como uma alternativa apropriada, pode-se citar a separação de gás através de membranas para a produção do oxigênio enriquecido do ar. Este processo tem sido estudado há mais de 30 anos, baseado na permeabilidade seletiva do oxigênio em membranas de materiais poliméricos e, posteriormente, em membranas contendo um agente transportador de oxigênio (FIGOLI *et al.*, 2001).

Os sistemas para separação do ar empregando membranas apareceram na década de 80. *Asahi Glass Company* produziu um sistema com membranas para aumentar a concentração do oxigênio do ar para 40%. As membranas eram baseadas em um polímero fluorado e foram montadas em módulos do tipo placa e quadro. O ar era fornecido à pressão atmosférica e o permeado enriquecido com oxigênio era recuperado através de vácuo. *Signal's UOP Fluid System Division* apresentou um sistema similar para enriquecimento de oxigênio, utilizando membrana em módulos espirais denominada Spiragas<sup>®</sup>, consistindo de uma camada ultrafina de silicone sobre um suporte de polisulfona porosa. *Dow Chemical Company* iniciou a venda de um sistema de separação do ar denominado Generon<sup>®</sup>, para produzir uma corrente com 95% de N<sub>2</sub>,

empregando membranas de fibra oca baseadas em uma poliolefina. A *Monsanto* desenvolveu uma membrana baseada em polifenileno, para aplicações na separação tanto do ar atmosférico, quanto de hidrogênio e dióxido de carbono (PORTER, 1989).

Visando o aumento da eficiência de separação de O<sub>2</sub>, diferentes abordagens têm sido investigadas. A adsorção de oxigênio em membranas de fibra de carbono compostas é uma linha de pesquisa investigada por BURCHELL *et al.* (2005). Membranas supercondutoras foram investigadas por GORDON e CUSSLER (1999). Outra abordagem são as membranas poliméricas com compostos magnetizados, nas quais a separação ocorre na presença de um campo magnético (CAI *et al.*, 2006; STRZELEWICZ, 2007). Outra linha de pesquisa que está sendo muito estudada é a utilização de membranas cerâmicas tipo Perovskita (SCHIESTEL *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2008), sendo que a grande desvantagem destas membranas é o gasto energético, pois o processo de purificação de O<sub>2</sub> ocorre a altas temperaturas (acima de 800°C).

Uma das principais linhas de pesquisa para a separação de O<sub>2</sub> do ar atmosférico é a utilização de membranas com agentes transportadores, sendo a linha de pesquisa de maior interesse para o presente trabalho, promovendo a facilitação do transporte de O<sub>2</sub> através da membrana polimérica, por uma reação de complexação reversível da molécula de O<sub>2</sub> com o agente complexante (MATSON e LONSDALE, 1987; NISHIDE *et al.*, 1986, 1987 e 1988; TSUCHIDA *et al.*, 1987; SUZUKI *et al.*, 1994; YANG e HUANG, 2000b; SHENTU, B., NISHIDE, H., 2003; PREETHI, N., SHINOHARA, H., NISHIDE, H., 2006; KURAOKA, K., *et al.*, 2006).

Os autores MATSON e LONSDALE (1987) fizeram uma estimativa econômica dos custos de produção de O<sub>2</sub> pelos três métodos citados (criogênicos, PSA, PSM). De acordo com seus resultados concluíram que, utilizando-se uma membrana com seletividade de 20 e permeabilidade 300 Barrer, é possível obter oxigênio com 85% de pureza de modo competitivo. Estimativas semelhantes realizadas por FIGOLI *et al.* (2001), as quais incluem, também, como variáveis importantes o modo de operação, processada em um estágio com pressão menor que 10 bar, e a temperatura de operação, variada entre 0 a 40°C. Estes autores concluíram que, para assegurar a estabilidade operacional, a membrana deveria durar mais do que 1 ano.

BAKER (2002) ressaltou, em sua revisão sobre as tendências da tecnologia de membranas aplicadas à separação de gases, que a separação de oxigênio do ar é uma

tarefa difícil, devido, principalmente, ao fato de que ele representa apenas 21% da mistura gasosa. Ou seja, sempre há permeação de nitrogênio, devido a sua maior concentração na alimentação.

A Figura 2.5 apresenta o diagrama de Robeson (BAKER, 2004) para a separação  $O_2/N_2$ , onde se pode verificar um limite na relação entre a permeabilidade e a seletividade do oxigênio em vários materiais poliméricos vítreos e elastoméricos. Pode-se observar que os polímeros elastoméricos promovem maiores permeabilidades, devido ao maior volume livre entre as cadeias poliméricas, enquanto que os polímeros vítreos promovem maiores valores de seletividade, devido ao fato de as cadeias do polímero serem mais rígidas, diminuindo, assim, o volume livre para a difusão da molécula penetrante e, conseqüentemente, menores valores de permeabilidade são obtidos. No diagrama, o limite superior corresponde aos materiais mais permeáveis e seletivos, sendo possível observar que as membranas de transporte facilitado superam este limite, como verificado por vários estudos realizados neste tipo de tecnologia (BAKER, 2002).

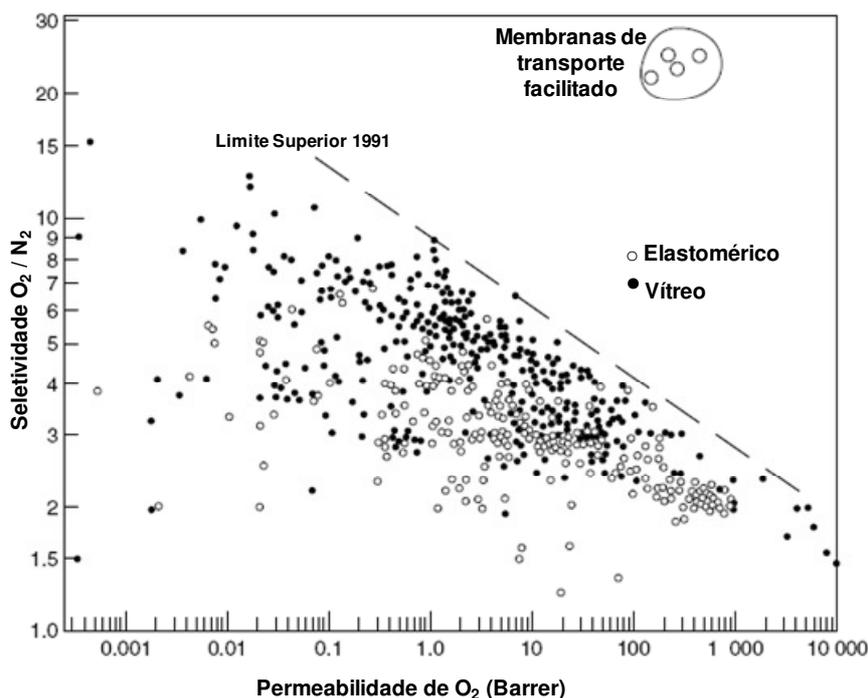


Figura 2.5. Diagrama de Robeson para a separação  $O_2/N_2$  e as propriedades de algumas membranas de transporte facilitado (BAKER, 2002).

FERRAZ (2003) através da Tabela 2.2, resumiu os valores de permeabilidade e seletividades de alguns polímeros na permeação de oxigênio e nitrogênio. Observa-se que os polímeros elastoméricos como, por exemplo, o poli(dimetil siloxano), têm altos

valores de permeabilidade para os gases oxigênio e nitrogênio, mas o material não proporciona uma alta seletividade, enquanto um polímero vítreo, como o policarbonato, tem baixa permeabilidade nos gases em questão, mas valor de seletividade mais significativo do que nos polímeros elastoméricos.

Tabela 2.2. Dados de permeabilidade e seletividade de polímeros de interesse para separação de gases, adaptado de FERRAZ (2003).

<i>Polímero</i>	<i>Permeabilidade</i>		<i>Seletividade</i> $\alpha (PO_2/PN_2)$
	<i>PO<sub>2</sub> (Barrer)</i>	<i>PN<sub>2</sub> (Barrer)</i>	
Poli(trimetilsilil propeno) <sup>a</sup>	9710	6890	1,4
Poli(4-metil-1-pentino) <sup>a</sup>	2700	1330	2,0
Borracha de Silicone <sup>c</sup>	620	280	2,2
Poli(dimetil siloxano) <sup>b</sup>	600	280	2,2
TMPA-6FDA Polimida <sup>a*</sup>	122	35,6	3,4
Poli(trimetilsilano de vinila) <sup>b</sup>	36	8,0	4,5
Poli (4-metil-1-pentino) <sup>a</sup>	27	6,7	4,0
Poli(isopreno) <sup>b</sup>	23,7	8,7	2,7
Polibutadieno <sup>c</sup>	19,5	6,5	3,0
Poli(óxido 2,6-dimetil-1,4-fenileno) <sup>a</sup>	14,6	3,5	4,2
Poliestireno <sup>b</sup>	7,5	2,5	2,9
Polietileno <sup>b</sup>	6,6	2,1	2,9
Poli(tetrafluoretileno) <sup>c</sup>	4,2	1,4	3,0
Poli(imida) <sup>b</sup>	2,5	0,49	5,1
Polipropileno <sup>b</sup>	1,6	0,30	5,4
Policarbonato <sup>b</sup>	1,4	0,30	4,7
Tetrabromo BIS A policarbonato <sup>a</sup>	1,36	0,182	7,5
Borracha butílica <sup>b</sup>	1,3	0,30	4,3
Polisulfona <sup>a</sup>	1,2	0,20	6,0
Poli(metacrilato de etila) <sup>c</sup>	1,2	0,22	5,2
Triacetato de celulose <sup>b</sup>	1,2	0,2	5,9
Poli(triazol) <sup>b</sup>	1,1	0,13	8,4
Acetato de celulose <sup>b</sup>	0,7	0,25	3,0
Poli(fluoreto de vinilideno) <sup>b</sup>	0,24	0,055	4,4
Poliamida, nylon-6 <sup>b</sup>	0,093	0,025	2,8
Poli(álcool vinílico) <sup>b</sup>	0,0008	0,00027	3,2
Poliamida, Kapton <sup>b</sup>	0,001	0,00012	8,0

Índice: a- ROBESON (1999); b-HABERT et al. (1997); c- JOHNSON et al. (1987).

Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}/(\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg})$ .

\*TMPA = 2,3,5,6- diamina tretametil-fenileno; 6FDA = 5,5-(1,1,1-trifluorometil-etilidieno) bis-1,3 isobenzofuranodiona.

Devido a esta oposição de valores entre permeabilidade e seletividade dos materiais poliméricos, ROBESON (1999) cita que métodos de modificações na superfície têm sido empregados para aumentar a capacidade de separação de muitos polímeros, enquanto mantém os valores de permeabilidade em valores adequados. Estes métodos incluem tratamento com UV, tratamento com plasma, polimerização com plasma, fluoração e fluoroxidação. Além disso, um vasto estudo relaciona membranas poliméricas para separação de gases envolvendo o mecanismo sorção-difusão. Neste contexto, as membranas de transporte facilitado estão sendo muito estudadas e têm um potencial de aplicação bastante elevado.

Nas membranas de transporte facilitado ocorre a incorporação de agentes complexantes que interagem especificamente com o oxigênio, constituindo uma alternativa promissora no campo de enriquecimento do ar. O efeito facilitador ocorre através de uma reação de complexação com a molécula a ser difundida pela membrana, que gera um mecanismo de difusão ativa e, portanto, promove o aumento concomitante da seletividade e permeabilidade da membrana (FERRAZ, 2003). O transporte facilitado de oxigênio tem sido bastante estudado desde o trabalho original de SCHOLANDER em 1960, a qual utilizou como agente complexante uma solução de hemoproteína, a hemoglobina, sendo um transportador natural de oxigênio no sangue.

Devido às citações acima, as membranas de transporte facilitado constituem uma área de pesquisa onde qualquer avanço significativo pode resultar em enorme impacto comercial. Um aumento no valor da seletividade de 8 para 12, por exemplo, pode representar uma economia de 15% nos custos de produção de O<sub>2</sub> (BAKER, 2002).

Mas, para que o uso das membranas de transporte facilitado de O<sub>2</sub> tenha um avanço significativo, devem-se aperfeiçoar os seguintes parâmetros: a permeabilidade e seletividade do polímero com transportador de oxigênio e a estabilidade do transportador de O<sub>2</sub>, tanto na interação com a matriz polimérica quanto na reação de complexação, sendo um alvo de intensa pesquisa. Haja vista que nenhuma das membranas investigadas mantém-se estável por um período superior a alguns dias (BAKER, 2002).

## 2.4 MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO DE O<sub>2</sub>

### 2.4.1 Definições

As membranas de transporte facilitado exploram a facilitação do transporte de um dos componentes através da membrana pela ação de um agente complexante. Com isso, além do transporte passivo (difusão simples), adiciona-se mais um tipo de transporte, dado pela reação de complexação entre o componente e o agente complexante, descrito pela Equação (2.16). A partir disso, o fluxo total do soluto é a soma do fluxo do complexo transportador/soluto com o fluxo do soluto não complexado (WAY e NOBLE, 1992).



Nesta equação,  $A$  é o soluto de interesse,  $B$  é o agente transportador,  $AB$  é o complexo transportador/soluto e  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes da reação de complexação direta e inversa, respectivamente.

As principais vantagens das membranas de transporte facilitado em relação às membranas convencionais residem em sua seletividade, dada pela especificidade da reação entre o transportador e o soluto, e o fluxo aumentado, especialmente para pressões parciais pequenas da espécie de interesse, que favorecem o mecanismo reativo (FIGOLI *et al.*, 2001).

Os dois tipos de membranas de transporte facilitado mais estudados são as membranas líquidas suportadas (MLS ou ML) e as membranas com transportador fixo (MTF). As membranas líquidas suportadas são preparadas pela impregnação em um suporte microporoso de espessura bem fina com a solução contendo o transportador, sendo que a solução é mantida nos poros por forças capilares. As membranas com transportador fixo são filmes poliméricos contendo grupos funcionais reativos ligados ou dispersos na cadeia polimérica (FERRAZ, 2003).

Embora as membranas líquidas tenham sido mais estudadas para a separação de oxigênio, comparativamente, há um maior número de trabalhos encontrados na literatura relacionados às membranas com transportador fixo. A principal razão disso

deve-se a maior estabilidade dos transportadores imobilizados na matriz polimérica, ainda que as membranas líquidas sejam grandes alternativas, devido as suas boas propriedades de transporte. Na Figura 2.6, mostra-se uma comparação entre ML e MTF com os agentes transportadores sintéticos CoP (Cobalto-porfirina) e CoS ou CoS\* (Cobalto-Base de Schiff), a qual pode-se ver que o desempenho das ML em termos de permeabilidade e seletividade são melhores do que o obtido para MTF. A alta permeabilidade exibida pelas membranas líquidas pode ser atribuída ao fato de que o coeficiente de difusão em líquidos é duas ordens de grandeza maior do que aqueles observados em polímeros (FERRAZ, 2007).

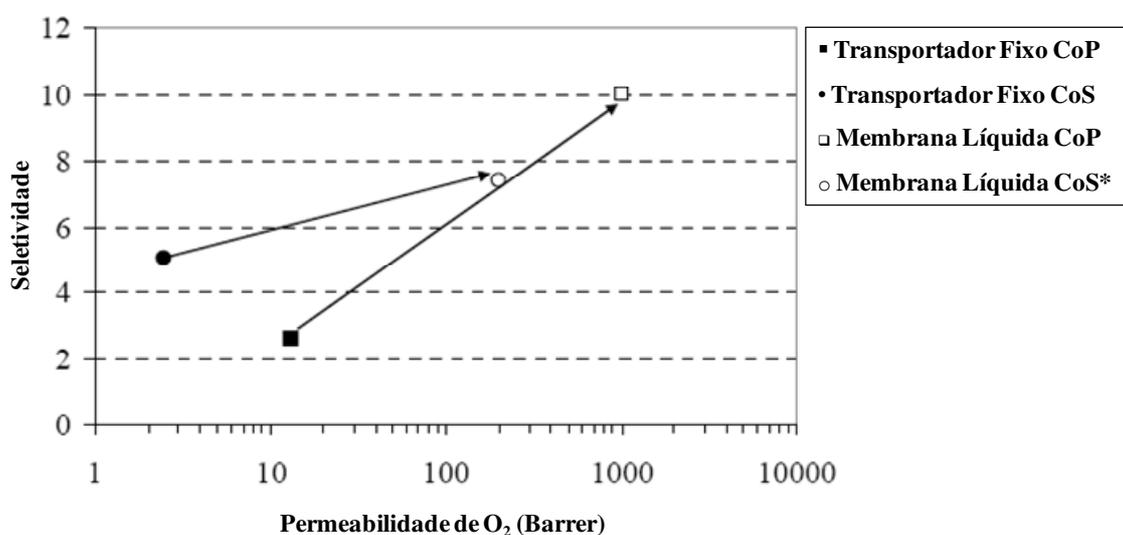


Figura 2.6. Comparação entre ML e MTF contendo sais de cobalto. Dados dos experimentos: ML = CoS\* (JOHNSON et al, 1987), CoP (CHEN et al, 1997. MTF = CoS (CHEN et al., 1997), CoP (SUZUKI et al., 1996). As setas indicam o aumento da seletividade e permeabilidade entre as ML e MTF. Adaptado de FERRAZ (2007).

Nos itens a seguir, serão dados mais detalhes sobre as membranas líquidas suportadas e membranas com transportador fixo.

#### 2.4.2 Membranas Líquidas Suportadas (MLS ou ML)

As membranas líquidas podem ser definidas como um filme líquido separando duas fases líquidas ou gasosas (KEMPERMAN, 1995), sendo suportadas através de membranas microporosas de espessura bem fina e em várias geometrias. A geometria de

fibra oca tem uma vantagem particular porque permite uma maior densidade de empacotamento do que membranas planas em módulos de placa e quadro ou do que módulos de membranas tubulares. Outra vantagem é que as fibras ocas requerem baixos investimento e custo de operação devido a requisitos de redução do equipamento (MAJUNDAR *et al.*, 1988).

A principal vantagem deste tipo de membrana é ter valores de coeficientes de solubilidade e permeabilidade dos compostos em um meio líquido superiores ao meio sólido. Com a adição de agente transportador, aumenta-se mais ainda a permeabilidade da membrana. A membrana líquida é mais atrativa para a separação industrial envolvendo gases ou solutos líquidos. A Figura 2.7 ilustra uma ML, que consiste de um suporte microporoso contendo uma fase líquida impregnada com o agente transportador. O líquido é condicionado dentro dos poros devido às forças capilares, como descrito pela equação de Laplace-Young. Por isso, um cuidado básico na operação é não exceder a pressão capilar que mantém a fase líquida nos poros do suporte (FERRAZ, 2007).

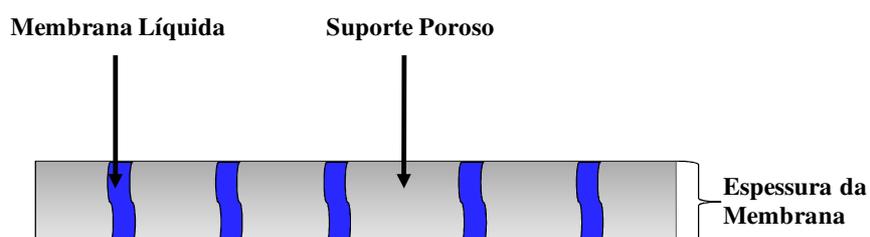


Figura 2.7. Esquema de uma membrana líquida suportada.

#### 2.4.2.1 Mecanismo de Transporte em Membranas Líquidas

A permeação de um componente na membrana líquida pode ser vista pela Figura 2.8 e é dividida nos passos a seguir: 1) solubilização na interface da alimentação, 2) reação de complexação com o transportador, 3) difusão do complexo espécie/transportador através da membrana, 4) reação de descomplexação na interface do permeado e 5) dessorção das espécies. Depois que o ciclo é completado, o agente transportador difunde-se de volta para o lado da interface da alimentação para complexar mais moléculas.

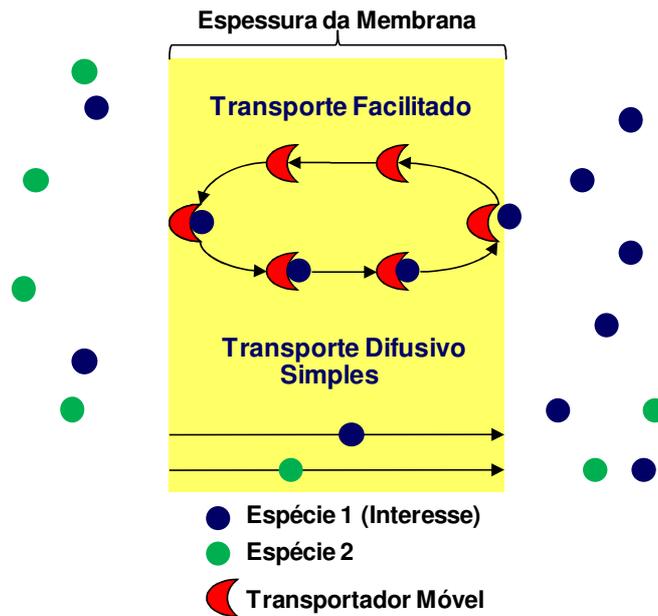


Figura 2.8. Esquema do transporte facilitado em membranas líquidas.

O mecanismo reativo é a razão do fluxo das membranas de transporte facilitado não ser sempre proporcional à diferença de concentração através da membrana. Para concentrações muito elevadas, todas as espécies do transportador estão ligadas às moléculas do soluto e um aumento na concentração deste na alimentação não resultará em um aumento do fluxo através do mecanismo reativo. Nestas condições, conhecidas como saturação do transportador, estão no máximo de sua capacidade de ligação ao soluto. Para forças motrizes menores, o fluxo proveniente do mecanismo de sorção-difusão é pequeno e a maioria da difusão se deve ao complexo transportador-soluto. À medida que a força motriz se reduz ainda mais, o fluxo das moléculas de soluto não complexadas diminui muito mais rapidamente que o fluxo do complexo (WAY e NOBLE, 1992).

A permeabilidade da espécie gasosa  $A$ ,  $P_A$  ( $\text{cm}^3 \cdot (\text{CNTP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), em uma membrana líquida é geralmente bem descrita pelo modelo de dupla-sorção, conforme a Equação (2.17) (CHEN *et al.*, 1997b):

$$P_A = k_H D_A + \frac{C_{B,0} K_A}{1 + K_A p_A} D_{AB} \quad (2.17)$$

onde  $k_H$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ ) é a constante de Henry,  $D_A$  e  $D_{AB}$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) são os coeficientes de difusão da espécie  $A$  livre e do complexo  $AB$  na solução da membrana, respectivamente,  $C_{B,0}$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) a concentração inicial do transportador,  $K_A$  ( $\text{cmHg}^{-1}$ ) a constante de equilíbrio da espécie  $A$  na reação de complexação e  $p_A$  ( $\text{cmHg}$ ) a pressão parcial da espécie  $A$ . Pode-se verificar que o primeiro termo da soma representa a lei de Henry, referente à difusão simples, e o segundo termo representa uma isoterma de Langmuir, a qual se refere ao transporte facilitado dado pela reação de complexação da espécie  $A$  com o agente transportador  $B$ .

Como os valores  $k_H$ ,  $D_A$ ,  $D_{AB}$  e  $K_A$  são constantes para uma dada temperatura e concentração do transportador, a permeabilidade aumenta com a diminuição da pressão parcial de  $A$  (CHEN *et al.*, 1997b), como observado pela Figura 2.8, ou seja para pressões parciais de  $\text{O}_2$  mais baixas, a solubilidade desse gás na fase líquida é aumentada substancialmente pela presença do transportador e, assim, o termo facilitado contribui com uma parcela maior para a permeabilidade total do oxigênio. Logo, para valores suficientemente elevados de pressão parcial de  $\text{O}_2$ , todos os sítios de ligação do transportador estarão ocupados, atingindo-se, assim, uma condição de saturação (FERRAZ, 2003).

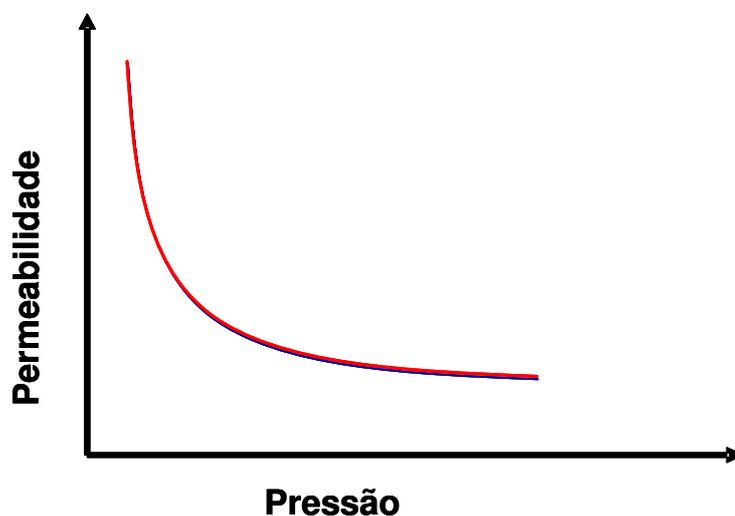


Figura 2.8. Comportamento entre permeabilidade e pressão parcial do soluto em membranas líquidas suportadas (CHEN *et al.*, 1997b).

#### 2.4.2.2 Estabilidade de Membranas Líquidas

A falta de estabilidade mecânica é especialmente crítica para membranas líquidas. Como a solução é mantida no suporte poroso por forças capilares, quando a pressão excede um dado valor crítico, a fase líquida é expulsa dos poros. A evaporação do solvente também afeta o fluxo e a seletividade da membrana, pois ocorre a perda do solvente nos poros da membrana e, com isso, o gás atravessa a membrana para o lado do permeado pelo fluxo convectivo. Além disso, com a perda do solvente pela evaporação, ocorre o aumento da viscosidade da solução, então promovendo a redução da difusividade através da membrana (FERRAZ, 2007).

Para aumentar a estabilidade da membrana vários procedimentos têm sido adotados. Saturação do ar com vapor do solvente, por exemplo, diminui a taxa de evaporação, e aumenta a vida útil da membrana (JOHNSON *et al.*, 1987). No mesmo trabalho, JOHNSON *et al.* (1987) acoplou duas camadas de membrana de teflon microporosa na membrana líquida. Este procedimento criou uma estagnação do solvente na membrana líquida, diminuindo, com isso, sua evaporação.

Outro método para aumentar a estabilidade de membranas líquidas é a gelificação. Isto consiste na formação de um gel dentro do suporte poroso ou uma camada fina densa do lado da alimentação da membrana (NEPLENBROEK, 1989).

Além da baixa estabilidade operacional, outra limitação nessas membranas é a reduzida estabilidade química dos agentes transportadores que, ao longo de repetidos ciclos de complexação, sofrem uma oxidação irreversível, perdendo a capacidade de transportar o oxigênio. No trabalho de FERRAZ (2003), foi usada mioglobina, uma proteína natural, como agente transportador em membranas líquidas. Foi demonstrado que a preparação de proteínas substituídas com cobalto (Co-Mioglobinas) e proteínas recombinantes pode promover o aumento da estabilidade da mioglobina. Juntas, as duas estratégias resultariam em uma mioglobina 20 vezes mais estável do que a mioglobina nativa.

### 2.4.3 Membranas com Transportador Fixo

O desenvolvimento de membranas com transportador fixo foi proposto como uma alternativa da utilização de membranas líquidas, visando aumentar a estabilidade das membranas de transporte facilitado. Membranas sólidas contendo transportadores fixos surgiram no final da década de 80. Estas membranas são formadas pela incorporação de agentes complexantes dentro de um filme polimérico sólido, resultando na “imobilização” destes agentes. O termo eletrólito polimérico é comumente usado para referenciar sistemas empregando sais, onde ânions e cátions são suficientemente móveis na matriz polimérica sem a necessidade de um solvente ou plastificante para promover esta mobilidade (POLLO, 2008).

Em 1989, CUSSLER *et al.* propuseram um mecanismo baseado nos saltos da molécula permeante entre os agentes transportadores fixos no polímero (“*jump mechanism*”). O mecanismo pressupõe que os saltos somente serão efetivos se dois agentes complexantes estiverem próximos o suficiente, possibilitando o salto da molécula de soluto de um sítio para outro até atingir o permeado, conforme se pode observar pela Figura 2.9.

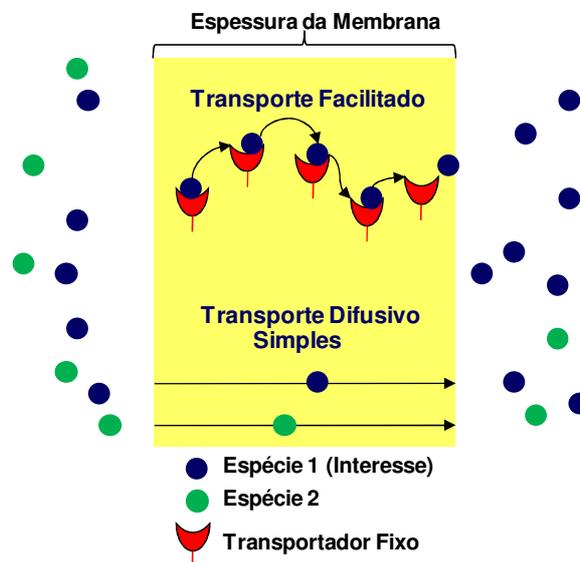


Figura 2.9. Esquema do transporte facilitado em membranas com transportador fixo.

Este mecanismo também pressupõe a existência de um limite de percolação, ou seja, com a diminuição da concentração do agente complexante a distância entre os dois

sítios ativos aumenta, dificultando a ocorrência do transporte facilitado. De acordo com estes autores, o transporte ocorre exclusivamente por saltos de um sítio a outro, não considerando o transporte por difusão. Para que isso ocorra, o polímero teria baixa barreira na rotação da ligação para fornecer a movimentação segmental suficiente para as cadeias. Este requisito é melhorado usando polímeros elastoméricos ou um agente de inchamento. Logo, este resultado requer uma concentração de transportador limite, pois abaixo desta concentração não ocorrerá transporte facilitado na cadeia polimérica (CUSSLER *et al.*, 1989; NOBLE, 1990; 1991; 1992; PINNAU e TOY, 2001).

Contudo, outros dados experimentais indicam a ocorrência de transporte facilitado mesmo em concentrações muito baixas do agente transportador (< 1%), sugerindo que não há a ocorrência deste limite de percolação (BAI *et al.*, 1998; TSUCHIDA *et al.*, 1987).

Até o momento, poucos autores têm proposto modelos que descrevem o transporte através de membranas com transportador fixo. O modelo de dupla-sorção é o mais frequentemente usado, devido a sua simplicidade. No entanto, o modelo de dupla-sorção não fornece uma descrição detalhada do fenômeno envolvido no transporte, e não considera as características da matriz polimérica, nem a difusão do permeante ativado entre dois sítios (FERRAZ, 2007).

## **2.5 TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO**

De modo geral, os transportadores de oxigênio utilizados são compostos organometálicos com a parte orgânica da molécula ligada a metais de transição, mais comumente ferro e cobalto, ligando reversivelmente com o oxigênio (FERRAZ, 2003). Mas outros elementos como irídio e ródio também formam complexos coordenados reversíveis com o oxigênio (KAIM e SCWEDERSKI, 1994). Os transportadores podem ser naturais, também chamados de biotransportadores, tendo como principais exemplos hemoglobina e mioglobina. Além disso, há os transportadores sintéticos que são compostos organometálicos com estruturas moleculares semelhantes aos transportadores naturais. Dentre esses, os mais estudados são classificados em dois

grupos principais, cobalto-porfirinas e cobalto-bases de Schiff, como se pode visualizar na Figura 2.10.

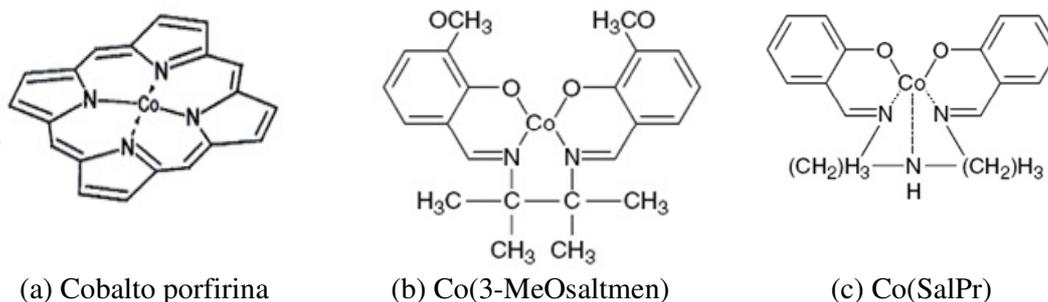


Figura 2.10. Estrutura química dos principais tipos de transportadores sintéticos do oxigênio (BAKER, 2002).

De um modo geral, estes compostos sintéticos imitam as estruturas do grupo hemo. O centro metálico é composto por ferro ou cobalto, sendo complexado por um ligante tetravalente, uma base de Schiff ou uma porfirina. Existem, dois sítios ativos, um acima e outro abaixo do plano da molécula. Para que a ligação de  $O_2$  ocorra, um ligante do tipo base de Lewis deve primeiro ligar-se a um destes sítios (FIGUEIREDO, 2008). Esta base axial pode ser um aditivo na solução de espalhamento da membrana (trietilamina, conforme empregado por DELANEY *et al.*, 1990) ou pode consistir em um dos grupos do copolímero, vinil-imidazol ou piridina, como nos trabalhos de Nishide e colaboradores (NISHIDE *et al.*, 1991a e b, 1998, SHENTU e NISHIDE, 2003). Na Tabela 2.3, temos alguns sistemas com transportadores de oxigênio tradicionais.

Os transportadores de oxigênio em membranas de transporte facilitado devem possuir as seguintes características: ligar-se rápida e reversivelmente ao oxigênio em temperaturas e pressões moderadas, apresentar alta solubilidade no solvente da membrana, ser estável, com resistência à oxidação irreversível (JOHNSON *et al.*, 1987).

Tabela 2.3. Sistemas com transportadores tradicionais de oxigênio, adaptado de FIGOLI (2001)

NOME DO TRANSPORTADOR	SÍMBOLO
Bis(dimetilglioximato) Co(II)/ Cu(II)/ Ni(II)	Co(DMG) <sub>2</sub>
Cobalto dihistidina	Co(ΦH) <sub>2</sub>
Cobalto Base de Schiff	CoSch
Sal de Co(II)	Co <sup>+2</sup>
Dinitrato-bis(sym-dietilenodiamina) Co(II)	Co(s-Et <sub>2</sub> en) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Meso-tetra(α,α,α,α)-pivalamidofenil)porfinato Co(II)	Co(TpivPP)
[N,N'-Disalicilidenoetilenodiamina] Co(II)	CoS
[N,N'-bis(salicilideno)etilenodiamina] Co(II)	CoSalen
[N,N'-bis(salicilidenoimino)di-n-propilamina] Co(II)	Co(SalPr)
[N,N'-bis(3-metóxisalicilideno)etilenodiamina] Co(II)	Co(MeOsalen)
[N,N'-bis(3-metóxisalicilideno)tetrametiletilenodiamina] Co(II)	Co(3-MeOsaltmen)
N,N'-etileno-bis(3-metil-7-fenilsalicilidendiminato) Co(II)	Co3
Peróxo-bis[N,N'-etileno-bis(salicilideneiminato) Co(II)	Cosalen
α,α',α'',α'''-Meso-tetrakis(o-aminofenil) porfirina	CoMP
α,α',α'',α'''-Meso-tetrakis(o-pivalamidofenil) porfinato Co(II), 1-metilimidazole ou laurilimidazole	(CoPI <sub>m</sub> )
α,α',α'',α'''-Meso-tetrakis(o-pivalamidofenil) porfirina de Fe(II)	(Fe <sup>+3</sup> P)
N,N'-etileno-bis(5-nitro-salicilideno-iminato) Co(II)	Co(5-NO <sub>2</sub> -saltmen)
Cobalto porfirina	CoP
Hemoglobina	Hb
Mioglobina	Mb
Hemeritrina	Her
Hemocianina	Hci

Para que ocorra ligação reversível entre o oxigênio e o transportador, é necessário que o íon metálico possa existir em mais de um estado de oxidação. O equilíbrio da reação de complexação entre o transportador e o soluto deve obedecer a

um balanço delicado. A taxa de complexação deve ser suficientemente rápida para se obter grandes quantidades do complexo e, portanto, um efeito de facilitação elevado. Por outro lado, a taxa inversa deve ser grande o suficiente para que o soluto seja recuperado no permeado e o transportador se regenere, sem grande consumo energético. Conforme apresentado na Figura 2.11, a faixa adequada para as energias de ligação é de 10 a 50 kJ/mol. Energias inferiores a 10 kJ/mol são semelhantes as interações do tipo van der Waals, enquanto as maiores que 50 kJ/mol são difíceis de reverter. Apenas para interações do tipo ácido-base de Lewis e ligações covalentes coordenadas os fatores eletrônicos são suficientes para produzir a facilitação (NOBLE *et al.*,1989).

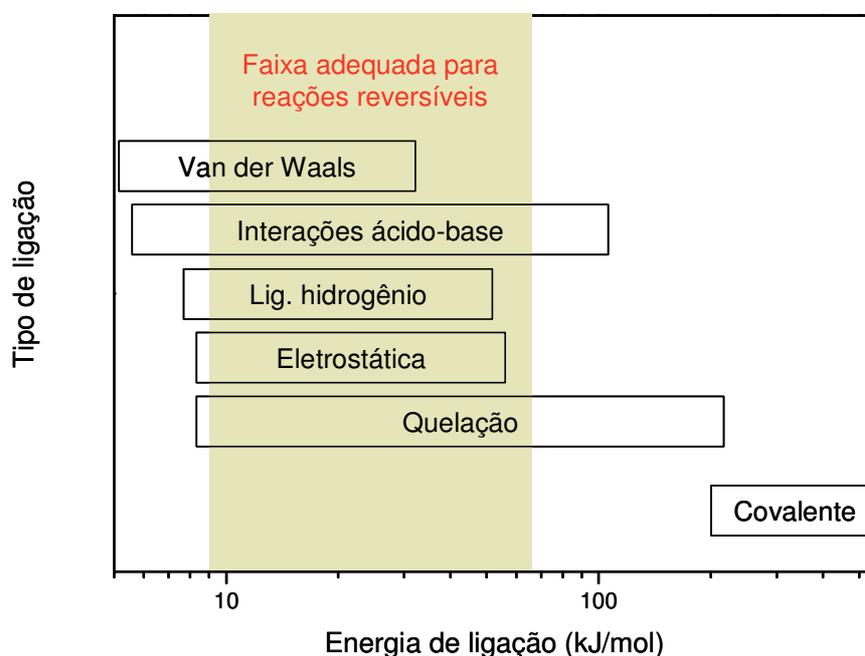


Figura 2.11. Tipos de ligações e energias mais adequadas para reações de complexação empregadas em processos de separação (NOBLE *et al.*, 1989).

Algumas variáveis no transporte facilitado de O<sub>2</sub> pelo transportador, sendo os principais deles apresentados a seguir:

- *Efeito do solvente*: é desejável que o solvente usado na produção das membranas líquidas possua boa seletividade pelo O<sub>2</sub>, mesmo na ausência do transportador. De modo geral, o uso de solvente com alta polaridade também é mais indicado, uma vez que solventes com baixa polaridade podem favorecer a formação de

complexos que favorecem a ligação irreversível da molécula de O<sub>2</sub> com o transportador (KAIM e SCWEDRSKI, 1994). Além disso, baixa volatilidade, reduzida viscosidade, boa molhabilidade e compatibilidade química com o suporte são características desejáveis (BAKER *et al.*, 1987).

- *Efeito da concentração do transportador*: o aumento da concentração do transportador resulta, inicialmente, em um incremento na permeabilidade devido à maior quantidade de transportador disponível. Mas também pode afetar de forma negativa a permeabilidade como no caso de membranas líquidas, já que o aumento da concentração do transportador favorece o aumento da viscosidade da solução com conseqüente diminuição da difusividade do oxigênio. Para membranas com transportador fixo, concentrações elevadas provocam alteração na temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do polímero, resultando em redução na sua permeabilidade (SUZUKI *et al.*, 1994, CHEN e LAI, 1996).
- *Efeito da temperatura*: nas membranas de transporte facilitado, a temperatura afeta a permeabilidade do O<sub>2</sub>, pois a constante de equilíbrio da reação de complexação obedece à equação de Arrhenius, dada pela Equação (2.18):

$$\ln K_{O_2} = \ln A - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.18)$$

onde A é uma constante e ΔH é a entalpia de formação do complexo. Em relação à seletividade, no entanto, esta tende a diminuir com o aumento da temperatura visto que o transporte passivo de N<sub>2</sub> é favorecido (SUZUKI *et al.*, 1995).

- *Efeito da pressão*: o efeito da pressão através da membrana é previsto pelo modelo de dupla-sorção e pode ser visualizado pela Figura 2.8. Com o aumento da pressão no lado da alimentação, prevalece o termo de Henry, relacionado ao transporte passivo, diminuindo a influência do transporte facilitado (TSUCHIDA *et al.*, 1987).
- *Efeito da base axial*: a presença da base axial é essencial à reação de complexação, já que afeta diretamente a ligação de O<sub>2</sub>. Algumas das bases de Lewis normalmente empregadas são 1-metilimidazola, 2-metilimidazola, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1-metilpirrolidona (NMP), piridina (Pi) e

cianopiridina (CP). Desta forma, espera-se que diferentes bases tenham efeitos diversos na afinidade pelo O<sub>2</sub> (PARK *et al.*, 1998).

Além dos biotransportadores e transportadores sintéticos, uma nova possibilidade de agente transportador de oxigênio são as nanopartículas de cobalto e ferro que, atualmente, estão em fase inicial de pesquisa no Laboratório de Processos de Separação por Membranas (PAM). Até o momento não foram encontradas referências na literatura sobre a utilização de nanopartículas para a aplicação em separação de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Nanopartículas de cobalto e ferro podem apresentar habilidades de transporte de oxigênio, uma vez que a escala nanométrica confere propriedades eletrônicas e magnéticas bem diferenciadas em relação aos metais ou íons metálicos. A superfície destas nanopartículas é ativa e pode interagir com a dupla ligação presente na molécula de oxigênio, o que caracterizaria um agente transportador. As nanopartículas quando estabilizadas em um meio polimérico costumam ser muito estáveis, característica que é bastante desejada em agentes transportadores.

### **2.5.1 Biotransportadores**

A seguir serão descritas as principais características dos biotransportadores de oxigênio utilizados neste trabalho, que são as hemoproteínas – mioglobina e hemoglobina.

#### *2.5.1.1 Mioglobina*

A mioglobina (Mb) esta presente em maiores concentrações nos tecidos esquelético e cardíaco, pois requer grandes quantidades de O<sub>2</sub> para satisfazer a demanda energética das contrações. Esta proteína é formada por uma única cadeia protéica e possui um único grupo prostético hemo, sendo capaz de se ligar reversivelmente ao oxigênio molecular e facilitar o transporte do mesmo (FARIAS *et al.*, 2005). A mioglobina é uma proteína monomérica com massa molar em torno de 18 KDa e sua cadeia polipeptídica é constituída por 153 resíduos que se organizam em oito sequências de  $\alpha$ -hélices, denominadas de A e H e arranjadas de modo a formar uma proteína globular com dimensões de aproximadamente 44 x 44 x 25 Å, e foi a primeira proteína

a ter sua estrutura desvendada através da difração de Raios-X (STRYER, 1999). Sua estrutura pode ser observada através da Figura 2.12.

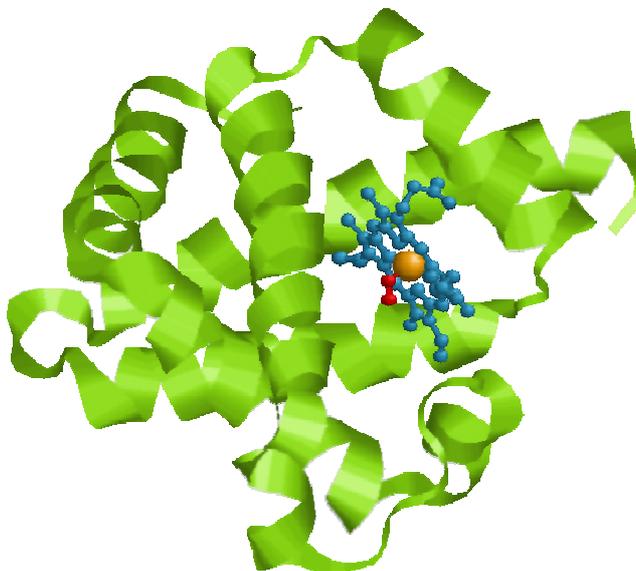


Figura 2.12. Representação da estrutura da mioglobina e em destaque o grupo hemo, onde ocorre a ligação do O<sub>2</sub>. Fonte: [www.rasmol.org](http://www.rasmol.org).

O grupo prostético hemo, apresentado na Figura 2.13, consiste de uma parte orgânica, a protoporfirina, e do íon de ferro, na forma de Fe(II) (MURRAY *et al.*, 1996). No interior da proteína se forma uma cavidade hidrofóbica constituída pelo íon ferro coordenado a quatro nitrogênios de anéis pirrólicos dispostos em um único plano. A quinta posição de coordenação é ocupada pela ligação com o anel imidazol da His 93, responsável pela estabilização do grupo hemo e pelo deslocamento do átomo de ferro de 0,3 Å do plano da molécula. A sexta posição de ligação, vazia no caso da desoximioglobina, funciona como sítio de ligação da molécula de oxigênio, bem como de outros ligantes, como CO e NO (STRYER, 1999).

Embora não esteja ligada diretamente ao oxigênio, a presença de uma histidina localizada acima do plano de ligação do hemo (denominada histidina distal – HisE7 ou His 64), tanto na hemoglobina quanto na mioglobina, é de suma importância no processo de oxigenação, haja vista que consiste em oferecer impedimento espacial do sítio ativo, garantindo a reversibilidade da reação, através da formação de uma ligação de hidrogênio com o O<sub>2</sub>. O íon Fe(II) do grupo hemo isolado, quando exposto ao oxigênio, é oxidado de maneira irreversível a Fe(III), uma forma inativa de transporte

de  $O_2$ , chamada de metamioglobina. A porção protéica da mioglobina impede esta oxidação e torna possível a ligação reversível com o oxigênio. Quando  $O_2$  está ligado reversivelmente com a mioglobina, esta é chamada de oximioglobina. A oxigenação altera o estado eletrônico do complexo Fe-hemo, conforme indicado pela mudança de coloração púrpura para vermelho (VOET *et al.*, 2000).

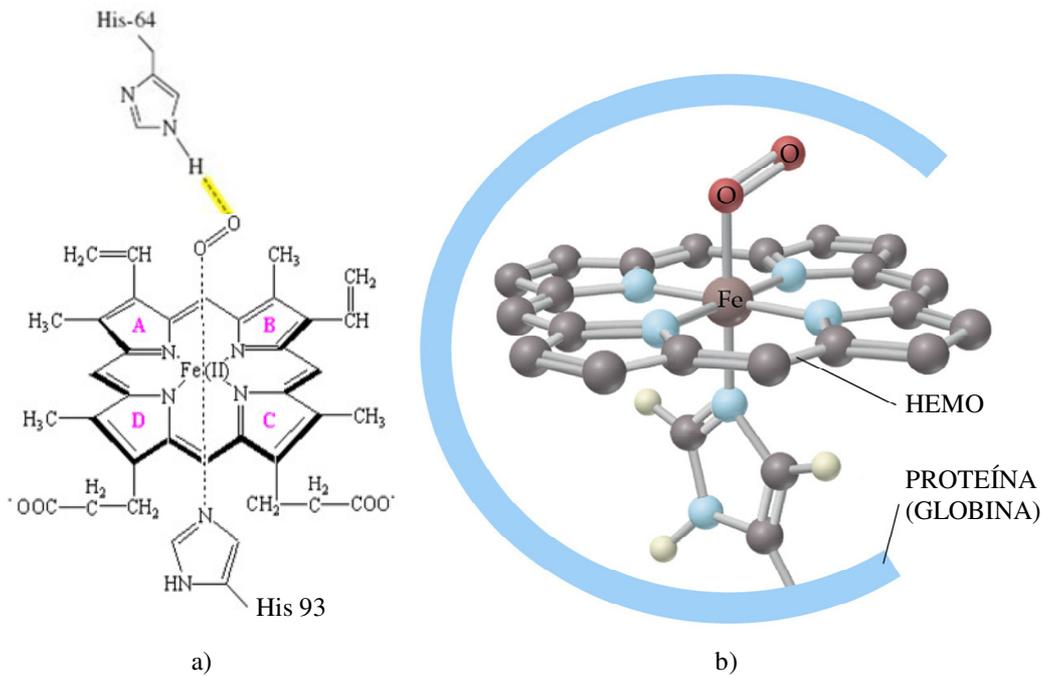


Figura 2.13. a) Representação planar do grupo prostético hemo, onde A, B, C e D são os anéis pirrólicos. b) Representação tridimensional do grupo prostético hemo na proteína reduzida a  $Fe^{+2}$ . Fonte: [www.rasmol.org](http://www.rasmol.org)

A oxigenação da mioglobina pode ser descrita pelo seguinte equilíbrio da Equação (2.19):



A constante de equilíbrio da reação é dada por:

$$K = \frac{[MbO_2]}{[Mb][O_2]} \quad (2.20)$$

Sendo  $y$  a fração das moléculas de mioglobina ligadas ao  $O_2$  e  $pO_2$  a pressão parcial de equilíbrio, temos que:

$$K = \frac{y}{(1-y)pO_2} \quad (2.21)$$

Portanto,

$$y = \frac{KpO_2}{1 + KpO_2} \quad (2.22)$$

A equação (2.22) representa uma curva hiperbólica, ilustrada na Figura 2.18.

A estabilidade do complexo MbFe(II)- $O_2$  surge, em parte, da interação favorável dos orbitais preenchidos ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ) do Fe(II) com os orbitais  $p^*$  do  $O_2$  e da sobreposição dos orbitais  $s$  preenchidos do  $O_2$  com o orbital vazio  $d_z^2$  do Fe(II). Esta interação favorece a orientação angular do  $O_2$ , pois esta geometria maximiza a sobreposição  $s$  e é facilitada pelas interações com os resíduos próximos ao sítio de ligação do Fe- $O_2$  (KAIM e SCHEDERSKI, 1994, DEMICHELI e MAIA, 2005), como apresentado pela Figura 2.14.

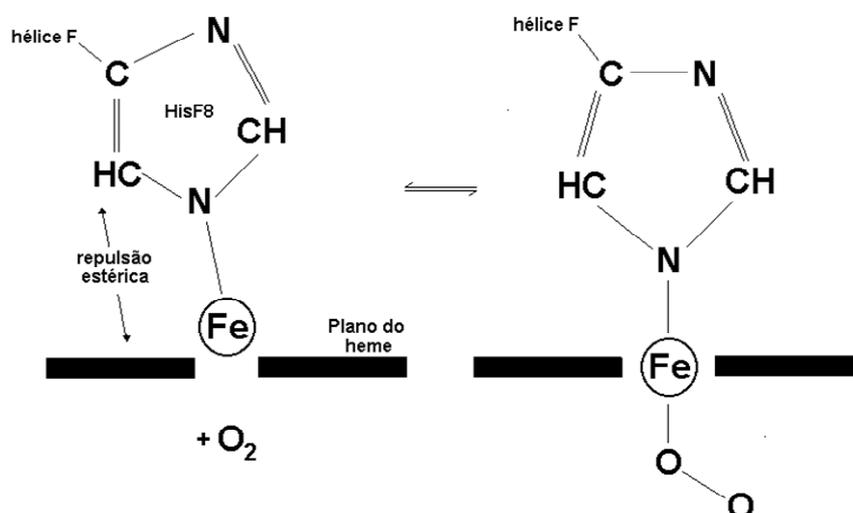


Figura 2.14. Representação da interação angular do Fe com a molécula de  $O_2$ . Fonte: [www.biocristalografia.df.ibilce.unesp.br](http://www.biocristalografia.df.ibilce.unesp.br).

### 2.5.1.2 Hemoglobina

A hemoglobina (Hb) é composta de quatro subunidades de cadeias peptídicas, duas  $\alpha$  e duas  $\beta$ , contendo 141 e 146 aminoácidos, respectivamente, arranjados em torno de uma cavidade central, com massa molar igual a 64 KDa. As subunidades  $\alpha\beta$  formam dímeros com numerosas ligações de hidrogênio e de van der Waals, enquanto a interação entre os dímeros (subunidades) é menor. A proteína é aproximadamente esférica, com aproximadamente 55 Å de diâmetro, com quatro grupos prostéticos hemo ligados à cadeia protéica pela coordenação do anel imidazólico de uma histidina ao íon ferro, e por ligações de hidrogênio e de interações hidrofóbicas com a proteína (FARIAS *et al.*, 2005), semelhante à mioglobina. Pode-se observar pelas Figuras 2.15 e 2.16 a representação da hemoglobina e seu sítio de ligação com O<sub>2</sub>, respectivamente.

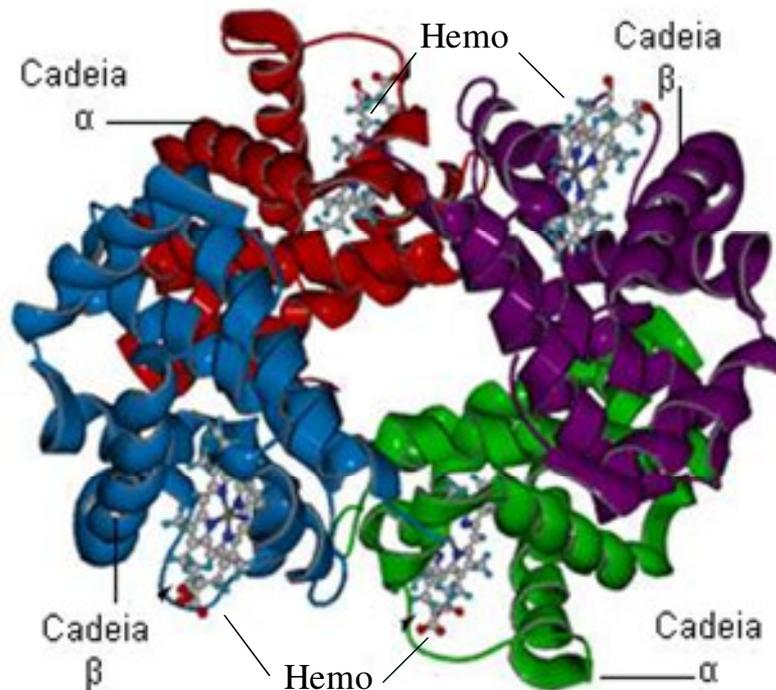


Figura 2.15. Representação da estrutura da hemoglobina destacando as cadeias  $\alpha$  e  $\beta$  da parte globina e os quatro grupos hemo. Fonte: [www.commonswiki.org](http://www.commonswiki.org).

A disposição dos aminoácidos é tal que o interior de cada cadeia é formado exclusivamente por aminoácidos hidrofóbicos, com exceção de duas histidinas altamente polares (STYIR, 1981). Esse micro-ambiente hidrofóbico é essencial à manutenção da reversibilidade da ligação do oxigênio (FERRAZ, 2003).

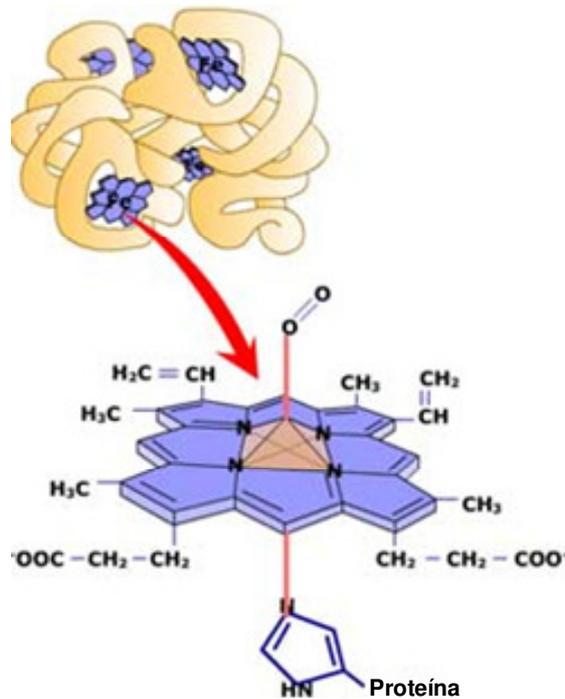


Figura 2.16: Representação do sítio de ligação da molécula de  $O_2$  na hemoglobina. *Fonte:* [www.commonswikipedia.org](http://www.commonswikipedia.org).

A hemoglobina está contida no interior dos eritrócitos ou glóbulos vermelhos, desempenhando duas atividades principais no organismo: transportar  $O_2$  dos pulmões para os tecidos e transportar  $CO_2$  e prótons ( $H^+$ ) no sentido inverso. O aumento da solubilidade de oxigênio é de aproximadamente  $3 \text{ mL}(O_2).L^{-1}$  para  $200 \text{ mL}(O_2).L^{-1}$  (STYIR, 1981). O nível de hemoglobina varia de 14 a  $18 \text{ g.dL}^{-1}$  em homens e de 12 a  $16 \text{ g.dL}^{-1}$  em mulheres (MURRAY *et al.*, 1996)

A presença de um grupo hemo em cada cadeia polipeptídica permite a ligação simultânea de quatro moléculas de oxigênio. A interação entre as subunidades na molécula é responsável pela cinética de ligação cooperativa exibida pela hemoglobina (MURRAY *et al.*, 1996). Durante a oxigenação, o íon ferro, que está situado  $0,6 \text{ \AA}$  fora do plano do anel, move-se em direção a este, e o movimento é transmitido para a histidina F8 que está ligada ao metal e aos demais resíduos a ela ligados, passando do estado de baixa afinidade (estado tenso) para um estado de alta afinidade (estado relaxado), promovendo a cooperatividade dos sítios, como pode ser observado pela Figura 2.17.

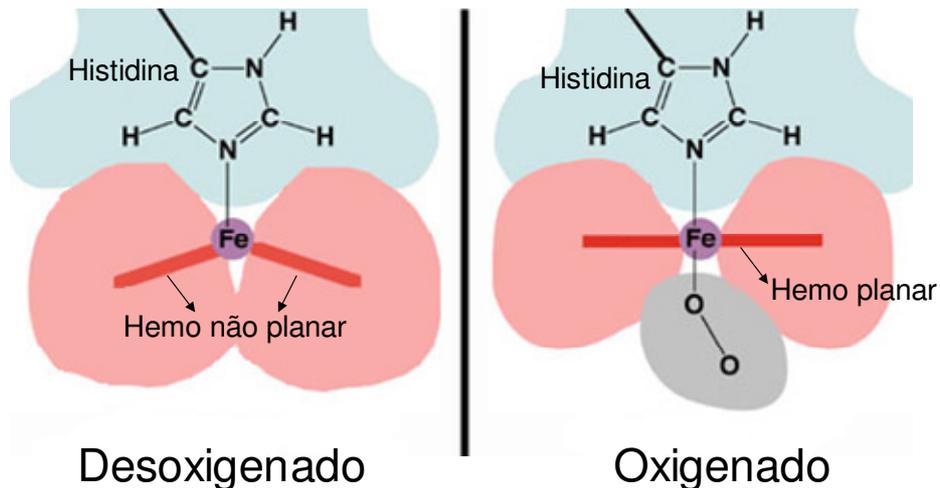


Figura 2.17. Representação da oxigenação da hemoglobina. Do lado esquerdo a forma desoxi – antes da ligação do  $O_2$  e do lado direito a forma oxi – após a ligação com  $O_2$ . O ferro move-se  $0,6 \text{ \AA}$  em direção ao plano do hemo. Fonte: [www.chemistry.wustl.edu](http://www.chemistry.wustl.edu).

Como resultado destes movimentos, a curva de saturação da hemoglobina assume uma forma sigmoideal, pois a ligação do primeiro oxigênio favorece a ligação do segundo, e assim por diante (NIEDERHOFFER *et al.*, 1984), sendo descrito pela Equação (2.23).

$$y = \frac{K(pO_2)^n}{1 + K(pO_2)^n}, \quad n \approx 2,8 \quad (2.23)$$

onde  $y$  é a fração de moléculas de hemoglobina ligadas ao  $O_2$ ,  $pO_2$  é a pressão parcial de oxigênio no equilíbrio e  $K$  a constante de equilíbrio da reação de oxigenação. Com isso, pode-se observar pela Figura 2.18 as curvas de saturação da mioglobina e hemoglobina, como descrito pelas Equações (2.22) e (2.23).

Na Figura 2.18, observa-se que a mioglobina apresenta uma curva hiperbólica. Por isso, mesmo em uma pressão parcial de oxigênio baixa, a fração de moléculas oxigenadas é elevada. A hemoglobina apresenta uma curva sigmoideal, pois a ligação de oxigênio nos quatro sítios da hemoglobina é cooperativa. À medida que a pressão parcial é reduzida, uma maior quantidade de oxigênio é liberada se comparada à mioglobina, justificando assim, porque a hemoglobina é melhor transportador do que a mioglobina. O valor de  $P_{50}$  traduz bem essa diferença entre as duas proteínas.

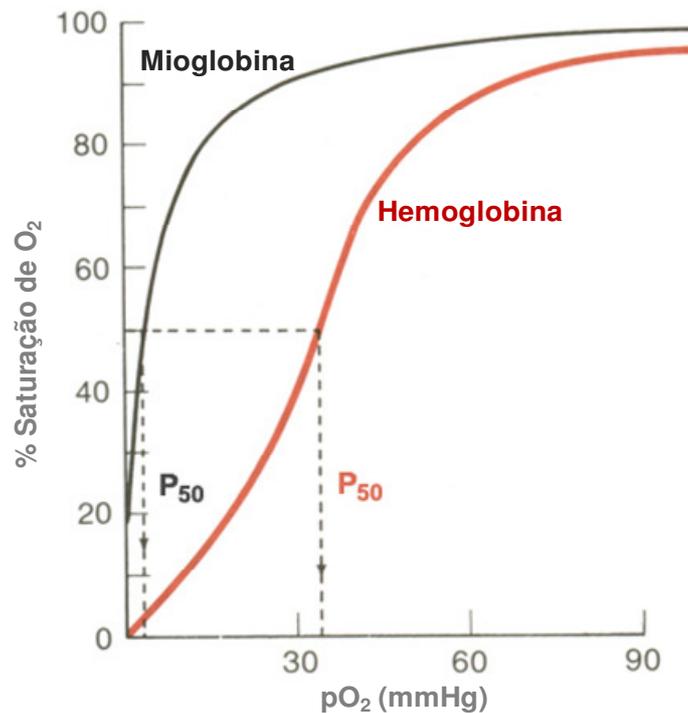
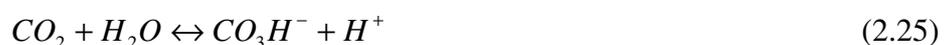
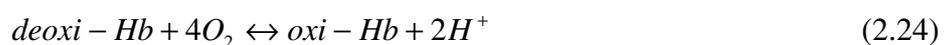


Figura 2.18. Curva representativa de saturação da mioglobina (curva hiperbólica) comparada com a hemoglobina (curva sigmoide).

Enquanto a afinidade da mioglobina é independente do pH e da força iônica, a da hemoglobina diminui com o aumento da concentração de  $H^+$ ,  $CO_2$  e 2,3-difosfoglicerato (DPG) que se encontra presente nas células vermelhas do sangue (eritrócitos). A hemoglobina é uma proteína alostérica, e  $H^+$ ,  $CO_2$ , e DPG são os moduladores alostéricos. Proteínas alostéricas funcionam por meio de ligações não-covalentes com os moduladores alostéricos. O DPG liga-se à hemoglobina na cavidade existente entre as subunidades  $\beta$  do estado tenso, diminuindo a afinidade da hemoglobina pelo  $O_2$ . Essa cavidade é revestida por resíduos de aminoácidos com carga positiva, que interagem com os grupos de carga negativa do DPG. Por outro lado, o aumento da concentração de  $H^+$  e de  $CO_2$  diminui a afinidade da hemoglobina pelo  $O_2$  (FARIAS *et al.*, 2005). Pode-se observar esse efeito pela análise das Equações (2.24) e (2.25):



A hemoglobina atua como um tampão, fixando  $H^+$  quando  $O_2$  é liberado. Quando a deoxi-Hb fixa  $O_2$ ,  $H^+$  é liberado nos pulmões. O efeito do pH e da concentração de  $CO_2$  é conhecido como efeito Bohr.

Em relação à estabilidade das hemoproteínas, temos que no sangue humano ocorrem baixas concentrações (inferiores a 3%) da forma oxidada ou férrica (Fe(III)) das hemoproteínas, devido à ação de uma enzima chamada, NADH-citocromo b5 oxidorreductase (metaemoglobina redutase – MHbR), presentes nos músculos e células vermelhas (MACDONALD, 1994). Além disso, outras enzimas que previnem os efeitos deletérios do superóxido e do peróxido atuam “in vivo”, afetando a estabilidade da hemoglobina.

Em soluções “ex-vivo”, a hemoglobina é menos estável, devido à ausência destes agentes redutores como ocorre nas células. Com isso, vários estudos relacionados ao mecanismo da reação de oxidação têm sido propostos na literatura, e, mesmo não havendo um consenso destes mecanismos, algumas características em comum foram observadas em vários trabalhos. Uma delas é a formação de radicais peróxidos e superóxidos, que foi comprovada na oxidação da hemoglobina (WEVER *et al.*, 1973, WINTERBOURN *et al.*, 1976, SUTTON *et al.*, 1976). Foi constatado, também, que a taxa de oxidação depende de fatores como a concentração da proteína e de oxigênio no meio, do pH no meio e a presença de agentes nucleofílicos (GEORGE e STRATMANN, 1952, SATOH e SHIKAMA, 1981, WALLACE *et al.*, 1982, BRANTLEY *et al.*, 1993). Além disso, a taxa de oxidação varia de proteína para proteína e é afetada por modificações na estrutura da mesma, como alterações dos aminoácidos constituintes da cadeia e substituições na porfirina do grupo hemo (WALLACE *et al.*, 1982, BRANTLEY *et al.*, 1993).

Um estudo interessante foi realizado por YANG (2007), que utilizou salidroside (substância produzida pela planta da espécie *Rhodiola*) para melhorar a habilidade de transporte do oxigênio na hemoglobina. A solução de hemoglobina com a salidroside houve um aumento de 158% de transporte de oxigênio em comparação com a hemoglobina pura.

## 2.6 POLÍMERO HIDROFÍLICO – Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é frequentemente usado como matriz para imobilização das hemoproteínas devido ao fato de ser hidrossolúvel, biocompatível e por sua habilidade de formar filmes densos. O PVA é produzido pela hidrólise do poli(acetato de vinila), obtido pela polimerização do monômero acetato de vinila (TOYOSHIMA, 1973). A estrutura do polímero hidrolisado é apresentada pela Figura 2.19. Suas propriedades dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise, que são parâmetros que caracterizam as propriedades físicas como solubilidade, inchamento em água, estabilidade térmica e cristalinidade.

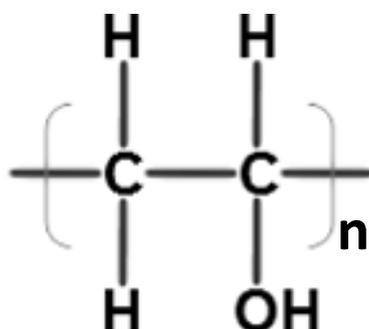


Figura 2.19. Estrutura química do Poli(álcool vinílico).

A utilização do PVA como polímero para a síntese de membranas empregadas na separação de gases é limitada, pois este material é semi-cristalino, o que diminui a área efetiva para a permeação e, conseqüentemente, leva a permeabilidades relativamente baixas (JANG e LEE, 2004). Mesmo assim, a hidrofiliabilidade do PVA o torna uma matriz ideal para a imobilização de biomoléculas, como a mioglobina e hemoglobina, visando à síntese de membranas de transporte de oxigênio (CHEN *et al.*, 1996). Os trabalhos de FERRAZ (2003) e FIGUEIREDO (2008) estudaram a incorporação de mioglobina em PVA para formação de membranas com transportador fixo para transporte facilitado de O<sub>2</sub>.

## 2.7 ESTADO DA ARTE

O estudo de membranas de transporte facilitado de oxigênio é de fundamental importância, pois o domínio desta tecnologia seria estratégico para a indústria, principalmente em termos energéticos e ambientais, uma vez que levaria à substituição das tecnologias convencionais que são os processos criogênicos e de adsorção. Com isso, seriam introduzidas todas as vantagens que os processos com membranas proporcionam.

Nos últimos anos, vários trabalhos vêm sendo conduzidos no sentido de desenvolver novos polímeros e transportadores de oxigênio, tendo em vista a maximização das suas propriedades de transporte e separação, além da estabilidade do transportador de oxigênio, visando à obtenção de uma membrana economicamente viável para o mercado.

O precursor para o surgimento desta linha de pesquisa foi Tsumaki que, em 1938, observou a ligação reversível dos complexos do tipo cobalto-base de Schiff com o oxigênio molecular. Desde então, vários outros compostos têm sido estudados para sua utilização como transportadores de oxigênio (FERRAZ, 2003). Mas o interesse no transporte facilitado de oxigênio no campo na engenharia química tem sido estimulado pelos experimentos pioneiros de SCHOLANDER (1960) e WITTENBERG (1966). Estes autores mostraram que a hemoglobina e a mioglobina poderiam acelerar o transporte de oxigênio através de membranas microporosas que suportavam as soluções aquosas com os biotransportadores (membranas líquidas). Com isso, surgiu o interesse na síntese destes transportadores específicos de oxigênio. A primeira aplicação de transportador de oxigênio sintético foi dada por BASSET e SCHULTZ em 1970, que utilizaram bis(histidina) de cobalto II como um agente complexante em um meio aquoso. Seus melhores resultados apontaram uma duplicação aproximada do fluxo de oxigênio comparado com água e seletividade de 3,5 (FIGOLI *et al.*, 2001).

Infelizmente, estes trabalhos citados revelaram alguns problemas com o transporte facilitado de oxigênio: as seletividades ao oxigênio eram baixas e havia instabilidade do sistema com transportador usado, que tendeu a degradar rapidamente.

ROMAN e BAKER (1982) obtiveram um aumento substancial na seletividade do oxigênio como também uma melhoria no tempo de vida do sistema com

transportador. Estes autores realizaram experimentos com membranas líquidas, utilizando vários transportadores sintéticos em solução com solvente orgânico e base axial. Com isso, eles obtiveram resultados significativos como valores de seletividade de  $O_2/N_2$  de 10 a 30, com altos valores de permeabilidade em torno 600 a 1500 Barrer e, também, uma membrana com tempo de vida em torno de 3 meses, sendo usada pressões de alimentação menores que 1 cmHg (ROMAN e BAKER, 1985). Este trabalho resultou em uma patente.

Um estudo detalhado, durante mais de 10 anos, foi feito com transportadores baseados em complexo cobalto-porfirina por NISHIDE *et al.* (NISHIDE *et al.*, 1990, 1991a e 1991b). Eles relataram que a solubilização e dessorção de oxigênio nas membranas de transportador fixo são muito rápidas e reversíveis, mostrando a forma de uma isoterma de Langmuir. A permeabilidade do oxigênio foi melhorada pela diminuição da pressão do lado do permeado e o transporte de oxigênio foi analisado pelo modelo de dupla-sorção. A seletividade  $O_2/N_2$  foi maior que 10. Usando espectrofotometria UV-Vis *in situ*, eles puderam mostrar que o transporte facilitado de oxigênio na membrana foi melhorado e o complexo formado apresentou tanto uma elevada afinidade pela ligação com o oxigênio, quanto uma rápida cinética de dissociação do oxigênio (FIGOLI *et al.*, 2001).

Embora a maioria dos trabalhos trate de transportadores sintéticos, o interesse por biotransportadores permanece. CHEN *et al.* (1996) fizeram uma análise detalhada do transporte facilitado de  $O_2$  em membranas líquidas com solução de hemoglobina. Analisando o efeito da pressão, para todas as concentrações de hemoglobina estudadas, observaram que a permeabilidade de oxigênio aumenta com a diminuição da pressão de alimentação. Por outro lado, a permeabilidade da membrana com a metahemoglobina foi independente da variação de  $p_{O_2}$ , permanecendo linear. Isto comprovou, inequivocamente, o transporte facilitado pela hemoglobina.

FERRAZ (2003) utilizou mioglobina, tanto nativa quanto cobalto-substituída (Co-mioglobina), e proteínas recombinantes, verificando um aumento significativo na estabilidade do transportador, estimado em torno de 3 meses. A máxima permeabilidade atingida nas membranas líquidas foi na concentração de mioglobina de  $50 \text{ g.L}^{-1}$ , e este comportamento mostrado na Figura 2.20A, foi explicado pelo modelo de dupla-sorção. Na Figura 2.20B, temos o comportamento do transporte facilitado de oxigênio em

membranas líquidas com mioglobina. Pela Figura 2.20C, observa-se que a mioglobina foi imobilizada em uma membrana de poli(álcool vinílico), PVA, verificando-se que a imobilização não comprometeria a funcionalidade da proteína, preservando a sua coloração, além de promover um aumento da permeabilidade com a diminuição da pressão (FERRAZ *et al.*, 2007).

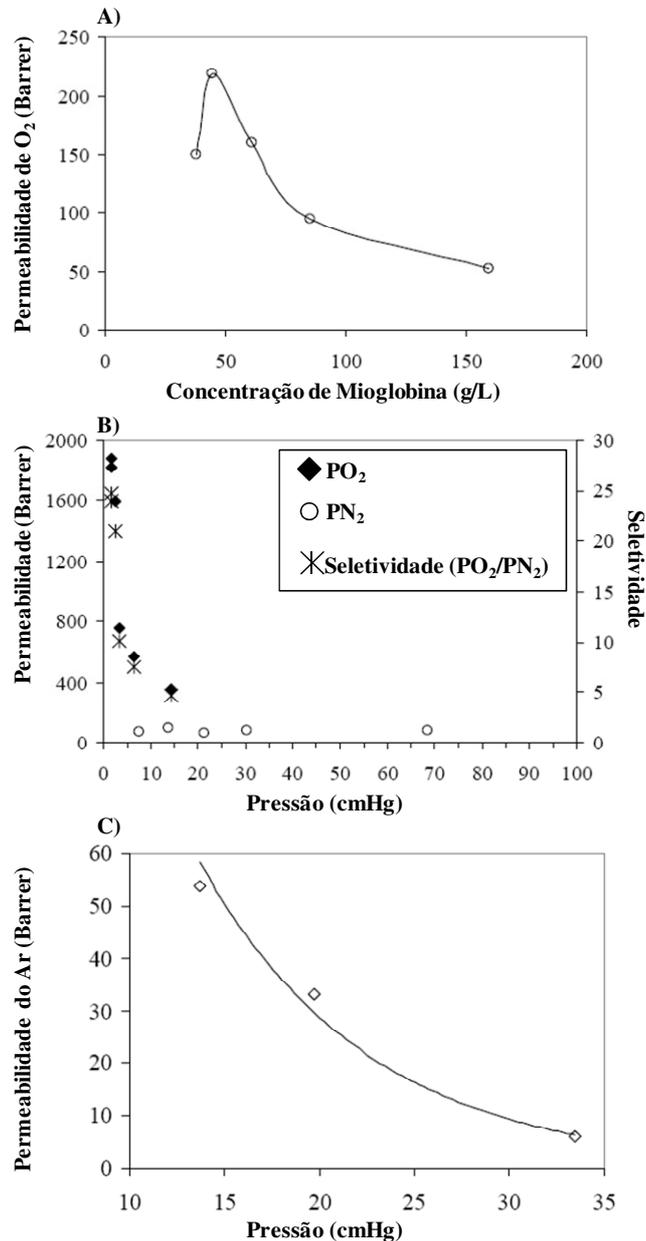


Figura 2.20. Permeabilidade e seletividade em membranas com biotransportadores. A) Efeito da concentração do transportador na permeabilidade da membrana. B) Permeabilidade de uma membrana líquida contendo mioglobina como uma função da diferença de pressão através da membrana. C) Permeabilidade de oxigênio em PVA contendo mioglobina (FERRAZ, 2007).

Na literatura, a maior parte dos trabalhos publicados é de membranas poliméricas contendo transportadores fixos, visando à estabilização do sistema, sendo, principalmente, da autoria de Nishide, Tsuchida e co-autores. Esses trabalhos investigaram transportadores CoP (cobalto-porfirinas) ou CoS (cobalto-base de Schiff) em polímeros elastoméricos e vítreos. Mesmo assim, poucos trabalhos apresentam o tempo de meia-vida do transportador, sendo uma das limitações desta tecnologia.

AOKI *et al.* (1996) obtiveram valores de permeabilidade relativamente elevados, em torno de 110 a 290 Barrer, empregando uma base de Schiff com cobalto e pressão atmosférica. A seletividade, no entanto, ficou entre 3,4 e 4,0.

NISHIDE *et al.* (1998), fixaram o transportador CoP em uma membrana de poli(vinilideno dicloreto), e obtiveram permeabilidade ao O<sub>2</sub> de 2,6 Barrer e seletividade maior que 25, quando a concentração de transportador foi de 20% m/m e a pressão de alimentação de 0,5 cmHg.

Um trabalho que envolveu o estudo do efeito da matriz polimérica foi realizado por SHENTU e NISHIDE (2003), empregando como transportador de oxigênio CoP em quatro polímeros diferentes: poli(octilmetacrilato-co-vinilimidazole) (OIm), poli(laurilmetacrilato co-vinilimidazole) (LIm), poli(vinilideno dicloreto-co-vinilimidazole-co-metilmetacrilato) (CIm) e o poli(1-trimetilsilil-1-propeno) (SP/BIm). Os valores de  $PO_2$  obtidos nas membranas com os transportadores fixos foram dados na seguinte ordem de matriz polimérica SP/BIm>LIm>OIm>CIm. O maior valor de  $PO_2$  para a membrana SP/BIm-CoP pode ser explicado pela maior solubilidade e difusividade do oxigênio no SP. A menor  $PO_2$  foi da membrana CIm-CoP e deve ser atribuída à redução na difusividade e solubilidade de oxigênio em CIm. Para os polímeros que tiveram como copolímero o alquil-metacrilato, observou-se que a membrana LIm-CoP teve maior valor de permeabilidade comparado com a membrana de OIm-CoP, sendo explicado pelo menor valor de T<sub>g</sub> (LIm: 26°C e OIm: 37°C).

PREETHI *et al.* (2006), utilizaram como agente transportador de oxigênio a ftalocianina de cobalto II (CoPc) incorporado no polímero polivinilimidazole, e obteve na concentração de 40% de transportador no polímero o valor de permeabilidade de O<sub>2</sub> de 83,7 Barrer, com uma seletividade de 56, nas condições de pressão parcial de O<sub>2</sub> na alimentação de 76 cmHg. Com isso, pode-se verificar que houve uma alta seletividade, mas sem uma melhoria significativa na permeabilidade do O<sub>2</sub> na matriz polimérica.

FIGUEIREDO (2008) utilizou a imobilização de biotransportadores (mioglobina) em matrizes poliméricas para sintetizar membranas de transporte facilitado de oxigênio. Neste caso, filmes de poli(álcool vinílico) reticulado com glutaraldeído e alginato de sódio foram utilizados, mostrando que a conformação nativa da proteína é mantida, mas a baixa permeabilidade dos polímeros aos gases atmosféricos motivou a investigação do transporte de oxigênio em fase aquosa. Além disso, fez-se um estudo sobre a incorporação da mioglobina em solvente orgânico através da técnica de emparelhamento iônico hidrofóbico, obtendo-se êxito da solubilidade da mioglobina no solvente orgânico hexano. A solubilidade da mioglobina em meio orgânico permitiria a incorporação desta em polímeros com propriedades de transporte mais abrangentes ao oxigênio.

É possível observar nas Tabelas 2.4 e 2.5 resultados de alguns dos trabalhos publicados nesta linha de pesquisa, em relação aos desempenhos das membranas líquidas e de transportador fixo, respectivamente. Comparar o desempenho destes dois tipos de membranas de transporte facilitado é difícil, devido às diferentes condições empregadas. Portanto, o foco principal é melhorar os parâmetros importantes para consolidar a aplicação de membranas de transporte facilitado, como a estabilidade e alta afinidade do complexo transportador-oxigênio e o controle do processo de auto-oxidação. Por outro lado, deve-se controlar a interação com a matriz polimérica para que produza membranas além de estáveis, com alta permeabilidade e seletividade ao O<sub>2</sub>.

Tabela 2.4. Principais trabalhos de separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> através de membranas líquidas

Polímero	Transportador de O <sub>2</sub>	Resultados		Condições de operação	Referências
		$\alpha_{O_2/N_2}$	$PO_2^*$		
Acetato de Celulose	Hemoglobina em Água	14	-	pO <sub>2</sub> = 13 mmHg T = 25°C	SCHOLANDER (1960)
Ultipor: nylon-6,6	Co(3- <i>eo</i> Saltmen) em BLO e NMP	7,4	200	pO <sub>2</sub> = 1 atm T = 25°C [C] <sub>o</sub> = 0,4 M	JOHNSON <i>et al.</i> (1987)
Nitrocelulose	Hemoglobina em água	18	620	pO <sub>2</sub> = 5,4 mmHg T = 25°C [C] <sub>o</sub> = 12,8%	CHEN <i>et al.</i> (1996)
Celgard: PP e PE	CoP em 4-metilanisola	10	1000	pO <sub>2</sub> = 38 mmHg T = 10°C [C] <sub>o</sub> = 10%	CHEN <i>et al.</i> (1997b)
Acetato de Celulose	Mioglobina	21	1600	pO <sub>2</sub> = 30 mmHg T = 25°C [C] <sub>o</sub> = 50 g.L <sup>-1</sup>	FERRAZ (2003)

\*Barrer.

Tabela 2.5. Principais trabalhos de separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> através das membranas de transportador fixo

Polímero	Transportador de O <sub>2</sub>	Resultados		Condições de operação	Referências
		$\alpha_{O_2/N_2}$	$PO_2^*$		
PBMA	CoP	12	23	p <sub>O2</sub> = 5 mmHg T = 25°C [C] <sub>o</sub> = 4,5%	NISHIDE <i>et al.</i> (1986)
POMPpy	CoP	4,7	10	p <sub>O2</sub> = 10 mmHg T = 35°C [C] <sub>o</sub> = 2,5%	TSUCHIDA <i>et al.</i> (1987)
HM	CoMP	2,5	21	p <sub>O2</sub> = 200 mmHg T = 30°C [C] <sub>o</sub> = 0,17%	NISHIDE <i>et al.</i> (1988)
Copolímero do estireno	Co-Salphen	12,9	3,99	p <sub>O2</sub> = 2830 mmHg	DELANEY <i>et al.</i> (1990)
POMIm	CoP	3,4	26	p <sub>O2</sub> = 100 mmHg T = 45°C [C] <sub>o</sub> = 1,3%	NISHIDE <i>et al.</i> (1990)
Poli(alquil metacrilato)	CoP	8,3	6	p <sub>O2</sub> = 25 mmHg T = 45°C [C] <sub>o</sub> = 25%	NISHIDE <i>et al.</i> (1991a)
Poli(alquil metacrilato)	CoMPP	17,7	62	p <sub>O2</sub> = 5 mmHg T = 45°C [C] <sub>o</sub> = 1,3%	NISHIDE <i>et al.</i> (1991b)
PVA/PAAm	Co (II)	8,5	0,0282	[C] <sub>o</sub> = 13%	CHOI <i>et al.</i> (1995)
P(alquil metacrilato)	CoP	14	70	p <sub>O2</sub> = 5 mmHg T = 25°C [C] <sub>o</sub> = 20%	SUZUKI <i>et al.</i> (1996)
Poliazometino	CoSch	3,4-4	110-290	p <sub>O2</sub> = 1 atm T = 25°C	AOKI <i>et al.</i> , (1996)
Policarbonato	CoS	15	0,34	p <sub>O2</sub> = 1 atm T = 5°C [C] <sub>o</sub> = 3%	RUAAN <i>et al.</i> (1997)
Poli(vinilideno dicloreto)	CoP	2.6	25	p <sub>O2</sub> = 0,5 cmHg [C] <sub>o</sub> = 20%	NISHIDE <i>et al.</i> (1998)
Poliuretano	CoS	4	3,1	p <sub>O2</sub> = 1 atm T = 35°C [C] <sub>o</sub> = 5%	CHEN <i>et al.</i> (2000)
Poli(EDTA-MMA-BA)	Co <sup>+2</sup>	7,2	130	p <sub>O2</sub> = 0,2 Kgf/cm <sup>2</sup> T = 30°C [C] <sub>o</sub> = 1,5%	WANG <i>et al.</i> (2000)
Poli(alquilmeta-crilato)	CoP	18	1	p <sub>O2</sub> = 5 mmHg T = 25°C [C] <sub>o</sub> = 10%	SHENTU e NISHIDE (2003)
Polivinilimidazole	CoPc	56	83,7	p <sub>O2</sub> = 76 cmHg [C] <sub>o</sub> = 40%	PREETHI <i>et al.</i> (2006)
PDMS/PET	Cobalto	3,42	690	p <sub>O2</sub> = 1 atm T = 20°C [C] <sub>o</sub> = 10%	RAO <i>et al.</i> (2007)

\*Barrer.

# METODOLOGIA EXPERIMENTAL

## 3.1 PREPARO DOS BIOTRANSPORTADORES

### 3.1.1 Materiais

Os materiais utilizados foram hemoglobina bovina e mioglobina equina (Sigma), resina Sephadex G-25 superfina (Sigma-Aldrich), ditionito de sódio (Merck), sais de fosfato monobásico, com 99% de pureza ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), e dibásico, com 98% de pureza ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), da Vetec. Todas as soluções foram preparadas com água destilada, microfiltrada e deionizada.

### 3.1.2 Redução da Mioglobina e Hemoglobina

Os biotransportadores foram dissolvidos em solução tampão fosfato de sódio 0,1M e pH 7,0. Para a redução das proteínas, adicionou-se ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), na proporção 1:1 (mol ditionito/mol de hemo), para promover a redução do  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Fe}^{+2}$ , conforme a Equação 3.1.



Então, a solução resultante foi transferida para uma coluna cromatográfica de exclusão molecular, preenchida com resina Sephadex G25 superfina, para separar a oximioglobina ou oxihemoglobina dos subprodutos da reação, conforme visualizado pela Figura 3.1.

O preparo da coluna consistiu no inchamento da resina em solução tampão fosfato de sódio 0,1M e pH 7,0. Em seguida, a resina foi acondicionada em uma coluna de polipropileno, de forma a se obter um leito com grau de compactação uniforme.



Figura 3.1. Coluna de separação em gel, Sephadex G-25.

A proteína reduzida foi concentrada até cerca de  $80 \text{ g.L}^{-1}$  para mioglobina e  $170 \text{ g.L}^{-1}$  para hemoglobina por ultracentrifugação (Jouan CR3i) a  $3.000 \text{ rpm}$  e  $4^\circ\text{C}$ , sendo verificada sua concentração através de espectrofotometria UV/Vis (espectrofotômetro Shimadzu UV – 2401 PC). Estas hemoproteínas apresentam absorção características nos comprimentos de onda de  $581 \text{ nm}$  (coeficiente de extinção molar =  $14,6 \text{ mM}^{-1}$ ) para mioglobina e de  $577 \text{ nm}$  (coeficiente de extinção molar =  $14,6 \text{ mM}^{-1}$ ) para hemoglobina. A ultracentrifugação teve auxílio do tubo de centrifugação Centriprep® YM10 (Millipore). O dispositivo consiste em tubos concêntricos, em que a extremidade inferior do tubo interno contém uma membrana de celulose, que sob a ação da força centrífuga, permite a permeação da solução tampão e retém a proteína no tubo mais externo. Por fim, as hemoproteínas foram armazenadas na geladeira, a cerca de  $4^\circ\text{C}$ , até sua utilização na síntese das membranas.

## **3.2 PREPARO DAS MEMBRANAS COM BIOTRANSPORTADORES**

### **3.2.1 Materiais para Produção das Membranas com Biotransportadores**

Na síntese das membranas líquidas foram utilizadas como suporte poroso membranas de acetato de celulose da Millipore, com espessura de  $145 \mu\text{m}$ , diâmetro nominal de poro de  $0,45 \mu\text{m}$  e porosidade de  $79\%$ .

Para a síntese de membranas densas integrais, foram usados os reagentes poli(álcool vinílico), PVA (Aldrich, com massa molar média entre 85.000 e 146.000 Da, 99% hidrolisado), previamente seco em estufa a 60°C, mioglobina equina e hemoglobina bovina (Sigma). Em todos os testes foi utilizada solução tampão fosfato de sódio 0,1M e pH 7,0. Para a síntese de membranas compostas, utilizou-se a mesma solução de PVA empregada no preparado das membranas densas integrais para o recobrimento de um suporte microporoso de ultrafiltração com retenção nominal de 10 kDa (G-80, GE Osmonics).

### 3.2.2 Síntese das Membranas Líquidas com Biotransportadores

As membranas líquidas contendo mioglobina e hemoglobina são preparadas por imersão do suporte microporoso na solução da proteína, sendo a solução mantida nos poros por forças capilares, conforme visualizado pela Figura 3.2. Após a imersão, as membranas são retiradas e secas suavemente com papel adsorvente, para retirar o excesso de solução da superfície da membrana. Visando a garantir o total preenchimento dos poros do suporte, desenvolveu-se uma metodologia de impregnação que consistia do uso de vácuo (bomba de vácuo Quimis Q-355B) aplicado em um dessecador, onde foi realizada a impregnação. Com isso, procura-se garantir que os poros do suporte sejam completamente preenchidos com a solução com o biotransportador.

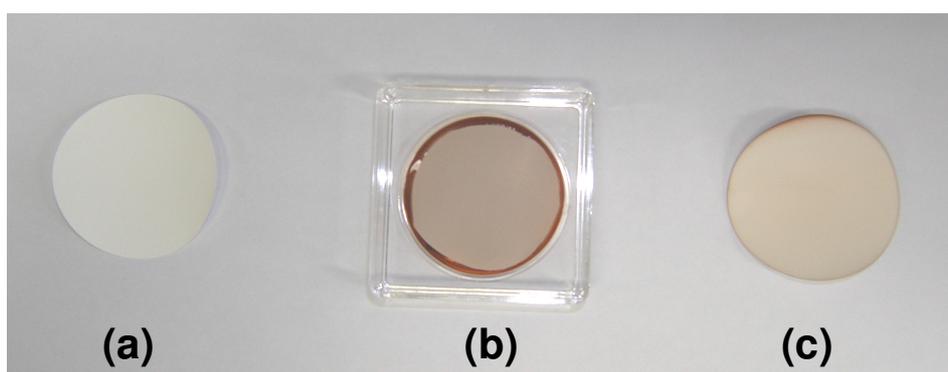


Figura 3.2. Etapas de preparação das membranas líquidas. (a) suporte microporoso original; (b) membrana após a imersão na solução com o biotransportador; (c) membrana pronta para uso após a remoção do excesso superficial de solução.

### 3.2.3 Síntese das Membranas de Transportador Fixo com Biotransportadores

#### 3.2.3.1 Membranas Densas Integrais

A solução de PVA, 3%*m/m*, em água foi preparada com aquecimento lento até 100°C, e mantida sob agitação e refluxo por cerca de 5h ou até completar a solubilização do PVA. Após isso, desligou-se o aquecimento e manteve-se a solução sob agitação por 12h e, então, deixou-se a solução em repouso até o completo desaparecimento de bolhas de ar.

Após o preparo da solução de PVA, adicionou-se a solução com a mioglobina ou hemoglobina de concentração conhecida, de forma que a proporção final da proteína fosse 8% em relação à massa seca de PVA, e agitou-se lentamente. Por fim, espalhou-se a solução em placa de vidro ou teflon e a formação da membrana ocorreu pela evaporação do solvente a 4°C, para manter a proteína no estado reduzido. A solução e a membrana densa de PVA com mioglobina podem ser visualizadas pela Figura 3.3.

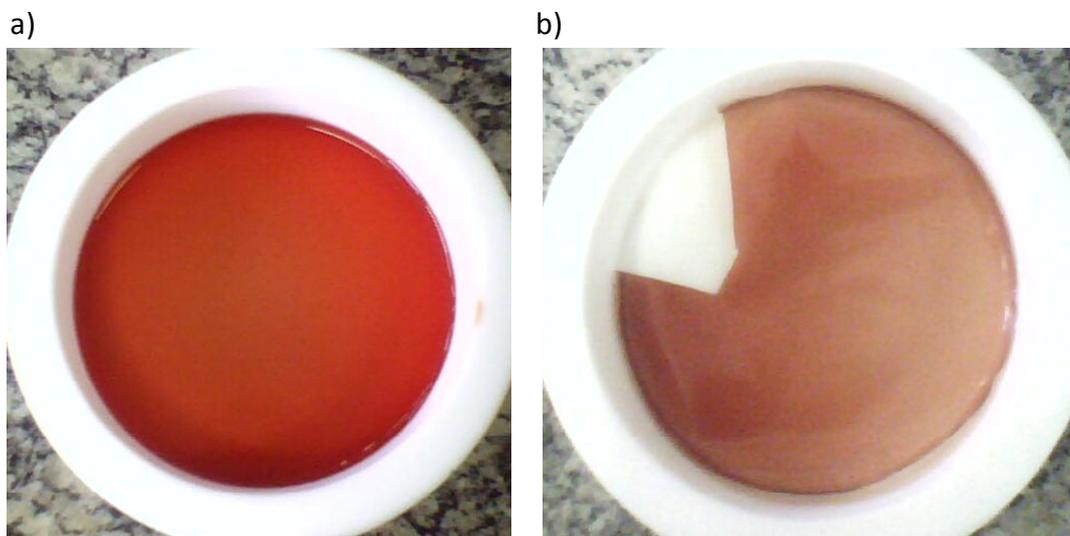


Figura 3.3. Preparo de membranas densas de transportador fixo com mioglobina reduzida. a) Solução de PVA com mioglobina reduzida, b) Membrana seca de PVA com mioglobina reduzida.

### 3.2.3.2 Membranas Densas Compostas

Na etapa de recobrimento do suporte poroso, utilizou-se a solução preparada como descrito no item 3.2.3.1 e usou-se um sistema que proporciona recobrimento de membranas planas, como demonstrado pela Figura 3.4. Neste sistema a solução preenche totalmente o compartimento em que está fixado o suporte poroso. Depois do contato com o suporte, procede-se à remoção da solução e a etapa de secagem da membrana composta é conduzida em geladeira por evaporação do solvente, levando em torno de 4 dias.

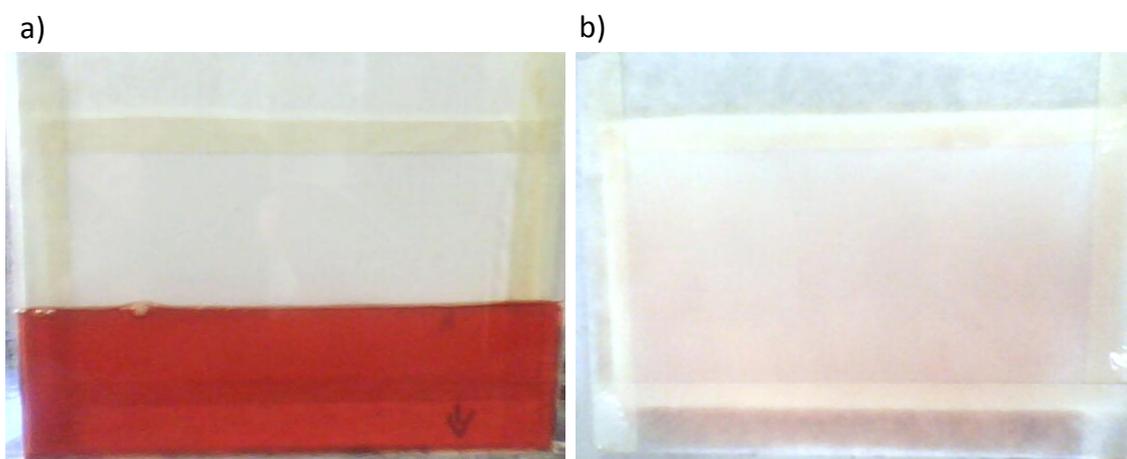


Figura 3.4. Etapas de preparo das membranas compostas com mioglobina. a) recobrimento do suporte poroso com solução de PVA e mioglobina reduzida, b) Membrana composta de PVA com mioglobina reduzida.

### 3.3 PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DAS MEMBRANAS

Neste trabalho, diferentes técnicas para medição da permeação de oxigênio e nitrogênio foram empregadas, visando à melhor caracterização do transporte facilitado do oxigênio em membranas líquidas e em membranas com transportadores fixos. Em geral, para que ocorra a permeação dos gases através do mecanismo de transporte facilitado, as condições de operação envolvem variações de pressão muito baixas e, por isso, a sensibilidade do instrumento de medição e/ou a vedação do sistema são fatores importantes para minimizar erros e flutuações experimentais.

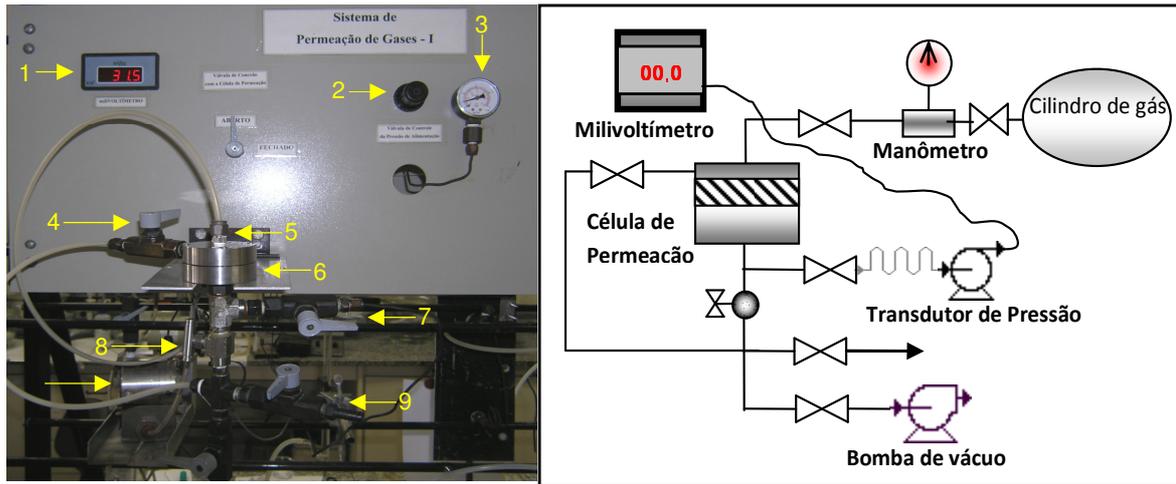
Para este estudo, as caracterizações de transporte foram realizadas em três sistemas diferentes de permeação de gases: o primeiro é um sistema padrão de

permeação de gás com transdutor de pressão, o segundo emprega um modo inovador que associa um sensor de oxigênio a um sistema de difusão de gás e o terceiro sistema acopla o transdutor de pressão ao sensor de oxigênio. Estes sistemas, primeiramente, foram caracterizados com membranas cujas permeabilidade e seletividade são bem conhecidas na literatura.

Os sistemas propostos neste trabalho para a caracterização de membranas de transporte facilitado são bem diferentes do que se encontram na literatura, haja vista que os métodos utilizados na literatura são: métodos eletroquímicos, cujos dados são obtidos através de eletrodos imersos em meio líquido (CHEN *et al.*, 1996; SUZUKI *et al.*, 1996; SHOJI e NISHIDE, 2008), ou por aplicação de vácuo no sistema e a medição realizada por cromatografia em fase gasosa (NISHIDE *et al.*, 1998; SHENTU e NISHIDE, 2003). A primeira situação difere das condições de utilização das membranas, bem como a exposição ao contato com meio líquido pode alterar a membrana por absorção do líquido ou devido a perdas do transportador por extração. No segundo método, a pressão reduzida no lado do permeado leva a perdas de água e mudanças da propriedade da membrana ao longo do experimento. Além disso, os artigos encontrados não relatam valores de reprodutibilidade ou erro experimental que possibilitem verificar a confiabilidade dos métodos utilizados.

### **3.3.1 Sistema de Permeação de Gases com Transdutor de Pressão (TP)**

As propriedades de transporte das membranas líquidas e com transportador fixo foram analisadas através de testes de permeação ao O<sub>2</sub> (White Martins, 99,8% em massa), N<sub>2</sub> (AGA, 99,9% em massa) e ar atmosférico. Os experimentos de permeabilidade foram realizados em uma unidade de permeação de gases padrão do laboratório, conforme ilustrado na Figura 3.5.



Legenda:

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| 1. Milivoltímetro (mV)                           | 6. Célula de permeação de aço        |
| 2. Válvula de controle da pressão de alimentação | 7. Saída do transdutor               |
| 3. Manômetro                                     | 8. Válvula de isolamento do sistema  |
| 4. Saída para o sistema de vácuo                 | 9. Saída para o fluxímetro de bolhas |
| 5. Entrada de gás                                | 10. Transdutor de pressão            |

Figura 3.5. Fotografia e fluxograma do sistema de permeação de gases com transdutor de pressão (TP) utilizado nos testes de permeação.

Mantendo a pressão de alimentação constante, a permeabilidade dos gases puros e da mistura é obtida através do aumento da pressão no lado do permeado. A pressão nesse lado é convertida em sinal elétrico (milivoltímetro) com o auxílio de um transdutor de pressão (Cole-Parmer, modelo 07356-12). Cabe ressaltar que na permeação de membranas líquidas foi acoplado um saturador antes do gás entrar na célula de permeação para minimizar a evaporação de solvente e a mudança nas propriedades da membrana. A unidade de permeação de gases foi previamente caracterizada com auxílio de uma membrana de poli(dimetil siloxano), PDMS, cujos valores de permeabilidade e seletividade estão estabelecidos na literatura.

Inicialmente, a espessura da membrana preparada foi medida com um micrômetro (Mitutoyo). Em seguida, a membrana foi transferida para a célula de permeação, que foi hermeticamente fechada. Foi aplicado vácuo (bomba de vácuo Edwards E2M-1), por alguns minutos, para evitar contaminação de outros gases que pudessem estar presentes na linha. Então, a pressão de alimentação foi ajustada ao valor desejado. No lado do permeado, a pressão retornou a valores equivalentes ao atmosférico através da passagem do gás de interesse. Cabe ressaltar que esta etapa para

as membranas líquidas não foi realizada, devido ao problema de o vácuo retirar a solução dos poros da membrana.

Durante a permeação, os dados da corrente elétrica relativos à variação de pressão do permeado foram armazenados em um sistema de aquisição de dados (IQ Logger VmA-40). A permeabilidade foi calculada ao final dos testes, considerando uma área de permeação igual a 4,8 cm<sup>2</sup>. A pressão de alimentação aplicada nos testes foi variada para caracterizar a ocorrência do transporte facilitado nas membranas.

### 3.3.1.1 Determinação da Permeabilidade e Seletividade

Considerando o escoamento unidirecional do gás através da membrana, a permeabilidade ( $P_i$ ) pode ser descrita pela Equação (3.2).

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p_i / l} \quad (3.2)$$

onde  $J_i$  é o fluxo do gás através da membrana,  $\Delta p_i$  é a diferença de pressão e  $l$  é a espessura da membrana. As unidades mais utilizadas para a permeabilidade são GPU (*gas permeation unit*, equivalente a 10<sup>6</sup> cm<sup>3</sup>(CNTP).cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.cmHg<sup>-1</sup>) e Barrer (correspondente a 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(CNTP).cm.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.cmHg<sup>-1</sup>).

Considerando que no lado do permeado possa ser admitido o comportamento ideal dos gases, o fluxo normalizado para as condições normais de temperatura e pressão pode ser calculado conforme apresentado na Equação (3.3).

$$J_i = \frac{dV_i}{dt} \frac{1}{A} = \frac{dn_i}{dt} \left( \frac{T_{CNTP} R}{P_{CNTP}} \right) \frac{1}{A} \quad (3.3)$$

onde  $A$  é a área de permeação,  $R$  é a constante dos gases,  $T_{CNTP}$  e  $P_{CNTP}$  são os valores de temperatura e pressão nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP),  $dn_i/dt$  é a variação no número de moles do gás por tempo e  $dV_i/dt$  é a variação do volume permeado de gás por tempo.

A variação do número de moles do gás,  $dn/dt$ , pode ser calculada considerando comportamento ideal para o gás que ocupa o permeado, cujo volume é conhecido ( $V_S$ ), conforme a Equação (3.4).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} \frac{V_S}{T_{AMB} R} \quad (3.4)$$

onde  $T_{AMB}$  é a temperatura ambiente e  $dp/dt$  é a variação da pressão com o tempo, determinada a partir da curva de calibração para o sistema, em que o sinal elétrico (mV) é convertido em pressão.  $V_S$  é volume do sistema, calculado como indicado no item 3.3.1.3. A substituição destas equações na Equação (3.2) resulta na Equação (3.5).

$$P/l = \frac{dp}{dt} \left( \frac{V_S}{A \Delta p} \right) \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{AMB} P_{CNTP}} \right) \quad (3.5)$$

A seletividade ideal ( $\alpha_{ij}$ ) é calculada a partir da razão entre as permeabilidades dos gases, conforme apresentado na Equação (2.12), apresentado na revisão bibliográfica.

### 3.3.1.2 Determinação da Curva de Calibração

A calibração do sistema de permeação de gases foi determinada pela medição da variação da pressão em um manômetro do tipo coluna d'água, conectado no lado do permeado da célula de permeação hermeticamente fechada e sem membrana. A variação de pressão ( $p$ ) do sistema, dado pelo deslocamento da água na coluna, promoveu a alteração no sinal ( $s$ ) do milivoltímetro que está conectado ao transdutor de pressão. Portanto, obteve-se a inclinação da reta  $ds/dp$  que é usado para converter o sinal do milivoltímetro em pressão. Na Figura 3.6 temos a curva de calibração do sistema.

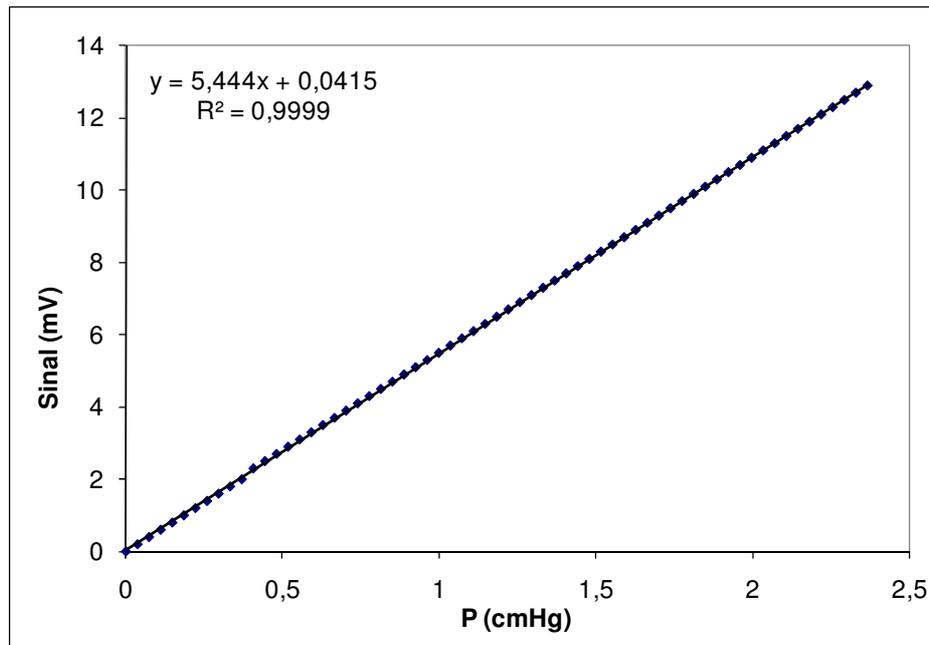


Figura 3.6. Curva de calibração do sistema de permeação de gases.

### 3.3.1.3 Determinação do Volume do Sistema

A determinação do volume do sistema foi realizada através da permeação de nitrogênio numa membrana porosa de poli(éter sulfona). A pressão de alimentação foi variada de 0,2 a 1 bar, e o fluxo correspondente foi medido por meio de um medidor de vazão por deslocamento de bolhas (bolhômetro), conectado na saída do permeado. Então, pela variação de fluxo do gás com a pressão aplicada, obtemos a inclinação da reta  $dJ/dp$ .

Para obter-se  $dp/dt$ , sabe-se que a variação de sinal elétrico está relacionada à variação de pressão do permeado com o tempo, detectado pelo transdutor de pressão. Logo, obtêm-se a inclinação da reta  $ds/dt$ , que dividindo pelo valor da inclinação da reta  $ds/dp$  dada pela calibração do sistema, origina o valor do  $dp/dt$ , sendo aplicado na Equação (3.7), que é a equação do volume do sistema ( $V_s$ ).

$$V_s = A \cdot \Delta p \cdot P_{CNTP} \cdot \frac{dJ}{dp} \cdot \frac{1}{dp/dt} \quad (3.7)$$

Para o sistema de permeação de gás com transdutor de pressão (TP) e o sistema acoplado TP e sensor de oxigênio (SO), o valor determinado para o volume do sistema foi de aproximadamente 30 cm<sup>3</sup>.

### 3.3.2 Sistema de Permeação de Gás com Sensor de Oxigênio (SO)

Para obter a permeabilidade de O<sub>2</sub> em membranas líquidas, foi utilizada uma célula para o processo difusivo. Do lado da alimentação passa o ar e no lado do permeado passa o N<sub>2</sub> como gás de arraste, e suas vazões foram medidas através de vazômetros. No lado do permeado está conectado um sensor que detecta oxigênio (modelo FOXY-R 1000 microns), acoplado a um espectrômetro de fluorescência (USB 4000-FL, 350-1000 nm) e os dados são visualizados e coletados pelo *software* OOISENSOR da Ocean Optics. Ambas as correntes gasosas, ar e nitrogênio, passam por saturadores com água para minimizar a evaporação do solvente presente nos poros da membrana.

O sensor de oxigênio é previamente calibrado, a temperatura constante, através da detecção de intensidades de fluorescências referentes à passagem de O<sub>2</sub> nas porcentagens de 0 e 21%, permitindo determinar, pelo algoritmo linear de Stern-Volmer, a constante de Stern-Volmer ( $k_0$ ) a qual realiza a conversão da intensidade de fluorescência detectado pelo sensor em porcentagem de O<sub>2</sub>, esta conversão é dada pelo *software* OOISENSOR.

O procedimento de difusão inicia com a entrada de ar na célula de permeação, então o O<sub>2</sub> do ar permeia a membrana líquida, devido à variação de concentração ou pressão parcial de O<sub>2</sub> entre os dois lados da membrana; por fim, O<sub>2</sub> é arrastado pelo gás nitrogênio e detectado no sensor de oxigênio. Portanto, com o valor da vazão de nitrogênio e da concentração de oxigênio que permeou, detectada pelo sensor, podemos obter o valor de permeabilidade do O<sub>2</sub>, sendo verificado pela Equação (3.8).

$$P_{O_2} = \frac{X_{O_2} J l}{\Delta p} \quad (3.8)$$

onde  $X_{O_2}$  a fração mássica de  $O_2$  na corrente de arraste (nitrogênio),  $J$  o fluxo do gás de arraste com oxigênio,  $l$  a espessura da membrana e  $\Delta p$  a variação de pressão parcial do oxigênio através da membrana. Na Figura 3.7, temos o esquema do sistema de permeação com sensor de oxigênio (SO). Cabe ressaltar que a validação do uso deste sistema foi obtida pela determinação da permeabilidade em membranas líquidas contendo apenas água, cujo valor da permeabilidade foi comparado com o valor teórico de permeabilidade do  $O_2$  em água encontrado na literatura.

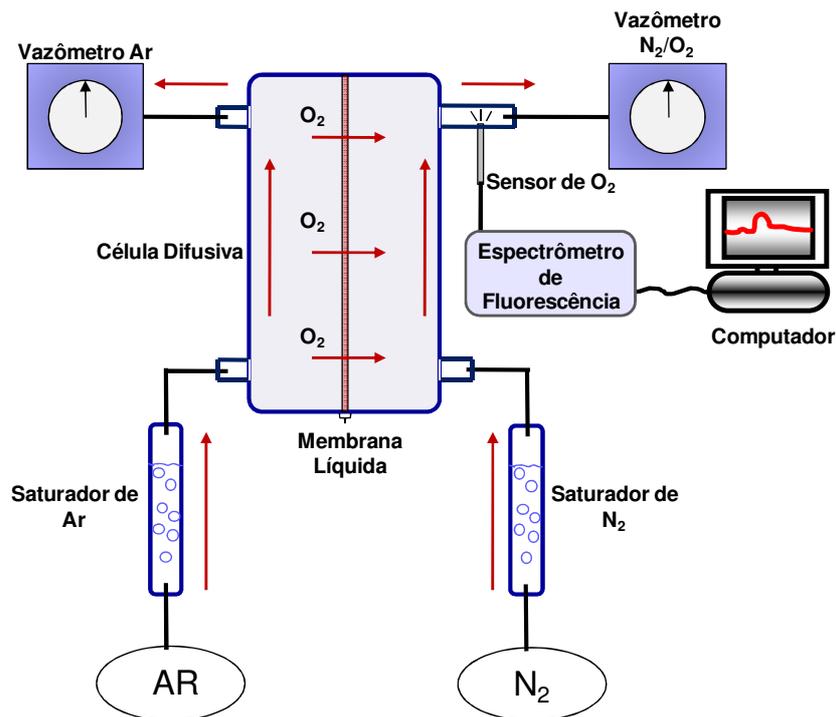


Figura 3.7. Esquema do sistema de permeação de gás com sensor de oxigênio (SO) para obtenção da permeabilidade de  $O_2$  em membranas líquidas.

### 3.3.3 Sistema de Permeação de Gases acoplando Transdutor de Pressão (TP) e Sensor de Oxigênio (SO)

O novo sistema de permeação de gases acoplando dois instrumentos de medidas, o transdutor de pressão e, de modo pioneiro, um sensor de oxigênio comercial (Ocean Optics), foi utilizado para caracterizar tanto membranas líquidas quanto membranas com transportador fixo.

O novo sistema de permeação possibilita a medição com maior sensibilidade e o uso de mistura de gases, sendo um avanço significativo na obtenção de permeabilidades mais precisas destas misturas gasosas. Em particular, para a separação de O<sub>2</sub>, o uso do sensor de O<sub>2</sub> comercial permitiria obter a variação da pressão parcial do componente de interesse de forma mais simples. Para obter os valores de permeabilidade pelo transdutor de pressão o cálculo é o mesmo realizado para o sistema de permeação do item 3.3.1. Enquanto pelo sensor, como ocorre acúmulo de gás no lado do permeado, este detecta a variação da pressão parcial de oxigênio (ou porcentagem de O<sub>2</sub>), de modo que a permeabilidade pode ser calculada pela Equação (3.9), apresentada a seguir:

$$P/l = \frac{d(\%O_2)}{dt} \left( \frac{V_S}{A\Delta p} \right) \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{AMB}} \right) \cdot 10^{-2} \quad (3.9)$$

Na Figura 3.8, está representado o esquema ilustrativo do novo sistema de permeação de gases.

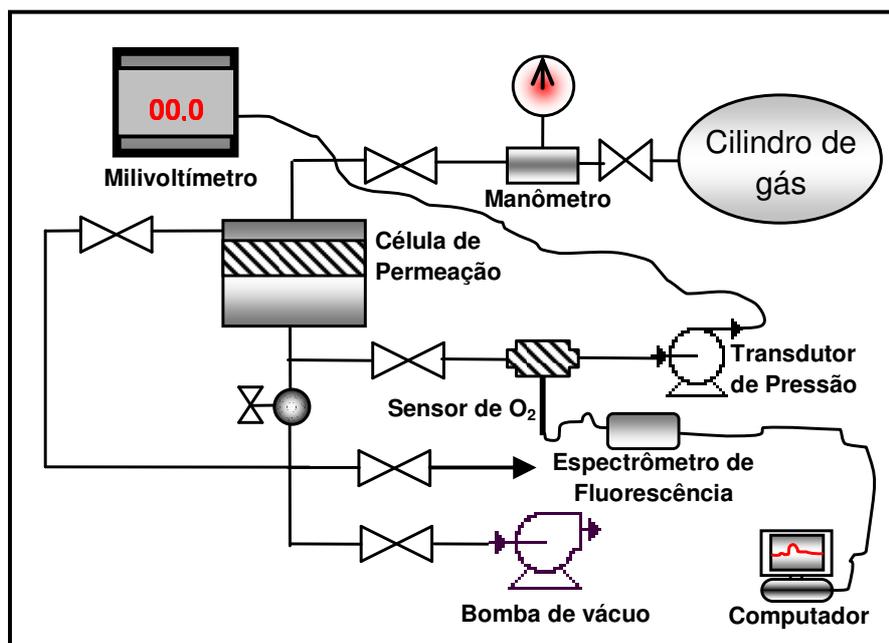


Figura 3.8. Esquema do novo sistema de permeação de gás acoplado transdutor de pressão (TP) e sensor de oxigênio (SO) para obtenção da permeabilidade dos gases ML e MTF.

### **3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOTRANSPORTADORES E DAS MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO**

#### **3.4.1 Espectrofotometria UV/Vis**

Os biotransportadores foram caracterizados pelas análises de espectros de absorção obtidos em espectrofotômetro UV/VIS (Shimadzu modelo UV-2401PC), determinando-se a redução a  $\text{Fe}^{+2}$  das proteínas, a estabilidade dos biotransportadores a autooxidação e a estabilidade química destes incorporadas nas membranas de PVA.

#### **3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Através da microscopia eletrônica de varredura (Quanta 200, FEI Company) foram analisadas as morfologias da camada superficial e da seção transversal das membranas densas integrais e compostas. Para isso, as amostras foram congeladas em nitrogênio líquido para minimizar a deformação mecânica durante a fratura da seção transversal. Todas as amostras foram metalizadas por deposição de uma fina camada (300 Å) de ouro em um metalizador a frio (*sputtering, Jeol*), para evitar aquecimento excessivo durante a análise por MEV.

#### **3.4.3 Análise Térmica**

As análises térmicas foram realizadas através de ensaios na termogravimetria (TGA, Perkin Elmer Pyris 1) e calorimetria diferencial de varredura (DSC, Perkin Elmer DSC-7). Nas análises de TGA utilizou-se aproximadamente 4 mg de amostras que foram mantidas a 50°C por 1 minuto, seguido pelo aquecimento, a 10°C/min, até 900°C, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

Na análise de DSC, cerca de 5 mg da amostra foram submetidos a uma razão de aquecimento de 10°C/min, de 0 a 250°C, sob atmosfera de nitrogênio a 20 mL/min. Foram realizados dois estágios de aquecimento, sendo que a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e a entalpia de fusão do segundo aquecimento foram considerados na análise.

#### **3.4.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A determinação da estrutura química dos filmes formados foi investigada através de ensaios de infravermelho (espectrômetro FTIR de refletância total atenuada, Perkin Elmer). Os espectros foram determinados através de 6 varreduras, com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

No Anexo é apresentado um estudo preliminar da incorporação de sais e nanopartículas de Co na matriz polimérica através de uma nova metodologia desenvolvida pelo Laboratório de Processos com Membranas (PAM). Foi analisada a interação entre os sais e nanopartículas com o polímero através de espectrofotometria UV/Vis e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), e também as interações dos sais e nanopartículas de Co com o  $\text{O}_2$  pela análise da temperatura programada de dessorção (TPD), verificando a possibilidade de uso como agentes transportadores de oxigênio.

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1 INTRODUÇÃO

Foram realizados estudos com os dois tipos de membranas de transporte facilitado. Para as membranas líquidas suportadas (MLS ou ML) foram determinadas a permeabilidade e seletividade com os sistemas de permeação de gases. Além disso, foi avaliada a estabilidade dos biotransportadores pelos espectros UV/Vis e os valores dos coeficientes de autooxidação destas soluções foram calculados.

Para as membranas com transportador fixo (MTF), foi analisada a interação do polímero e o biotransportador pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Além disso, caracterizou-se o transporte pelo sistema de permeação de gases e, por fim, verificou-se a estabilidade do biotransportador na matriz polimérica pelos espectros UV/Vis.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO NOVO SISTEMA DE PERMEACÃO DE GASES ACOPLANDO TRANSDUTOR DE PRESSÃO E SENSOR DE O<sub>2</sub>

Para analisar os principais parâmetros, permeabilidade e seletividade, nas membranas de transporte facilitado, foi desenvolvido um novo sistema de permeação de gases ao qual foram acoplados dois instrumentos de medidas, um transdutor de pressão e um sensor de oxigênio. O primeiro é utilizado para a medida da variação de pressão no lado do permeado, possibilitando a determinação da permeabilidade das membranas, enquanto o segundo permite a medição da variação da fração mássica de O<sub>2</sub> no lado do permeado da membrana.

Com isso, o novo sistema de permeação permite a medição com maior sensibilidade e a utilização de mistura de gases em condições de baixa vazão de permeado, sendo um avanço significativo na obtenção de permeabilidades mais precisas

destas misturas gasosas. Nos trabalhos observados na literatura os erros experimentais não são apresentados.

Para validar a utilização deste novo sistema de permeação de gases, foram obtidos os valores de permeabilidade e seletividade com membranas de poli(dimetil siloxano) (PDMS), e comparados com valores bem conhecidos da literatura (BLUME *et al.*, 1991). A Figura 4.1 apresenta a variação do sinal, em mV, obtida pelo transdutor de pressão para os gases O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, sendo convertido em pressão através da curva de calibração apresentada na Figura 3.6. Através das equações (3.5) e (3.6), vistas anteriormente, é possível calcular os valores de permeabilidade dos gases e a seletividade ideal ao oxigênio.

A Figura 4.2 mostra a variação da concentração de O<sub>2</sub> no lado do permeado para O<sub>2</sub> puro e para ar. A partir da equação (3.8) é possível calcular os valores de permeabilidade e seletividade de O<sub>2</sub> nas duas condições. Vale ressaltar que, no lado do permeado, temos um sistema fechado (há acúmulo de gás) e, inicialmente, a pressão é atmosférica, por isso pelo sensor de O<sub>2</sub> o experimento inicia-se com concentração de O<sub>2</sub> a 21%. Os experimentos foram feitos em triplicata.

As condições experimentais para estes testes foram as seguintes: Pressão de Alimentação = 0,5 bar, Temperatura do sistema = 25°C (298K), Volume do sistema = 30 cm<sup>3</sup>, Área de Permeação = 4,8 cm<sup>2</sup> e Espessura da membrana = 300 μm.

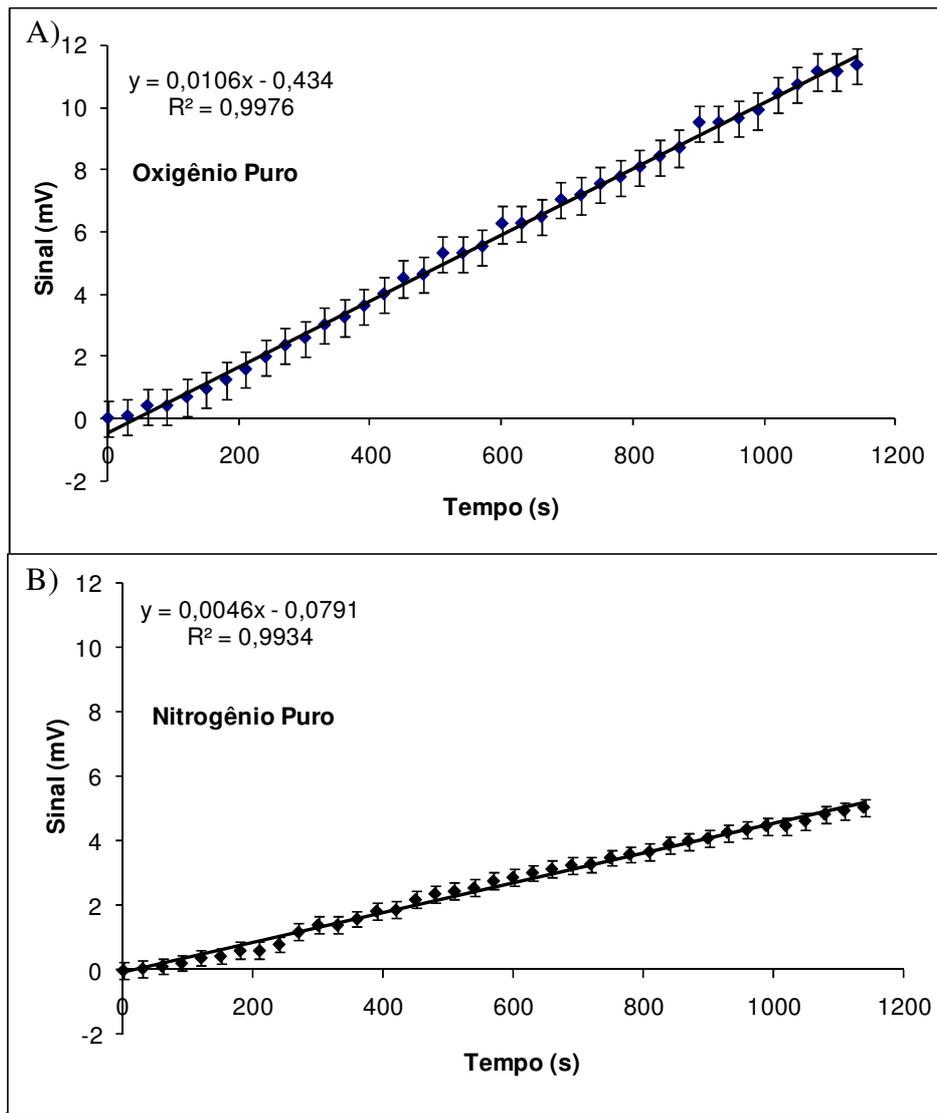


Figura 4.1. Variação do sinal (mV) do transdutor de pressão com o tempo, utilizado para determinar a permeabilidade nas membranas de PDMS. (A) O<sub>2</sub>; (B) N<sub>2</sub>.

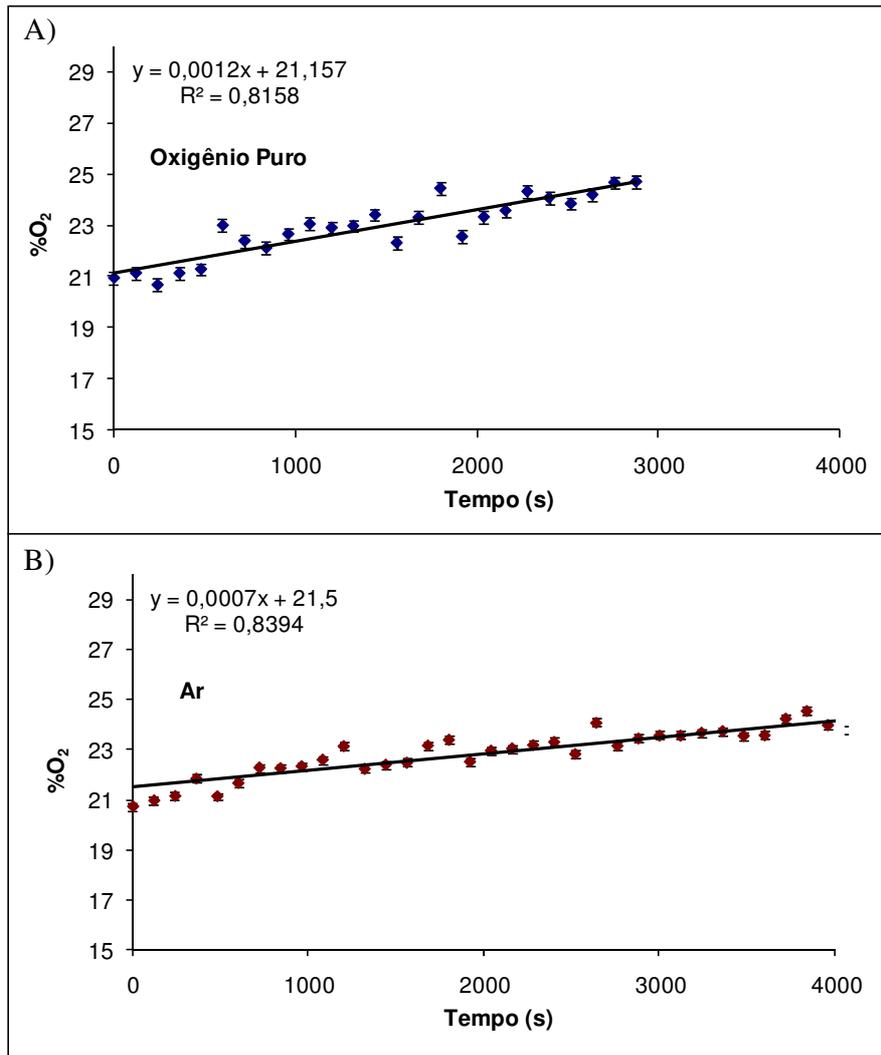


Figura 4.2. Variação da concentração de O<sub>2</sub> (%O<sub>2</sub>) com o tempo, obtida pelo sensor de O<sub>2</sub> para determinar a permeabilidade das membranas de PDMS. (A) O<sub>2</sub>; (B) ar.

Na Tabela 4.1 pode-se observar a comparação dos valores de permeabilidade e seletividade obtidos pelos dois instrumentos de medição com os valores teóricos da literatura. O valor de permeabilidade de N<sub>2</sub> dado pelo sensor de O<sub>2</sub> foi calculado através da diferença entre as permeabilidades de O<sub>2</sub> na permeação com O<sub>2</sub> puro e no ar. É possível concluir que o novo sistema de permeação é válido para a determinação dos parâmetros de transporte nas membranas para separação de gases.

Tabela 4.1: Comparação da permeabilidade (P) e da seletividade ( $\alpha$ ) obtidos no novo sistema de permeação de gases para as membranas de PDMS com valores da literatura.

	$PO_2^a$	$PN_2^a$	$P_{Ar}^a$	$\alpha_{O_2/N_2}$
<b>Literatura (BLUME <i>et al.</i>, 1991)</b>	600	280	-	2,2
<b>Transdutor de Pressão</b>	588	250	321 <sup>b</sup>	2,3
<b>Sensor de O<sub>2</sub></b>	591	275 <sup>c</sup>	316 <sup>d</sup>	2,2

<sup>a</sup>Barrer; <sup>b</sup>Valor calculado a partir dos dados dos gases puros; <sup>c</sup>Valor calculado a partir dos dados do O<sub>2</sub> puro e do ar sintético; <sup>d</sup>Valor de Permeabilidade de O<sub>2</sub> no ar.

### 4.3 MEMBRANAS LÍQUIDAS SUPORTADAS (MLS ou ML)

#### 4.3.1 Processo de Redução do Fe<sup>+3</sup> para Fe<sup>+2</sup> dos Biotransportadores

Na separação de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> através de membranas de transporte facilitado, temos que o ferro da mioglobina (Mb) e da hemoglobina (Hb) deverá estar na forma reduzida (Fe<sup>+2</sup>) para que ocorra a ligação com a molécula de oxigênio e, conseqüentemente, possibilitar o seu transporte através da membrana. Então, as soluções com os biotransportadores comerciais, que estavam na forma oxidada (Fe<sup>+3</sup>) metamioglobina (metMb) e metahemoglobina (metHb), foram reduzidas com ditionito de sódio. Na Figura 4.3 é possível verificar pela espectrofotometria UV/Vis os espectros característicos da metMb e oximioglobina (oxiMb) e, também, metHb e oxihemoglobina (oxiHb).

Estes espectros foram considerados de modo qualitativo. As soluções de oxiMb apresentam duas bandas de absorção na região visível, uma em 543 nm e outra em torno de 581 nm (coeficiente de extinção  $\epsilon = 14,6 \text{ mM}^{-1}$ ). Para a oxiHb existem, também, duas bandas de absorção na região visível, sendo uma em 541 nm e outra em 577 nm (coeficiente de extinção  $\epsilon = 14,6 \text{ mM}^{-1}$ ). A metMb e metHb apresentam bandas de absorção na região visível em 630 nm e 631 nm, respectivamente, de menor intensidade. Além disso, na região de Soret, as soluções oxiMb e oxiHb absorvem nas bandas de 418

nm e 415 nm, respectivamente, enquanto a metMb e metHb absorvem em 408 nm e 405 nm, respectivamente. Estes valores experimentais das bandas de absorção e seus comprimentos de ondas são semelhantes aos valores encontrados na literatura (ANTONINI e BRUNORI, 1971).

Portanto, nos espectros de absorção apresentados na Figura 4.3 observam-se as diferentes formas da Mb e Hb, identificadas por uma técnica analítica simples, como a espectrofotometria no visível. Com isso, foi verificado que a metodologia aplicada para reduzir a metMb e metHb comerciais foi efetiva, mantendo a conformação nativa ou original da proteína.

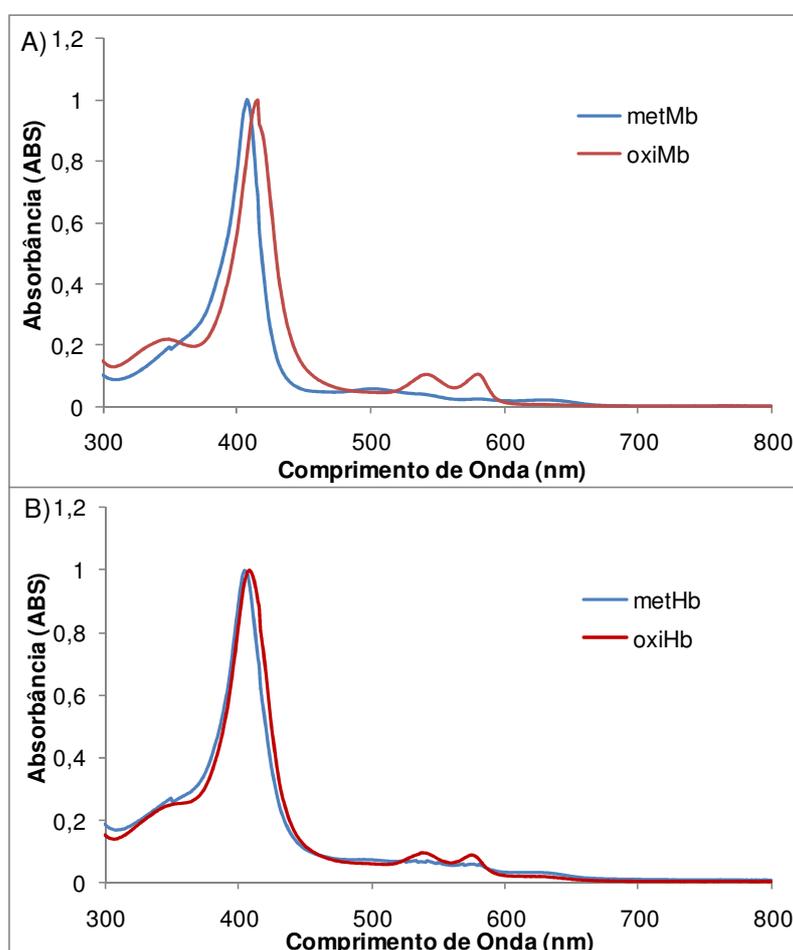


Figura 4.3. Espectros de absorção UV/Vis das soluções tampão (pH = 7,0 e T = 25°C) dos biotransportadores. A) Espectros de metMb e oxiMb; B) Espectros de metHb e oxiHb.

### 4.3.2 Estabilidade dos Biotransportadores ao Processo de Oxidação

Um parâmetro importante para as membranas de transporte facilitado é a estabilidade química do transportador, pois ele tem que estar na forma ativa para que ocorra o transporte do componente de interesse. Visando a avaliar a estabilidade dos transportadores investigados, foram conduzidos testes com soluções de oxiMb e oxiHb, inicialmente nas concentrações de 60 e 50 g.L<sup>-1</sup> (determinada pelo uso do coeficiente de extinção), respectivamente. Nestes testes, a modificação no espectro de absorção UV/Vis foi acompanhada com o tempo, com o objetivo de avaliar a taxa de oxidação dos íons ferro nas proteínas. Estas soluções com as proteínas reduzidas foram expostas ao ar atmosférico na temperatura de 25°C e os ensaios de autooxidação foram realizados em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV-2401PC).

A Figura 4.4 apresenta os espectros de absorção UV/Vis durante a autooxidação da oxiMb e oxiHb para metMb e metHb, respectivamente, com o tempo de exposição a atmosfera. Para a solução com oxiMb, cujos espectros são dados na Figura 4.4(A), após cerca de 106 horas (4 dias e meio) a oxiMb estava praticamente toda oxidada.

Para a solução com oxiHb, como pode ser observado na Figura 4.4(B), o processo de autooxidação é um pouco mais lento, o que pode ser caracterizado pela presença dos picos típicos da oxiHb mesmo após 180 h de teste. Com isso, conclui-se que, nas condições aplicadas, a hemoglobina tem maior estabilidade do que a mioglobina ao processo de autooxidação, conforme já relatado na literatura.

#### 4.3.2.1. Taxa de Autooxidação

Através dos espectros de absorção apresentados anteriormente, na Figura 4.4, e utilizando o coeficiente de extinção da solução de oxiMb e oxiHb, é possível obter as concentrações destas espécies com o tempo. A Figura 4.5 apresenta os valores calculados para as concentrações das proteínas e observam-se uma acentuada redução na concentração de ambas as espécies nas primeiras horas de exposição.

A taxa de autooxidação da oxiMb é dependente da concentração da proteína disponível para a reação de oxidação, conforme ilustrado na equação (4.1). Os valores

experimentais foram utilizados para a determinação da constante de autooxidação aparente ( $k_{ox}$ ), conforme apresentado na Tabela 4.2.

$$\frac{d[oxiMb]}{dt} = -k_{ox}[oxiMb] \quad (4.1)$$

onde  $k_{ox}$  é a constante de autooxidação aparente e  $[oxiMb]$  é a concentração de mioglobina reduzida presente.

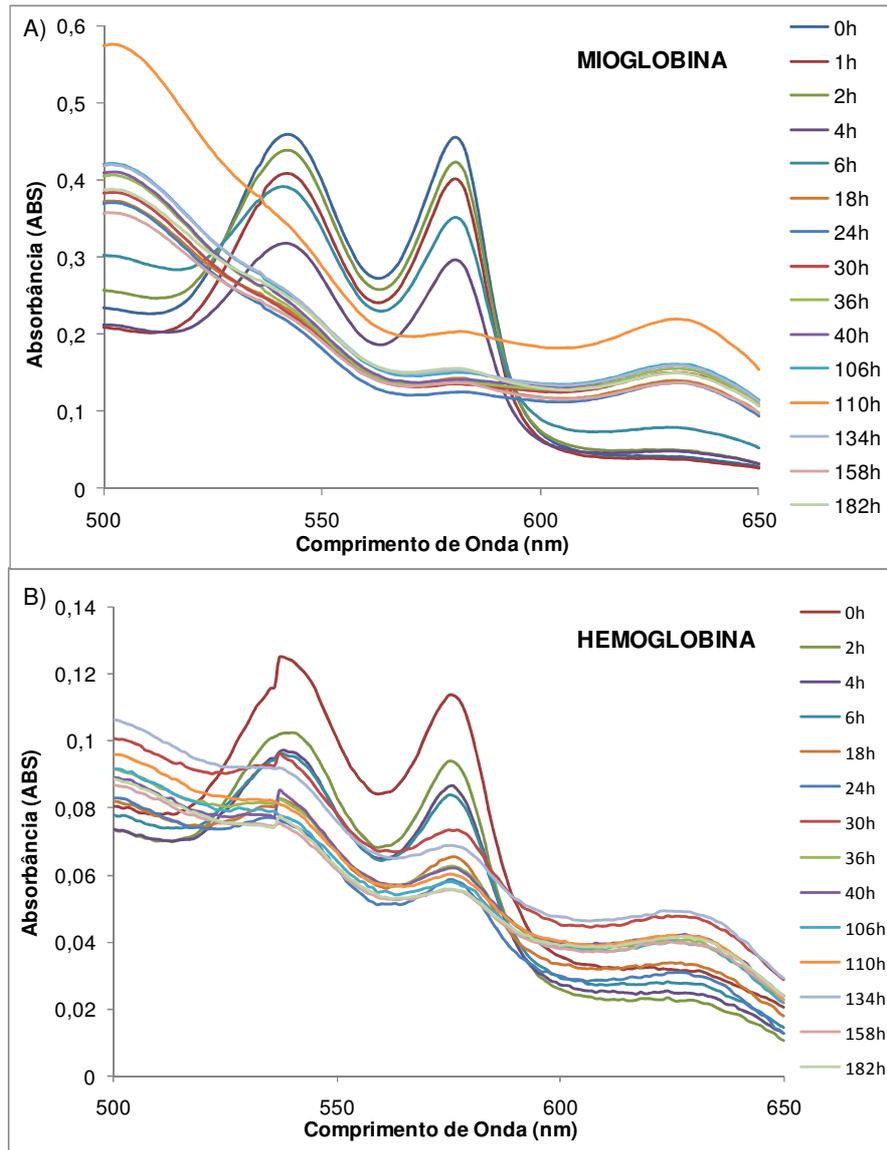


Figura 4.4. Espectros de absorção UV/Vis do processo de oxidação das soluções tampão (pH = 7,0 e T = 25°C) dos biotransportadores. A) Espectros de absorção UV/Vis da solução de oxiMb; B) Espectros de absorção UV/Vis da solução de oxiHb.

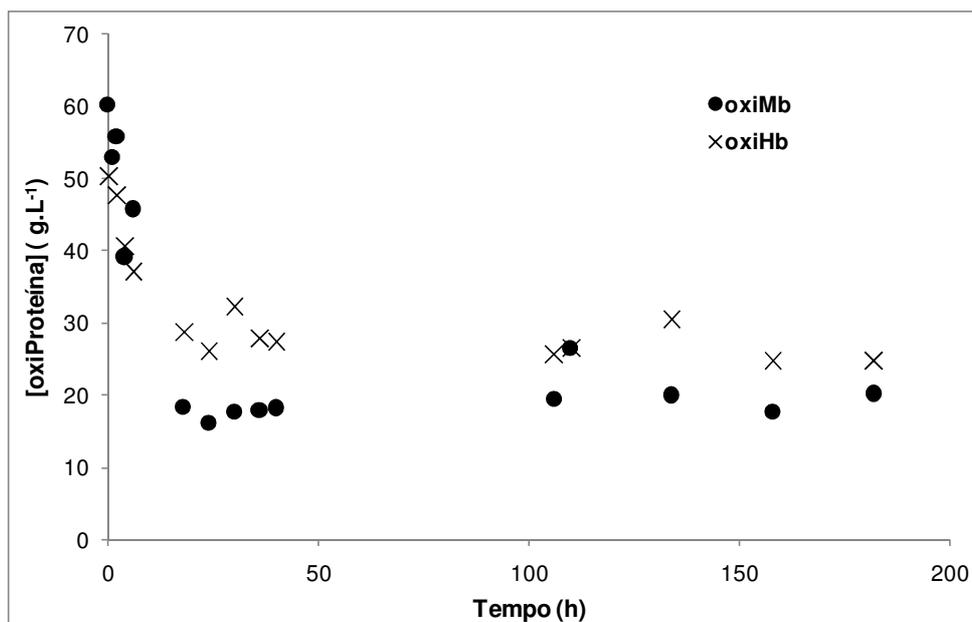


Figura 4.5. Curvas da variação de concentração da proteína reduzida com o tempo, no processo de autoxidação. ● oximiMb; × oxihb.

Tabela 4.2: Taxa de autoxidação de oximiMb e oxihb em água a 25°C

Proteína	$K_{ox}$ (h <sup>-1</sup> )	Correlação ( $R^2$ )
oximiMb	0,058	0,915
oxihb	0,029	0,903

Pela Tabela 4.2, observa-se que a constante da taxa de autoxidação da mioglobina é 2 vezes maior do que da hemoglobina. Para efetuar a comparação da taxa de autoxidação das proteínas é necessário utilizar as soluções em proporção estequiométrica, ou seja, 1 mol do grupo hemo na Mb (proteína monomérica) estão para 4 mols de hemo na Hb (proteína tetramérica). Desta forma, no início do teste de estabilidade à autoxidação as concentrações iniciais da Mb e Hb foram, 60 e 50 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 4.3.3 Obtenção da Permeabilidade e Seletividade dos Biotransportadores nas ML

Para a determinação dos parâmetros de transporte das membranas líquidas com biotransportadores, foram realizados testes de permeação em três diferentes sistemas: 1) Sistema de permeação de gases com medição de variação de pressão dada pelo transdutor de pressão, simbolizada por TP, sendo o sistema de permeação de gases padrão do laboratório; 2) Sistema de permeação de gases com a detecção dada pelo sensor de oxigênio comercial, simbolizada por SO; 3) Sistema de permeação de gases acoplado ao transdutor de pressão (TP) e ao sensor de oxigênio comercial (SO). O sistema TP/SO apresentou mais sensibilidade nas medidas de permeabilidade dos gases e também permite trabalhar com misturas gasosas.

O sistema acoplado TP/SO foi validado pela permeação de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> através das membranas de PDMS, conforme apresentado no item 4.2. No entanto, durante os testes de permeação das membranas líquidas com água e mioglobina, não foi possível obter repetibilidade dos valores de permeabilidade, o que foi atribuído a microvazamentos no sistema. Desta forma, decidiu-se realizar os testes de permeação de gás com os dois instrumentos de medida trabalhando separadamente, em dois sistemas distintos. O transdutor de pressão com o sistema de permeação de gases padrão do laboratório e o sistema com sensor de oxigênio, menos sujeito a problemas de microvazamentos de gás. Estes sistemas foram apresentados na metodologia experimental.

Para validar o uso desses sistemas de permeação, foram realizados testes de permeação com O<sub>2</sub> puro, N<sub>2</sub> puro e ar em membranas líquidas com água. Os valores de permeabilidade obtidos nesses testes foram comparados com os valores teóricos de permeabilidade destes gases na fase aquosa, os quais foram estimados a partir dos valores para os coeficientes de difusividade e de solubilidade destes gases em água (CONNELL, 1997; MALONEY, 2008).

O cálculo da permeabilidade dos gases no sistema TP é realizado conforme demonstrado no item 4.2 para as membranas de PDMS. Para as membranas líquidas, foi utilizada uma pressão de alimentação de 0,5 bar. A espessura da membrana era 145 µm.

No sistema de permeação SO, a permeabilidade de O<sub>2</sub> a partir do ar é determinada como descrito na metodologia experimental. A Figura 4.6 ilustra um

resultado típico obtido nesses experimentos. Neste exemplo, para uma vazão do gás de arraste com valor de  $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , a concentração média de  $\text{O}_2$  em condições de regime estabelecido é de 5%. Nesta Figura, observa-se também que, após cerca de 700 minutos de permeação ocorre um aumento abrupto na concentração do oxigênio, o que foi atribuído à evaporação gradual de água que leva à desobstrução dos poros das membranas. Nos experimentos com ML, para o cálculo da permeabilidade a porosidade da membrana de acetato de celulose (79%) é considerada, pois o gás difunde somente através da água que está impregnada dentro dos poros da membrana.

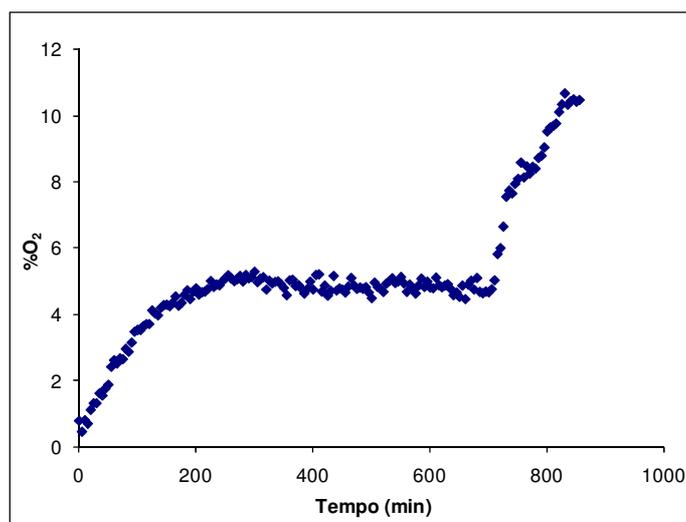


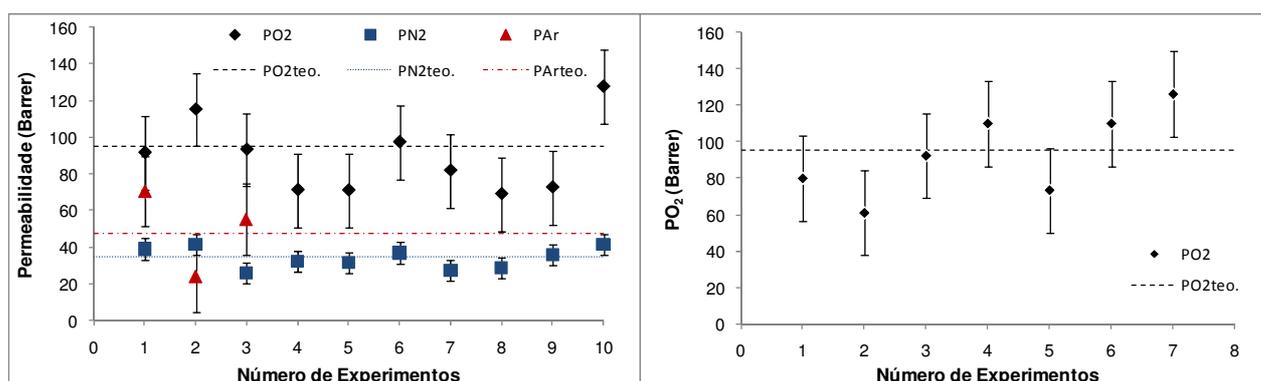
Figura 4.6. Variação da concentração de oxigênio no gás de arraste com o tempo de permeação nas ML, detectado pelo sensor de oxigênio na temperatura ambiente.

Pode ser visto pela Tabela 4.3 que os valores de permeabilidade teórico e obtidos pela permeação, através dos dois sistemas de permeação, estão próximos. Para a permeabilidade de  $\text{O}_2$  no sistema com TP o desvio percentual máximo em relação ao valor teórico foi de 6,3%. No entanto, os desvios-padrão foram bem elevados para ambos os sistemas, como pode ser observado na Figura 4.7. Possíveis causas para estas flutuações são a evaporação da água presente nos poros da membrana e a troca da membrana líquida a cada teste de permeação. Outra possível causa das flutuações é a ocorrência de vazamentos no sistema de permeação com TP. Tais vazamentos se tornam muito significativos frente aos baixos fluxos de permeado. Para o sistema SO, os elevados valores de desvio-padrão podem ser atribuídos a variações na vazão de gás que influencia diretamente na porcentagem de  $\text{O}_2$  no gás de arraste. A calibração do sensor de  $\text{O}_2$  (que é sensível à variação de temperatura) e, por fim, a ocorrência do fenômeno

chamado de *back diffusion* (difusão inversa) ou *back permeation* (permeação inversa) também contribuem para a flutuação experimental. Este fenômeno ocorre quando os componentes gasosos presentes no lado do permeado difundem através da membrana no sentido inverso ao do gás permeante devido à diferença de pressão parcial entre os lados da alimentação e do permeado, a qual também é contrária à dos gases permeantes (LASHKARI, 2008).

Tabela 4.3: Valores de permeabilidade, desvio percentual e desvios-padrão, na permeação de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e Ar nos sistemas com transdutor de pressão (TP) e sensor de O<sub>2</sub> (SO). Pressão de alimentação = 0,5 bar; Vazão de gás de arraste = 0,25cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

	Valor Teórico (MALONEY, 2008)	Sistema com TP	Sistema difusivo com SO
<b>PO<sub>2</sub> (Barrer)</b>	95,0	89,0	93,2
<b>DESVIO (%)</b>	-	6,3	1,9
<b>Desvio Padrão</b>	-	20,1	23,3
<b>PN<sub>2</sub> (Barrer)</b>	35,0	34,1	-
<b>DESVIO (%)</b>	-	2,6	-
<b>Desvio Padrão</b>	-	5,7	-
<b>PAr (Barrer)</b>	47,6	50	-
<b>DESVIO (%)</b>	-	4,9	-
<b>Desvio Padrão</b>	-	19,3	-



(a) Flutuações no Sistema TP

(b) Flutuações no Sistema SO

Figura 4.7. Flutuações dos valores de permeabilidade de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e ar com o número de experimentos realizados nos sistemas de permeação gasosa. a) Flutuações para o sistema TP. b) Flutuações dos valores de permeabilidade de O<sub>2</sub> no sistema SO. As linhas tracejadas representam os valores de permeabilidade teórico dos gases.

Após avaliar a adequação dos sistemas propostos na caracterização da permeabilidade através das membranas líquidas, foram conduzidos testes com as membranas de transporte facilitado contendo biotransportadores. Inicialmente, foi avaliado o efeito da concentração de biotransportadores sobre a permeabilidade da membrana. A concentração de Mb e Hb reduzida nas membranas foi variada, utilizando-se o sistema SO, com vazões de gás de arraste em torno de  $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Cabe ressaltar que cada ponto experimental foi obtido com uma membrana recém-preparada, visando a minimizar os erros que poderiam advir de uma possível oxidação da proteína ao longo dos testes ou pela desobstrução dos poros da membrana.

Como pode ser observado na Figura 4.8, os desvios-padrão obtidos para as permeabilidades de ML com diferentes concentrações de biotransportadores são elevados, não possibilitando identificar qualquer tendência de variação. Além disso, comparando-se o valor de permeabilidade teórico de  $\text{O}_2$  em água com os valores de permeabilidade de  $\text{O}_2$  nos biotransportadores, conclui-se que não foi possível comprovar a ocorrência de transporte facilitado por essas membranas.

O fato de o transporte facilitado de oxigênio em ML contendo hemoglobina já ter sido relatado em alguns trabalhos na literatura (SCHOLANDER, 1960; CHEN *et al.*, 1996) sugere que as fontes de erros experimentais comentadas anteriormente inviabilizam determinações precisas.

No caso do sistema TP o problema da falta de repetibilidade foi ainda mais pronunciado, não sendo possível avaliar o efeito da concentração dos biotransportadores sobre a permeabilidade das membranas. A falta de sensibilidade do transdutor de pressão para detectar as baixas pressões no lado do permeado, aliada à ocorrência de microvazamentos no sistema e à oxidação da proteína ao longo da permeação, são fatores que podem justificar estes erros experimentais.

Outra possibilidade está relacionada ao fato que a pressão parcial do oxigênio puro pode estar relativamente elevada, o que manteria os biotransportadores saturados e minimizaria a sua contribuição no transporte através da membrana. Pelo modelo da dupla-sorção sabe-se que o transporte facilitado é mais significativo na região de pressões parciais relativamente baixas. Desta forma, foram conduzidos testes utilizando ar em vez de oxigênio, possibilitando, assim, trabalhar com valores de pressão parcial de oxigênio um pouco inferiores ao anteriormente utilizados.

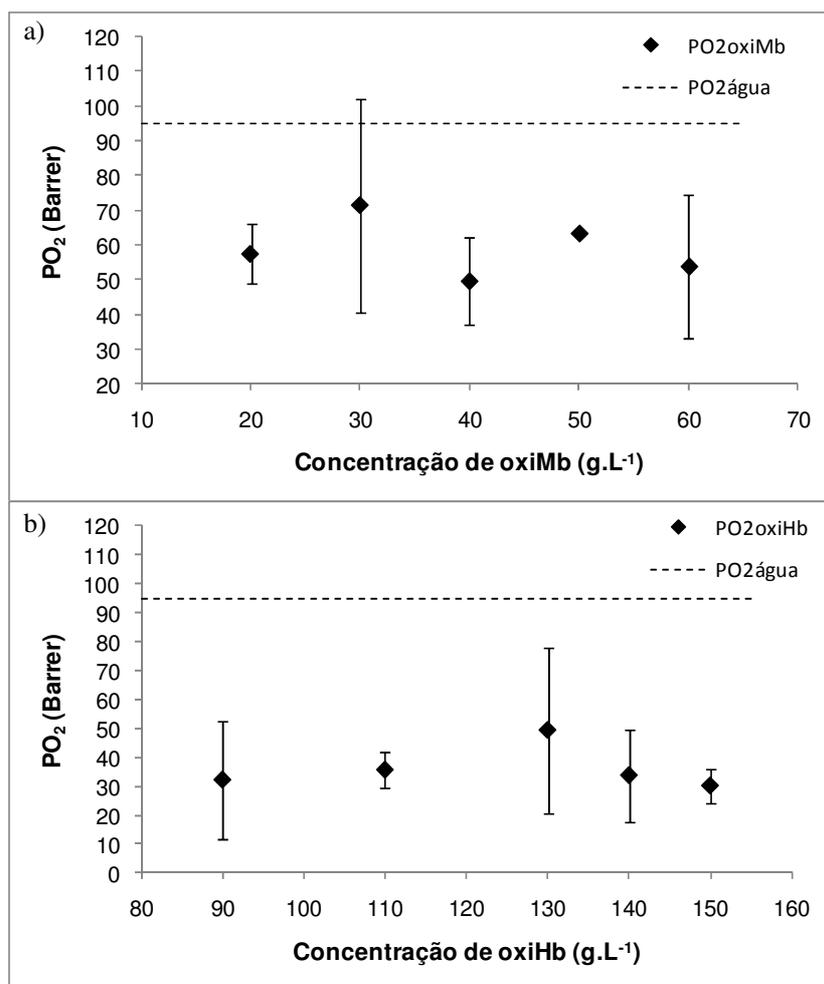


Figura 4.8. Efeito da concentração de biotransportadores na permeabilidade de O<sub>2</sub> em membranas líquidas suportadas para o sistema SO. (a) oximB; (b) oxihb. Temperatura ambiente. As linhas tracejadas são os valores de permeabilidade teórico de O<sub>2</sub> em água.

A Figura 4.9 apresenta a variação de permeabilidade da membrana com a pressão parcial de cada gás e os valores de seletividades obtidos. Na Figura 4.9(a), observa-se que, como esperado, para uma membrana líquida contendo água, a permeabilidade de N<sub>2</sub> se manteve em um valor pequeno e independente da pressão parcial do gás. Para a permeabilidade de O<sub>2</sub>, verificou-se que, com a diminuição da pressão parcial de O<sub>2</sub>, há um aumento da permeabilidade deste, obtendo o comportamento típico de transporte facilitado. A permeabilidade máxima observada de O<sub>2</sub> foi 217 Barrer e a seletividade de 23 na pressão parcial de oxigênio de 0,02 bar e temperatura ambiente. Entretanto, na Figura 4.9 (b) foi possível identificar uma

tendência da variação da seletividade com a diminuição da pressão parcial. Em comparação com os resultados da literatura (FERRAZ, 2003; FIGOLI *et al.*, 2001), temos um valor de seletividade comparável, mas a permeabilidade ainda é baixa.

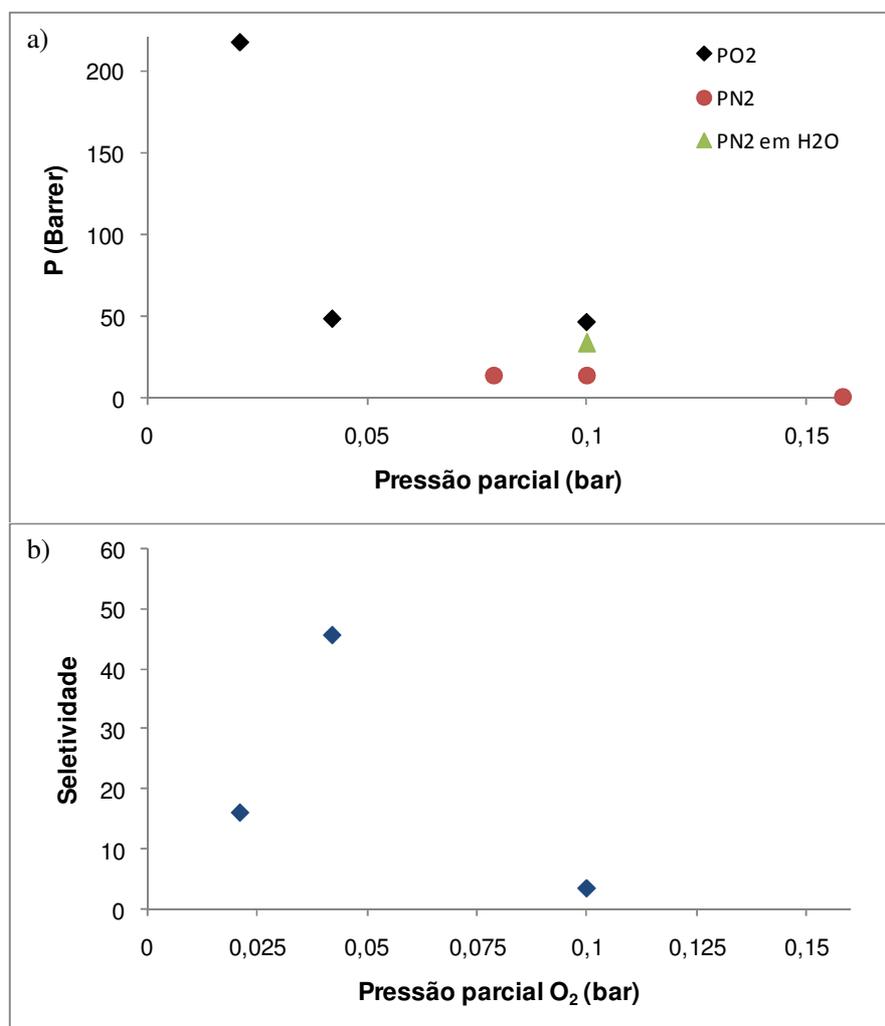


Figura 4.9. Variação da Permeabilidade (a) e da Seletividade (b) com a pressão parcial do O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em membranas líquidas contendo mioglobina. Temperatura ambiente (25°C) e concentração de mioglobina de 30 g.L<sup>-1</sup>.

Os dados obtidos com o uso do sistema TP indicam a ocorrência do transporte facilitado em membranas líquidas contendo mioglobina como transportador. No entanto, o sistema deve ser aperfeiçoado para melhorar a repetibilidade dos resultados.

## 4.4 MEMBRANAS COM TRANSPORTADOR FIXO (MTF)

### 4.4.1 Análise da Interação Polímero-Biotransportador

#### 4.4.1.1 Formação das Membranas com Transportador Fixo

Nos itens a seguir, são apresentadas as análises realizadas para a caracterização das membranas com transportador fixo, tanto as membranas densas integrais, quanto as membranas compostas (suporte + pele), procurando-se identificar as interações entre o PVA e os biotransportadores. A Figura 4.10 apresenta as fotografias das membranas densas, integrais e compostas, formadas com os biotransportadores, tanto na forma reduzida como na forma oxidada das proteínas.

Comparando as fotografias da Figura 4.10(a) e 4.10(d), pode-se observar uma maior homogeneidade nas membranas densas com mioglobina do que com hemoglobina na matriz polimérica, o que pode ser atribuído ao maior tamanho da Hb (55Å) do que da Mb (25Å) (STYIR, 1981; MURRAY, 1996). Nas fotografias da Figura 4.10(b) e 4.10(e) são apresentadas membranas densas integrais, após 15 dias de preparo, originalmente preparadas com os biotransportadores reduzidos. Observa-se que, para um mesmo período de oxidação, a membrana com Mb está totalmente oxidada, enquanto que a membrana com Hb está ainda em processo de oxidação. Esta maior estabilidade também foi verificada em solução, como mostrado anteriormente na Figura 4.4.

Nas fotografias da Figura 4.10(c) e 4.10(f) são apresentadas as membranas compostas, tendo sido utilizado como suporte da camada seletiva de PVA/oxiMb e oxiHb uma membrana de ultrafiltração (G-80, 10 kDa, Osmonics). Pode-se observar que o recobrimento ocorreu de forma uniforme em ambas as condições.

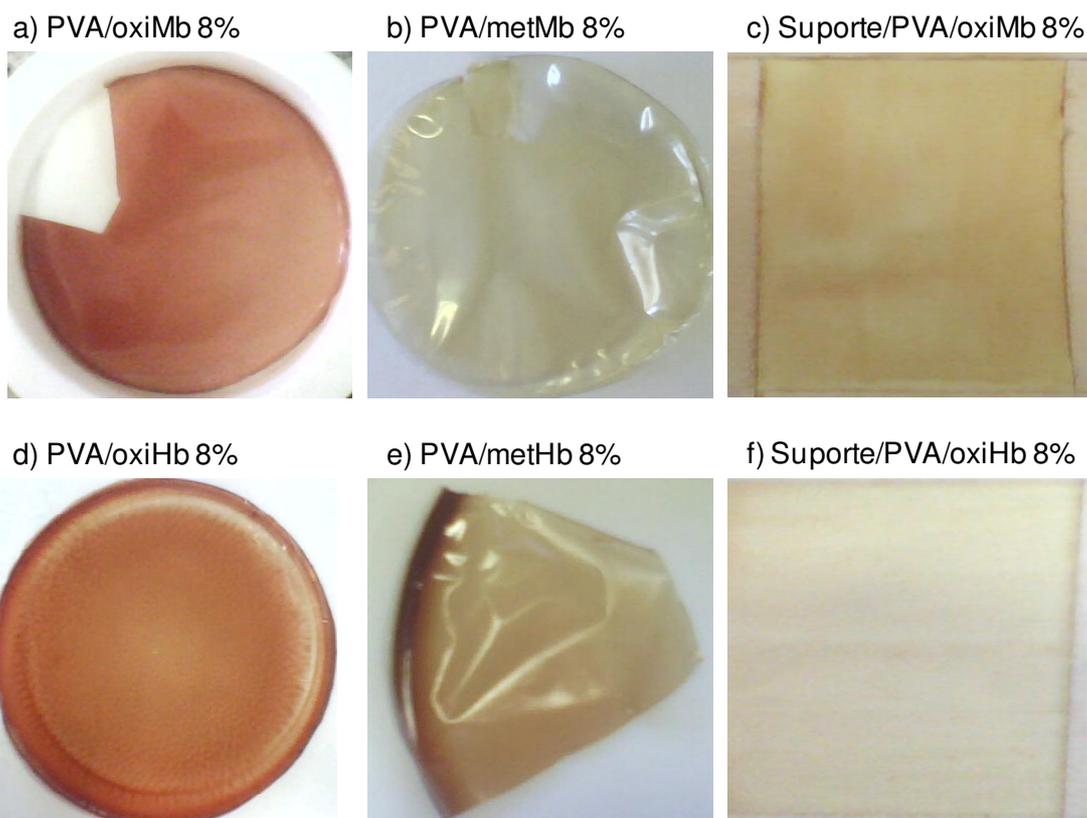


Figura 4.10. Fotografia das membranas com transportador fixo (8%*m/m*). (a) Membrana densa integral PVA/oxiMb; (b) Membrana densa integral PVA/metMb; (c) Membrana densa composta: suporte/PVA/oxiMb 8%*m/m*; (d) Membrana densa integral PVA/oxiHb 8%*m/m*; (e) Membrana densa integral PVA/metHb 8%*m/m*; (f) Membrana densa composta Suporte/PVA/oxiHb 8%*m/m*.

Na Figura 4.11 é apresentado o efeito do tratamento da membrana densa integral contendo mioglobina oxidada com uma solução do agente redutor, ditionito de sódio. O procedimento envolve o contato direto da membrana com a solução de ditionito de sódio (0,01M), até que se note a mudança de coloração da proteína (marrom para vermelho). Após o contato, a membrana é seca à temperatura ambiente.

Como podemos verificar pela Figura 4.11, mesmo após a oxidação total da mioglobina na matriz polimérica foi possível sua regeneração na própria membrana, recuperando sua capacidade de complexar o O<sub>2</sub>. Mas a técnica deve ser aperfeiçoada, haja vista que o PVA e a Mb são hidrossolúveis e, com isso, houve uma solubilização do PVA e da Mb na fase aquosa, diminuindo a resistência da membrana.

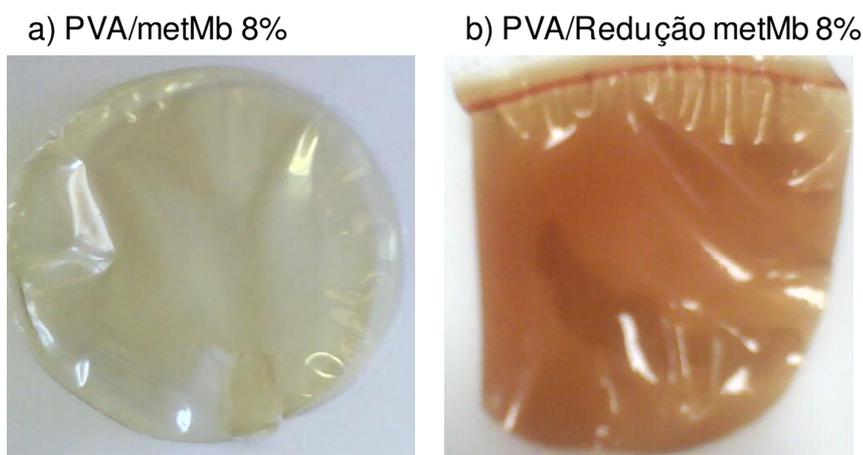


Figura 4.11. Fotografias de membranas originais e recuperadas. (a) Membrana densa integral de PVA/metMb 8%; (b) Membrana integral densa regenerada após tratamento com ditionito de sódio. Ambas a temperatura ambiente.

#### 4.4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias da seção transversal e da camada superficial das membranas densas integrais e compostas com os biotransportadores foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (FEI, Quanta 200). As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, secas em uma estufa a vácuo e recobertas com ouro por deposição a plasma (*sputtering*) e, posteriormente, analisadas. Pelas imagens pode-se inferir sobre a homogeneidade dos biotransportadores na matriz polimérica e a afinidade entre a camada superficial e o suporte microporoso.

Na Figura 4.12, observam-se as fotomicrografias das membranas densas compostas com PVA. Pode-se visualizar na Figura 4.12(A) a camada superficial de PVA, totalmente homogênea e sem poros. Nas fotomicrografias das Figuras 4.12(B) e 4.12(C) são apresentadas as seções transversais da membrana composta, sendo que a pele de PVA ficou bem aderida ao suporte microporoso que proporciona a resistência mecânica às membranas. Além disso, obteve-se uma pele bem fina de valor médio de  $2,32 \mu\text{m}$ , o que é desejável, pois ocasiona menos resistência ao transporte.

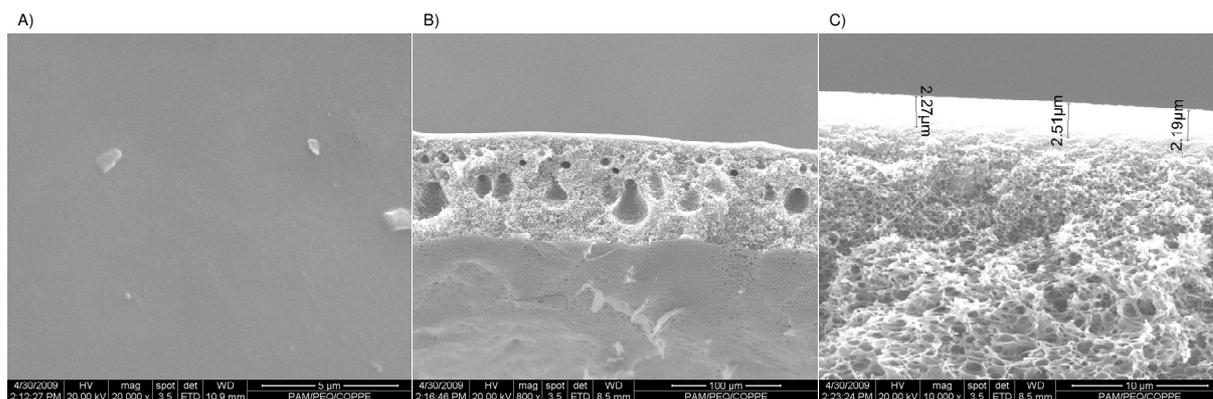


Figura 4.12. Fotomicrografias de MEV das membranas densas compostas de PVA. A) Camada superficial de PVA; B) Seção transversal da membrana composta; C) Detalhe da camada de pele aderida ao suporte microporoso.

Na Figura 4.13, observam-se as fotomicrografias das membranas densas integrais de oxiMb e metMb, assim como a da metMb reduzida com ditionito de sódio. Nas fotomicrografias da Figura 4.13(A) e 4.13(B) é mostrada a camada superficial das membranas com oxiMb, sendo possível observar que a mioglobina está distribuída pelo PVA em aglomerados de partículas protéicas com tamanho estimado de 2 µm. A existência desses aglomerados é uma possível explicação para que o transporte facilitado de oxigênio não ter sido observado nestas membranas. De acordo com a teoria do mecanismo de saltos (“*jump mechanism*”), os agentes complexantes deverão estar próximos o suficiente para possibilitar o salto da molécula permeante entre os agentes transportadores fixos no polímero (CUSSLER *et al.*, 1989).

Na Figura 4.13(C) observa-se a seção transversal da membrana densa integral de oxiMb, com espessura média de 155 µm. Ao longo da espessura da membrana, não são observados aglomerados de oxiMb, o que é mais um indício de que os aglomerados de proteína estejam na superfície do PVA, diminuindo a tendência de transporte facilitado através da membrana. Nas fotomicrografias da Figura 4.13(D) e 4.13(E) se observa a camada superficial de membranas de PVA contendo a proteína oxidada, metMb, sendo possível notar, ainda, a presença de aglomerados, mas em menor número, haja vista que, possivelmente, a membrana já estava em estado avançado de degradação. Na Figura 4.13(F), tem-se a superfície da membrana após a redução da metMb com ditionito de sódio.

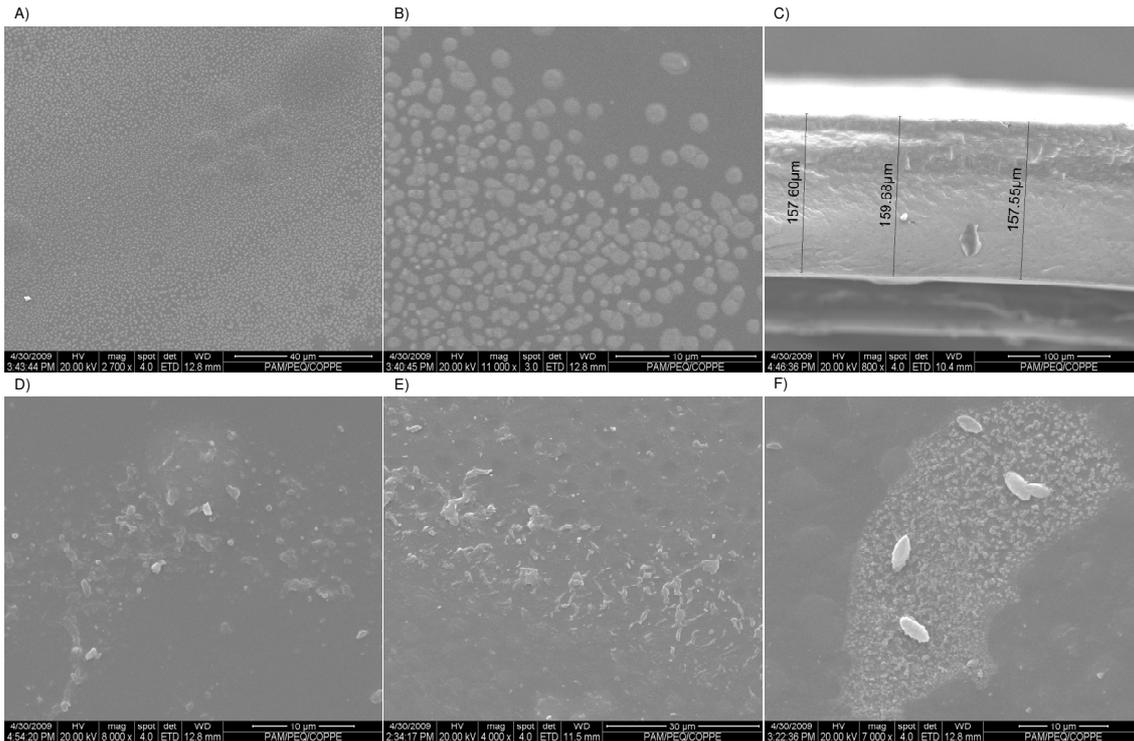


Figura 4.13. Fotomicrografias de MEV das superfícies das membranas densas integrais de PVA/Mb (8%*m/m*). A) Camada superficial de PVA/oxiMb; B) Detalhe da camada superficial de PVA/oxiMb; C) Seção transversal de PVA/oxiMb; D) Camada superficial de PVA/metMb; E) Detalhe da camada superficial de PVA/metMb; F) Detalhe da camada superficial de PVA/metMb reduzida com ditionito de sódio.

Na Figura 4.14, tem-se a seção transversal da membrana composta de PVA/oxiMb. Pode-se observar que a pele da camada seletiva está bem aderida à superfície do suporte microporoso e a espessura da pele foi em torno de 2,6  $\mu\text{m}$ , valor este cerca de 10 a 50 vezes maior que aqueles utilizados em aplicações industriais (BAKER, 2002). Entretanto, esta diferença não interfere nos resultados e conclusões a serem obtidos nesta dissertação. A camada superficial da membrana densa composta de PVA/oxiMb tem as mesmas características superficiais da membranas densas integrais de PVA/oxiMb.

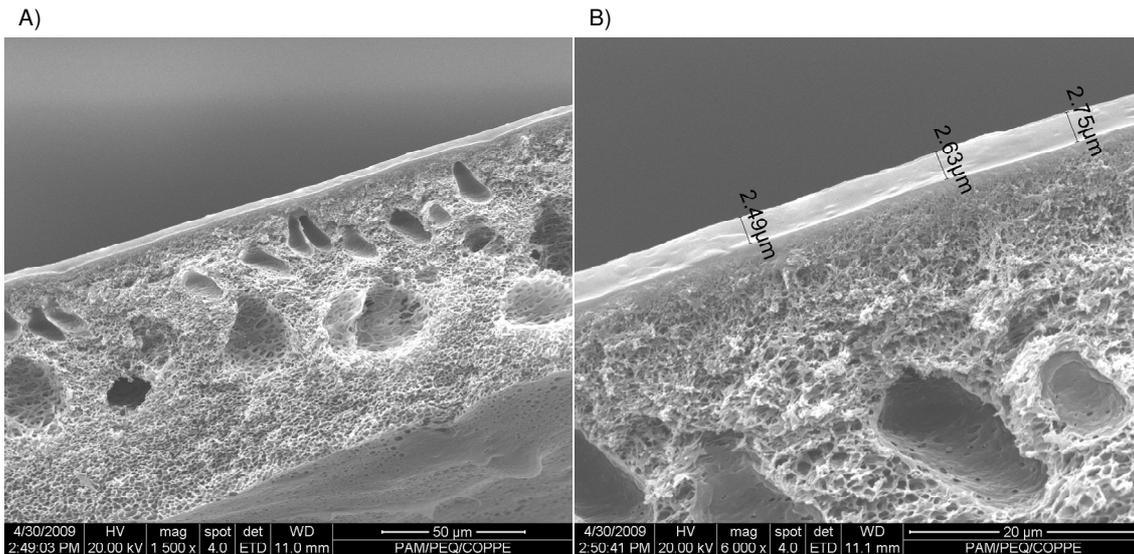


Figura 4.14. Fotomicrografias de MEV das membranas compostas de PVA/oxiMb. A) Seção transversal de PVA/oxiMb 8%; B) Detalhe da camada de pele de PVA/oxiMb aderida ao suporte microporoso.

A Figura 4.15 apresenta as fotomicrografias das membranas densas integrais de PVA/Hb. As Figuras 4.15(A) e 4.15(B) mostram a superfície das membranas com oxiHb, podendo ser visualizado nestas fotomicrografias o mesmo comportamento de aglomeração protéica observado anteriormente para as oxiMb. Entretanto, neste caso, há a formação de grandes aglomerados, os quais puderam ser vistos a olho nu, como mostrado na Figura 4.10.

Na Figura 4.15(C), observa-se a seção transversal da membrana densa integral de oxiHb, com um valor médio de espessura de 29,4  $\mu\text{m}$ . Nesta imagem é possível verificar que a heterogeneidade se mantém ao longo da seção transversal, ao contrário do que foi observado para a mioglobina. Na Figura 4.15(D), tem-se a superfície da membrana densa integral de PVA/metHb, onde se visualiza uma intensificação das fissuras, isso ocorre devido a reticulação na superfície e também que a membrana ficou exposta ao ar atmosférico seco e temperatura ambiente, ressaltando a importância de um armazenamento adequado.

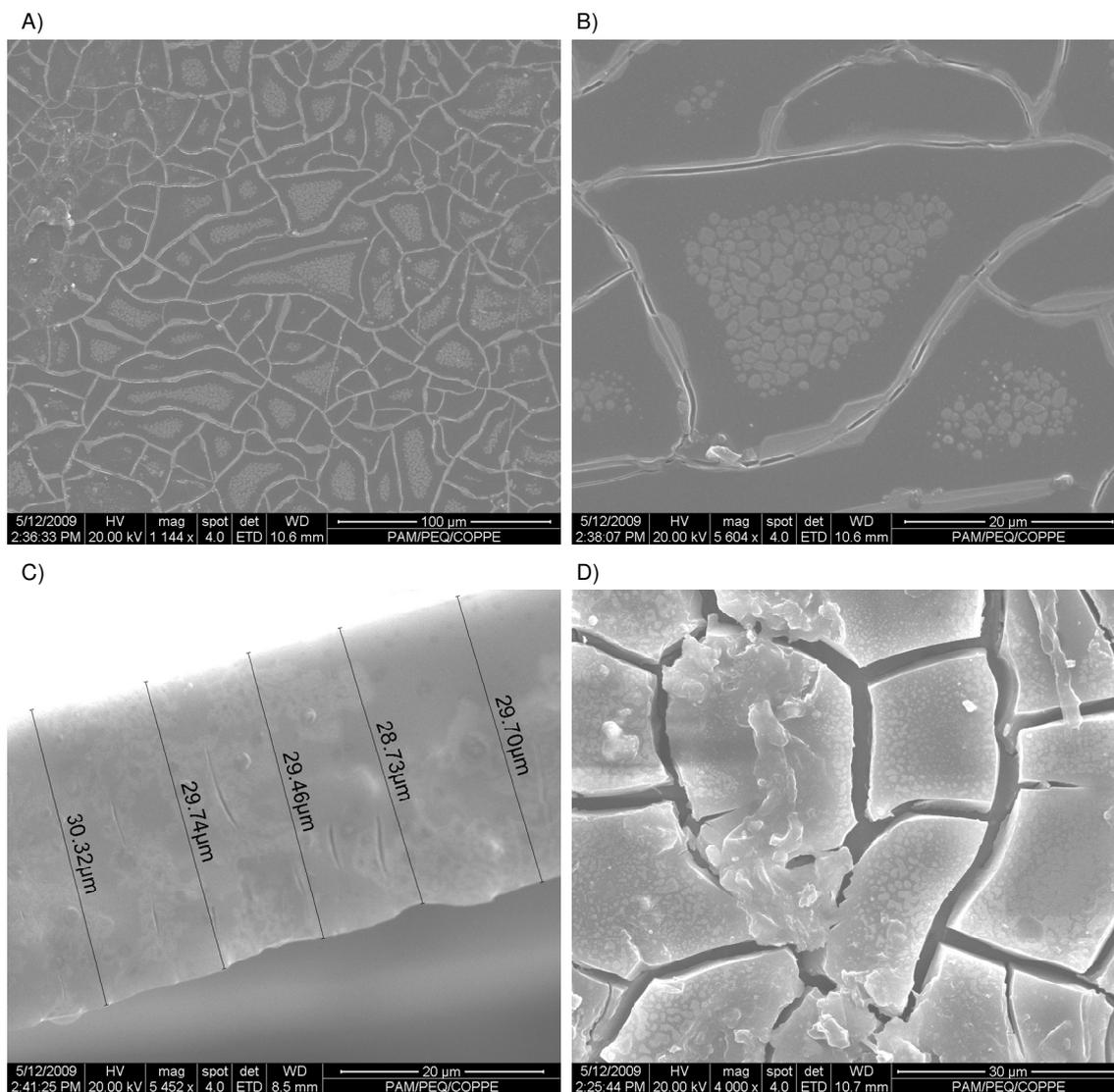


Figura 4.15. Fotomicrografias de MEV das membranas densas integrais de PVA/Hb. A) Camada superficial de PVA/oxiHb 8%; B) Detalhe da camada superficial de PVA/oxiHb 8%; C) Seção transversal de PVA/oxiHb 8%; D) Camada superficial de PVA/metHb 8%.

Na Figura 4.16, observa-se a seção transversal da membrana densa composta de PVA/oxiHb, apresentado uma pele da camada seletiva (valor médio de espessura 1,41 µm) bem aderida ao suporte microporoso. A camada superficial da pele tem as mesmas características analisadas nas membranas densas integrais de PVA/oxiHb.

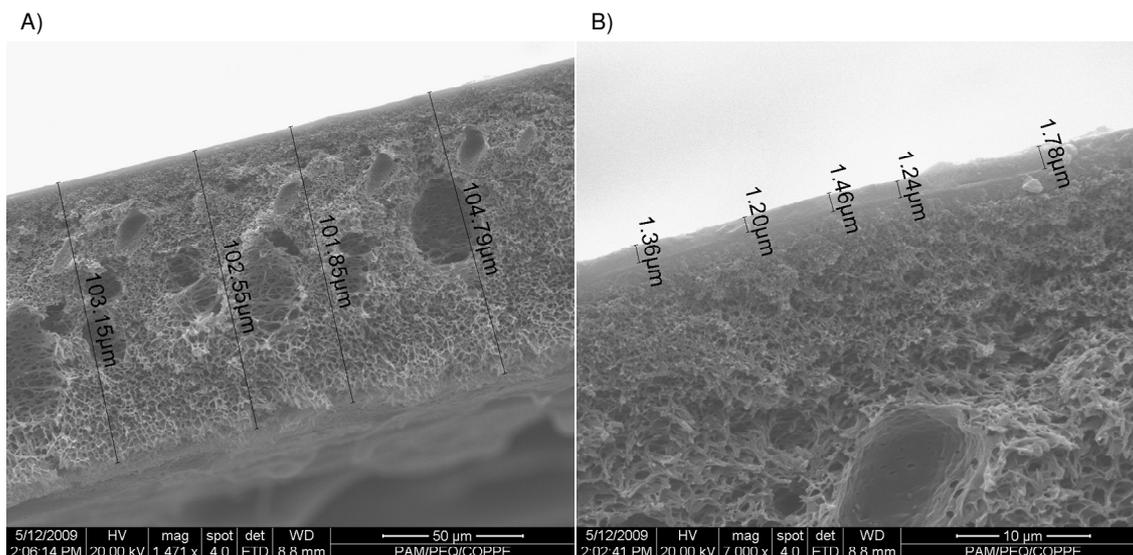


Figura 4.16. Fotomicrografias de MEV das membranas densas compostas de PVA/oxiHb. A) Seção transversal de PVA/oxiHb 8%; B) Detalhe da camada de pele de PVA/oxiHb aderida ao suporte microporoso.

#### 4.4.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a caracterização estrutural das membranas com transportador fixo foram realizadas as análises térmicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória de varredura (DSC) e a análise das modificações química por espectrofotometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A análise de TGA permite obter informações sobre a estabilidade térmica da membrana, sendo possível verificar o tipo de arranjo existente entre as cadeias do polímero, os quais promoverão a ocorrência dos eventos de perda de massa em temperaturas maiores ou menores (FIGUEIREDO, 2008).

A Figura 4.17 apresenta o processo de degradação térmica da membrana densa PVA. Após a perda inicial de água, em torno de 100°C, observa-se que a degradação ocorre em dois estágios, a primeira com início em torno de 227°C até 350°C, sendo atribuído às reações entre os grupos hidroxila vizinhos, com eliminação de ácido acético. O estágio seguinte, em torno de 420°C, ocorre sem alteração significativa da massa e corresponde a uma reticulação térmica, que é seguida do terceiro estágio, que

corresponde a perda de massa devido a cisão da cadeia polimérica principal (MCNEIL, 1997).

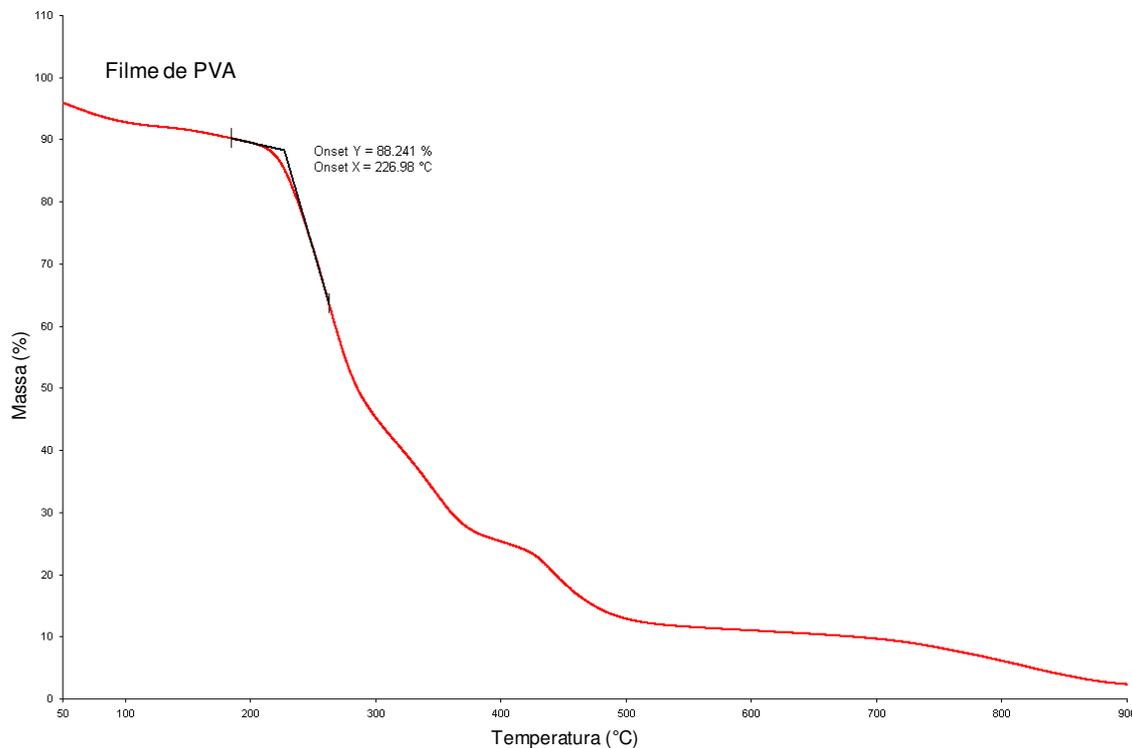


Figura 4.17. Curva de análise termogravimétrica da membrana de PVA 99% hidrolisado.

As curvas de TGA para as membranas com Mb e a Mb em pó são apresentadas na Figura 4.18. As curvas indicadas pelas letras a, b, c, e, correspondem a membrana de PVA, membrana de PVA/metMb reduzida por ditionito de sódio, membrana de PVA/metMb e membrana de PVA/oxiMb, respectivamente. Verificou-se que na adição de oxiMb houve o aumento da estabilidade térmica dos filmes (curva e), uma vez que a degradação térmica inicia-se apenas em temperaturas superiores a 250°C. No entanto, assim como ocorre para a membrana de PVA puro, a degradação ocorre em dois estágios. Como comparação, a curva d representa o termograma da mioglobina em pó, cuja degradação inicia a temperaturas superiores a 280°C.

Comparando-se as curvas b e c, observa-se que houve alteração no perfil de degradação destas membranas, que passaram a apresentar apenas um estágio de degradação, sendo possível inferir que ocorreram alterações nas interações inter e intrasegmental.

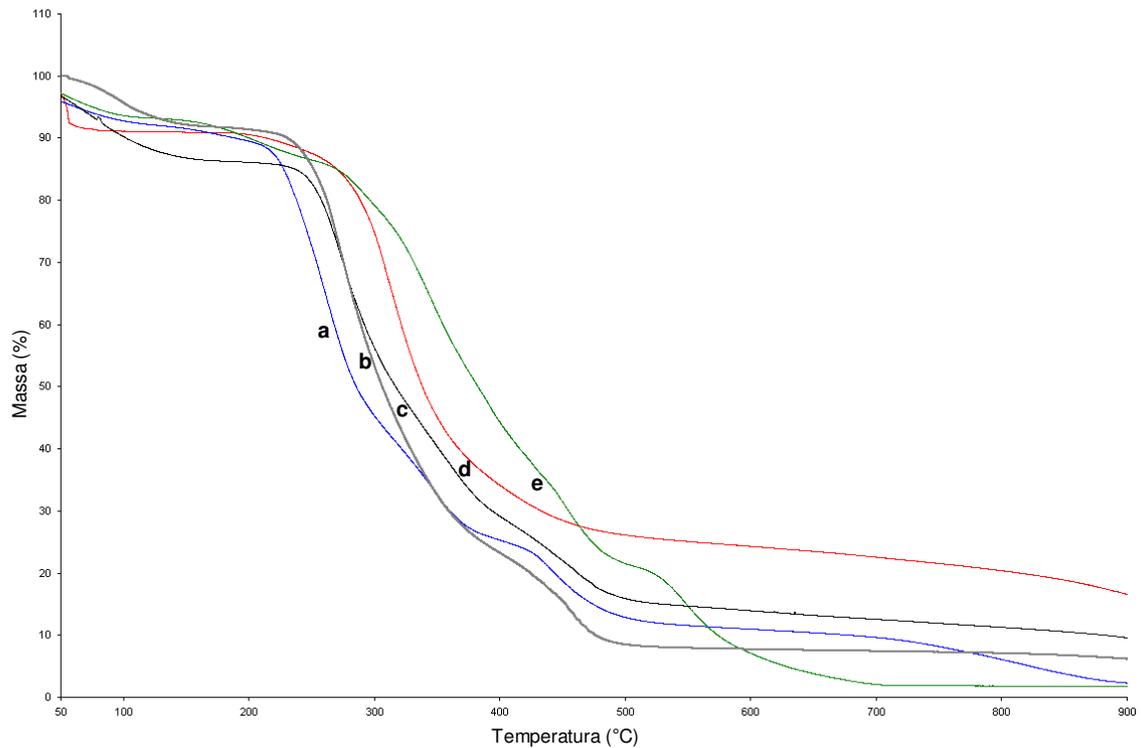


Figura 4.18. Curva de análise termogravimétrica da membrana de PVA e das membranas Mb imobilizadas em PVA. a) PVA puro; b) PVA/metMb reduzida com ditionito de sódio; c) PVA/metMb; d) Mb em pó; e) PVA/oxiMb.

As curvas de TGA para as membranas com Hb e Hb em pó são apresentadas na Figura 4.19. As curvas indicadas pelas letras a, b e c correspondem a membrana de PVA puro, membrana de PVA/oxiHb e membrana de PVA/metHb, respectivamente. Similar ao observado com mioglobina, a adição de hemoglobina (curvas b e c) também promove um aumento da estabilidade térmica dos filmes. A análise da curva b mostra que a degradação térmica teve início apenas em temperaturas superiores a 255°C. A presença da hemoglobina promoveu uma alteração no perfil de degradação destas membranas, apresentando apenas um estágio de degradação. Como comparação, a curva d representa a degradação térmica da hemoglobina em pó, cuja degradação inicia a temperaturas superiores a 270°C. A Tabela 4.4, mostra os valores das temperaturas de degradação das amostras analisadas no TGA.

Para ambas as proteínas, observa-se que a presença destas na membrana de PVA propiciou um efeito reticulante, resultando em uma maior resistência térmica do material. Este efeito também foi verificado anteriormente, no trabalho de FIGUEIREDO

(2008), que estudou a incorporação de Mb em PVA, reticulado com glutaraldeído para enriquecimento de O<sub>2</sub> em fase líquida.

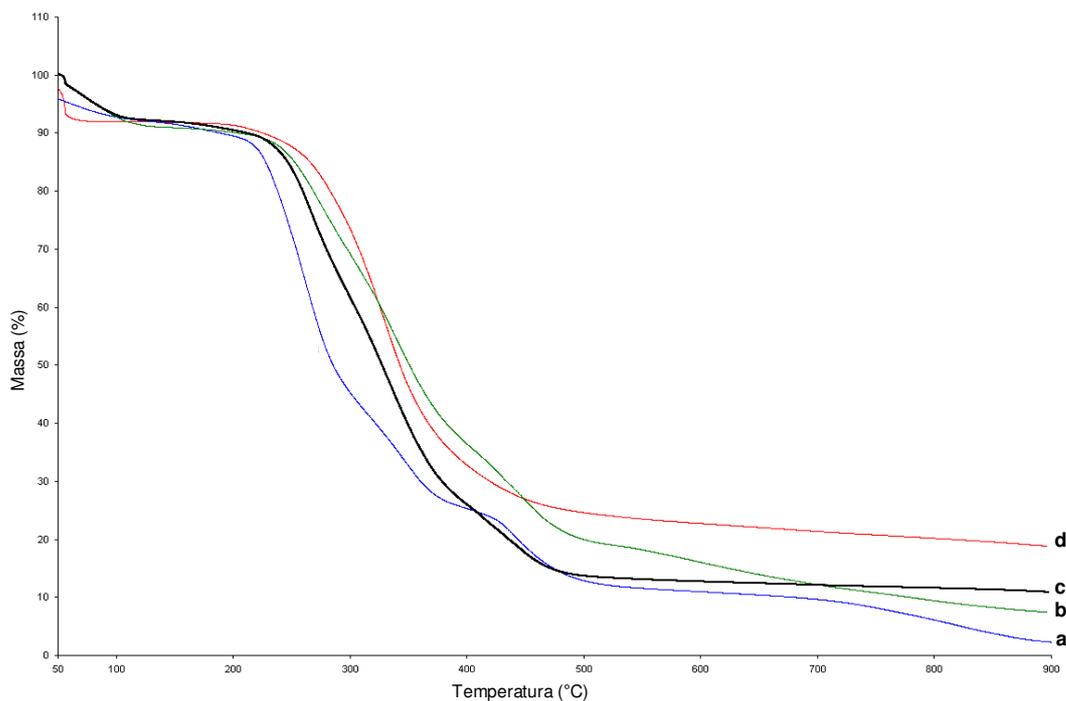


Figura 4.19. Curva de análise termogravimétrica da membrana de Hb imobilizadas em PVA. a) PVA; b) PVA/oxiHb; c) PVA/metHb; d) Hb em pó.

Tabela 4.4: Valores das temperaturas de degradação das amostras analisadas no TGA

	<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de Degradação (°C)</b>
	PVA	227,0
<b>Mb</b>	Mb em pó	278,3
	PVA/oxiMb	298,4
	PVA/metMb	250,2
	PVA/metMb reduzida com ditionito de sódio	247,5
<b>Hb</b>	Hb em pó	272,9
	PVA/oxiHb	257,9
	PVA/metHb	243,4

#### 4.4.1.4. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

Na Figura 4.20, são apresentadas as curvas de DSC das amostras de PVA em grão e na forma de filme. Os resultados obtidos indicam uma grande similaridade entre as curvas de DSC para as amostras, apesar de ocorrerem pequenas variações nos valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ) da membrana, quando comparados com os valores obtidos para os grãos de PVA.

Segundo FIGUEIREDO (2008), a redução da  $T_g$  da membrana é um indício de que a adição de água, durante a solubilização do polímero, muda a conformação das cadeias de PVA, sendo necessária uma menor quantidade de energia para promover o aumento da mobilidade segmental. Alia-se a isto o fato de que  $T_f$  foi diminuída, indicando menor teor de cristalinidade da membrana. Então, estes resultados indicam que houve plastificação do PVA pela água, pois as moléculas do solvente promoveram um aumento na maleabilidade dos filmes e conseqüente decréscimo dos domínios cristalinos que impedem a permeação de compostos pela membrana. Além disso, verificou-se na temperatura em torno de 150°C o aparecimento de uma transição de primeira e/ou segunda ordem, que pode ter ocorrido pela mudança descontínua do volume específico, ou do coeficiente de temperatura do calor específico ou ainda, das propriedades mecânicas do PVA (ISHIKAWA e MIYASAKA, 1964)

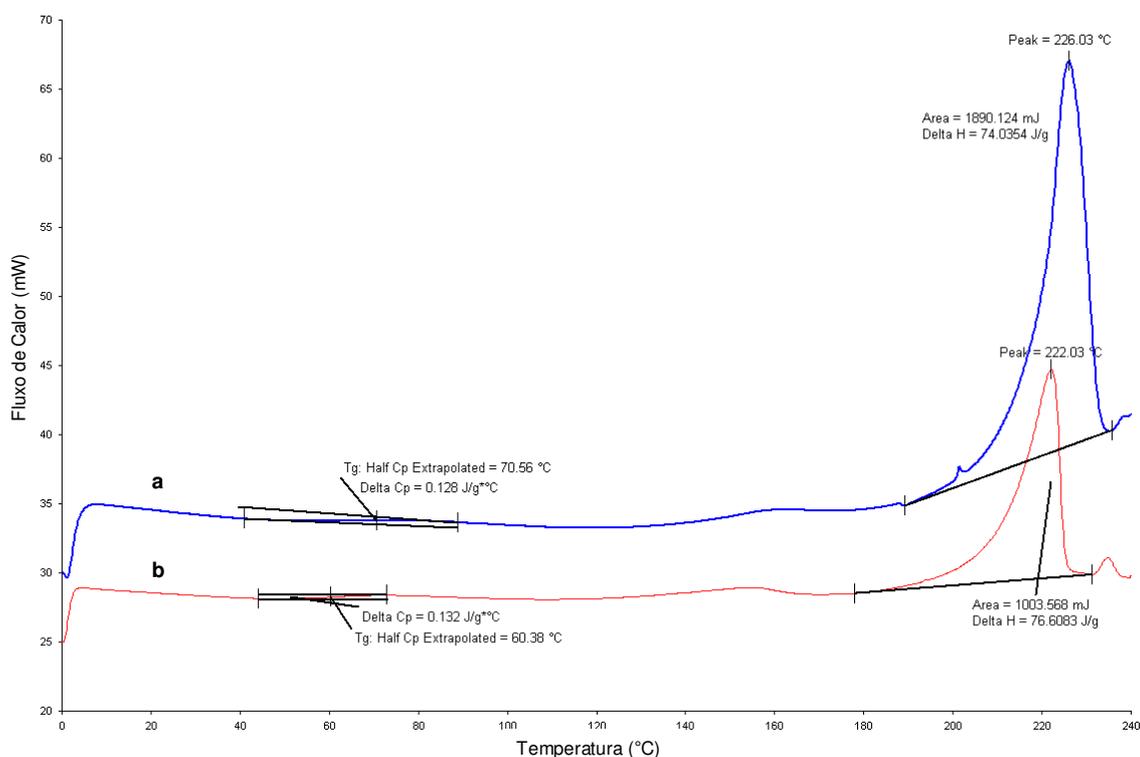


Figura 4.20. Curvas de DSC. a) Grãos de PVA; b) Membrana de PVA.

As curvas de DSC para as membranas com adição de Mb, são apresentadas na Figura 4.21. Onde a curvas indicadas pelas letras a, b, c, d, e representam membranas de PVA puro, PVA/metMb reduzida com ditionito de sódio, PVA/oxiMb, PVA/metMb e, por fim, Mb em pó, respectivamente. Nas curvas b, c e d não é mais detectada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em relação à curva a. Além disso, observa-se a redução na entalpia de fusão das membranas com incorporação de Mb, verificada pela Tabela 4.5. Então, estes resultados podem indicar que a incorporação de Mb aos filmes de PVA promove alteração significativa na conformação das cadeias do polímero, impedindo a organização em estruturas cristalinas, o que também já foi observado anteriormente por FIGUEIREDO (2008).

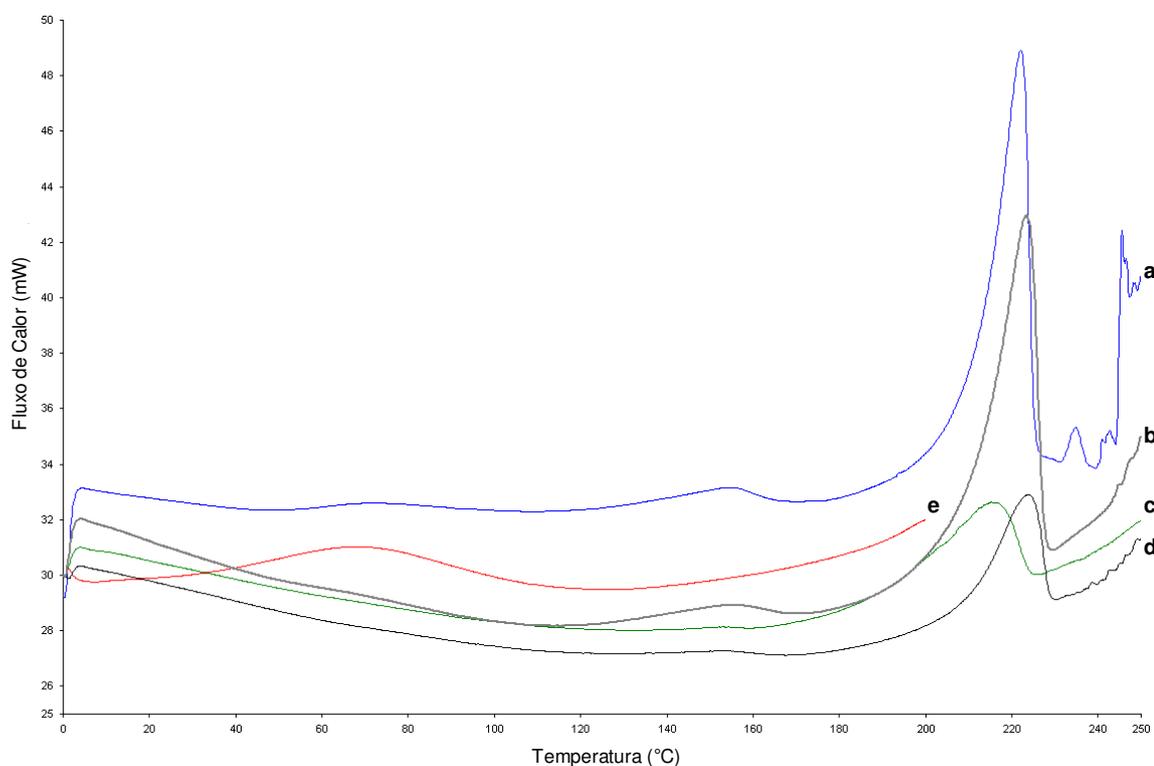


Figura 4.21. Curvas de DSC. a) PVA; b) PVA/metMb reduzida com ditionito de sódio; c) PVA/oxiMb; d) PVA/metMb; e) Mb em pó.

As curvas de DSC das membranas com adição de Hb são apresentadas na Figura 4.22. As curvas indicadas pelas letras a, b, c, e d, representam, respectivamente,

membranas PVA, PVA/oxiHb, PVA/metHb e por fim, Hb em pó. As curvas indicadas pelas letras b, c apresentaram o mesmo comportamento que as membranas com Mb. Isso indica que a adição da Hb aos filmes de PVA também promove alteração significativa nas interações inter e intrasegmentais das cadeias do polímero, interferindo na organização dos domínios cristalinos.

Analisando as Figuras 4.21(e) e 4.22(d), que representam as curvas para a Mb em pó e para a Hb em pó, respectivamente, nota-se a ausência da  $T_g$ , pois para a maioria das proteínas a  $T_g$  está localizada em temperaturas muito baixas, inferiores a  $0^\circ\text{C}$  (CHANG e RANDALL, 1992). Logo os picos representados nas temperaturas de aproximadamente  $70^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 193,6 \text{ J.g}^{-1}$ ) e  $60^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 186,3 \text{ J.g}^{-1}$ ), respectivamente, para Mb e Hb, podem ser atribuídos ao rompimento de ligações de hidrogênio, promovendo a liberação de água.

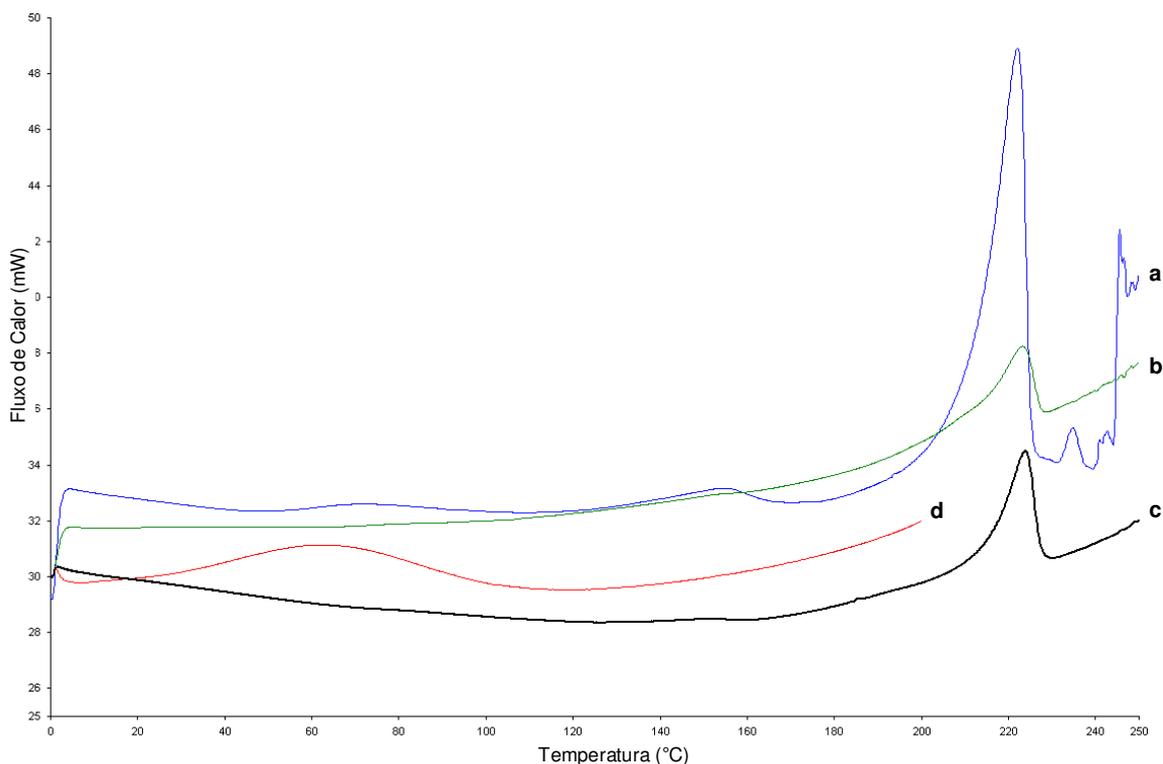


Figura 4.22. Curvas de DSC. a) PVA; b) PVA/oxiHb; c) PVA/metHb; d) Hb em pó.

Tabela 4.5: Valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) das amostras analisadas no DSC

	Amostras	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )
	PVA	76,6
<b>Mb</b>	Mb em pó	193,6
	PVA/oxiMb	45,0
	PVA/metMb	50,9
	PVA/metMb reduzida com ditionito de sódio	69,4
<b>Hb</b>	Hb em pó	186,3
	PVA/oxiHb	44,8
	PVA/metHb	50,7

As análises térmicas das amostras discutidas em conjunto indicam que a adição dos biotransportadores promoveu uma mudança significativa no arranjo das cadeias do PVA, indicando uma atuação das proteínas como agentes reticulantes do PVA, diminuindo a hidrofiliabilidade e o volume livre das membranas. Outra consequência foi o aumento de domínios amorfos do material, diminuindo a tendência do PVA de se organizar em estruturas cristalinas, através da redução de grupos –OH livres, promovendo, também, o aumento da estabilidade térmica das membranas com os biotransportadores imobilizados.

#### 4.4.1.5. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na análise de proteínas por FTIR o deslocamento de frequências devido à formação de ligações de hidrogênio, a orientação de grupos em relação à molécula e o acoplamento de modos vibracionais devidos à proximidade dos átomos pode viabilizar a determinação da estrutura secundária destas biomoléculas (SONG *et al.*, 1992). Então, para verificar possíveis modificações químicas do PVA com a adição de Mb e Hb, as diferentes membranas foram investigadas por FTIR.

Nas Figuras 4.23 e 4.24 são apresentados os espectros de infravermelho da Mb e Hb em pó, respectivamente, bem como das membranas de PVA não modificadas e da membranas de PVA contendo as formas reduzida e oxidada das proteínas.

As curvas de FTIR para as Mb e Hb em pó (Figuras 4.23b e 4.24b) apresentaram duas bandas características de absorção das proteínas, denominadas de amida I, de 1700 a 1615  $\text{cm}^{-1}$  e amida II, de 1650 a 1515  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN *et al.*, 1991). Para Mb, os picos estavam na faixa de 1638 e 1528  $\text{cm}^{-1}$  e para Hb, na faixa de 1627 e 1539  $\text{cm}^{-1}$ . Estes picos, além daqueles referentes ao PVA, também estavam presentes nas membranas modificadas, assinalados através de setas nas figuras. Portanto, este resultado pode ser um indício de que as proteínas mantiveram sua conformação nativa na incorporação ao PVA.

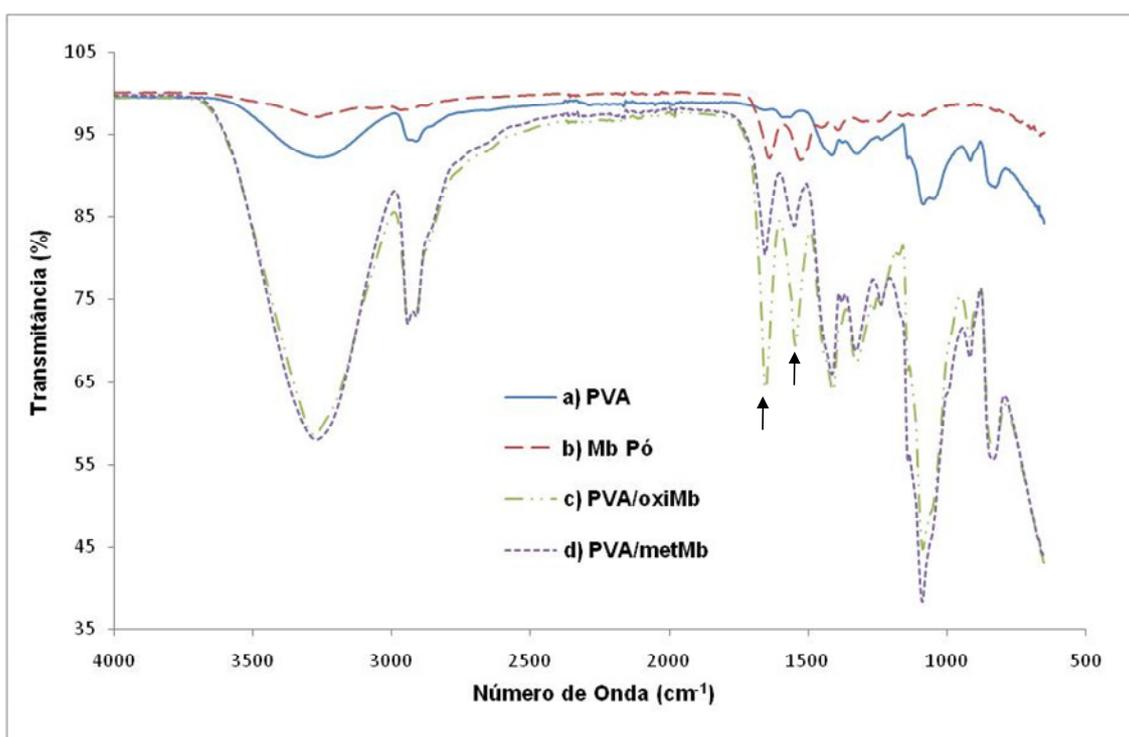


Figura 4.23. Espectros de FTIR para as membranas densas integrais com adição de Mb. a) PVA; b) Mb em pó; c) PVA/oxiMb; d) PVA/metMb.

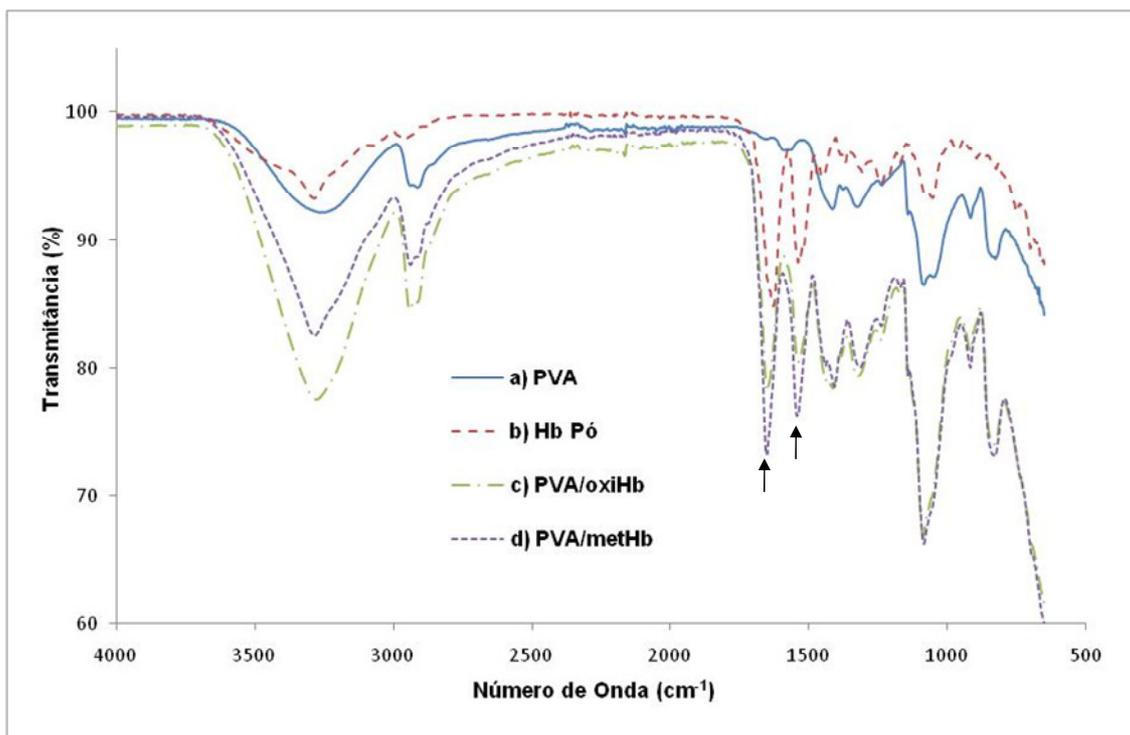


Figura 4.24. Espectros de FTIR para as membranas densas integrais com adição de Hb. a) PVA; b) Hb em pó; c) PVA/oxiHb; d) PVA/metHb.

#### 4.4.2 Estabilidade da Forma $\text{Fe}^{+2}$ dos Biotransportadores no Polímero

##### 4.4.2.1. Espectrofotometria UV/Vis

Através da espectrofotometria UV/Vis, pode-se investigar a estabilidade da forma fisiológica da oxiMb e oxiHb incorporadas nas membranas de PVA. Na Figura 4.25, observou-se a presença de Mb e Hb nos filmes. Esta presença é observada pela absorção nos comprimentos de onda em 543 e 581 nm para a oxiMb, e 535 e 577 nm para a oxiHb. No caso da oxiHb, observam-se picos mais brandos devido à sua maior heterogeneidade nos filmes de PVA que, possivelmente, é causada pelo tamanho da molécula. Portanto, os resultados confirmam a estabilidade conformacional das proteínas na matriz polimérica e a manutenção da sua forma reduzida ( $\text{Fe}^{+2}$ ).

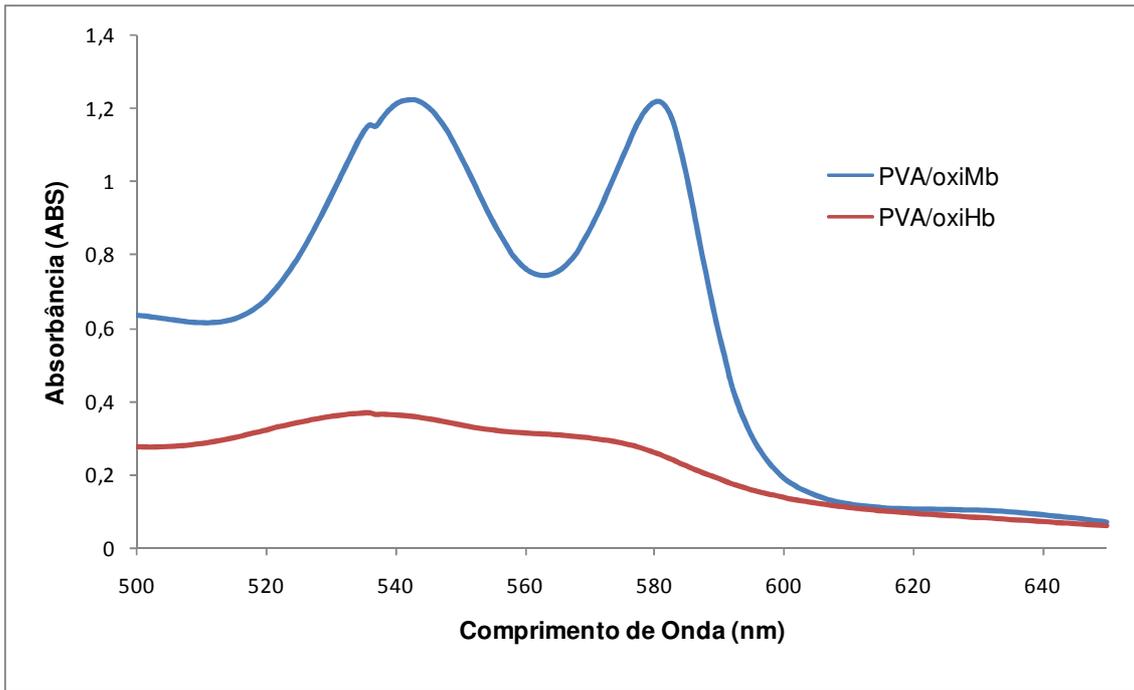


Figura 4.25. Espectros de absorção UV/Vis para as membranas densas integrais de PVA/oxiMb e PVA/oxiHb, ambas com 8% m/m de transportador.

Além disso, foi observado que durante a formação da membrana de PVA incorporando metamioglobina ( $\text{Fe}^{+3}$ ), ao final da etapa de secagem, a membrana ficou com coloração avermelhada, contrastando com a cor marrom, característica da metMb. Através do espectro de absorção UV/Vis, apresentado na Figura 4.26, pode-se observar que houve absorção nos comprimentos de onda em torno de 543 e 580 nm, indicando a presença de oximioglobina ( $\text{Fe}^{+2}$ ), além da metMb original, com pico mais fraco em torno de 630 nm. Este resultado, não esperado, indica que as interações entre Mb e PVA promoveram a redução do ferro, tornando a Mb ativa para o transporte de  $\text{O}_2$ . FIGUEIREDO (2008), observou este mesmo comportamento nas membranas de PVA reticulado com glutaraldeído na incorporação de Mb. Este efeito estabilizador do PVA é de grande importância tendo em vista que pode resultar em uma maior vida útil das membranas. Para as metahemoglobinas não foi verificado este comportamento.

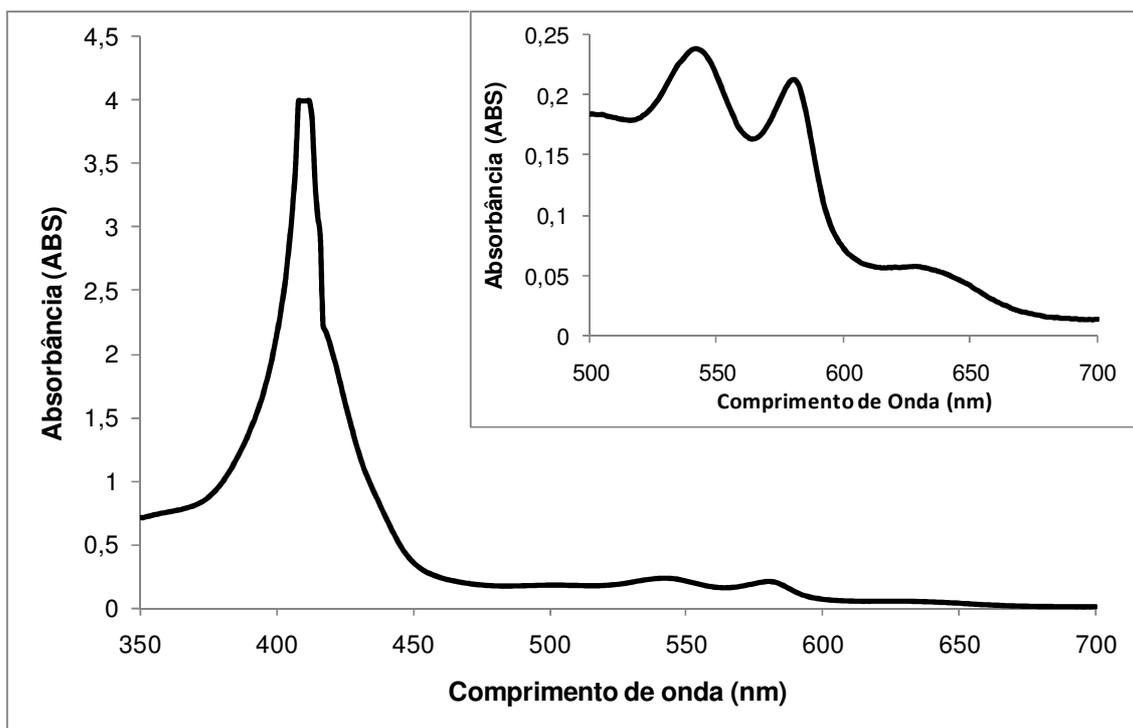


Figura 4.26. Espectros de absorção UV/Vis para as membranas densas integrais de PVA/metMb 8%.

### 4.4.3 Obtenção da Permeabilidade e Seletividade nas MTF

#### 4.4.3.1. Escolha do Suporte para a Formação da Membrana Composta

Para a formação de membranas compostas, foram pré-selecionadas membranas de ultrafiltração dos fabricantes Nadir e Osmonics. O suporte escolhido deve oferecer resistência mecânica e boa aderência com a pele densa. Além disso, menor resistência a permeação dos gases, ou seja, permeabilidade alta.

A Tabela 4.6 apresenta os valores de permeabilidade e seletividade dos suportes microporosos, sendo avaliados pela permeação de  $O_2$  e  $N_2$  no sistema de permeação de gases com transdutor de pressão. Então, o suporte microporoso escolhido foi da G80-Osmonics, que obteve maiores valores de permeabilidade e, através das micrografias do MEV apresentados no item 4.4.1.2, observou melhor aderência à pele densa de PVA puro e com os biotransportadores.

Tabela 4.6: Valores de permeabilidade e seletividade dos suportes microporosos aos gases O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

<b>Suporte Microporoso</b>	<b>PN<sub>2</sub>*</b>	<b>PO<sub>2</sub>*</b>	<b><math>\alpha_{O_2/N_2}</math></b>
UF G80 – Osmonics	192,7	172,7	0,90
UF 20000 – Osmonics	146,6	142,2	0,97
UF 5000 – NADIR	29,2	28,7	0,98
UF 20000 – NADIR	14,5	13,6	0,94

\*1GPU = 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>.s.cmHg

#### 4.4.3.2. Permeabilidade e Seletividade das Membranas Compostas

No sistema de permeação foram determinados os valores de permeabilidade e seletividade das membranas compostas de PVA e PVA/oxiMb. As membranas compostas com PVA/oxiHb não foram caracterizadas quanto às propriedades de transporte devido à presença maciça de fissuras, como observado pelas fotomicrografias do MEV. Foi utilizado somente o sistema TP, nas mesmas condições aplicadas à permeação em membranas líquidas, para a determinação das propriedades de transporte.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de permeabilidade e seletividade das membranas compostas de PVA e PVA/oxiMb. Pode-se observar que não houve mudança na permeabilidade e seletividade das duas membranas compostas. Confirmando o que já tinha sido previsto pelas fotomicrografias de MEV, a falta de homogeneidade da mioglobina na matriz polimérica do PVA, impossibilita o mecanismo de transporte facilitado nestas membranas. Além disso, a quantificação destes valores de permeabilidade da membrana está sujeita a imprecisões, conforme já discutido anteriormente, haja vista que o limite de detecção do instrumento de medida (TP) é em torno de 0,05 Barrer. Esta limitação já havia sido verificada na permeação da membrana de PVA por FIGUEIREDO (2008).

Mesmo trabalhando com membranas de camada seletiva (pele) com espessuras mais finas (em torno de 2,3 µm) e com gás saturado em água para promover o maior inchamento e melhorar a mobilidade segmental das cadeias poliméricas, isso não foi

suficiente para determinar a ocorrência do transporte facilitado em membranas com transportador fixo na permeação gasosa.

Tabela 4.7: Permeabilidade e seletividade das membranas compostas de PVA e PVA/oxiMb (8%*m/m*). Temperatura ambiente, alimentação com gás saturado em água.

<b>Membranas Compostas</b>	<b>p<sub>alim.</sub> (bar)</b>	<b>PO<sub>2</sub>/l*</b>	<b>PN<sub>2</sub>/l*</b>	<b>α<sub>O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub></b>
<b>Suporte + PVA</b>	2,0	0,0204	0,00725	2,8
<b>Suporte +PVA + oxiMb</b>	2,0	0,0214	0,0076	2,8

\*1GPU = 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>.s.cmHg

Portanto, para as membranas compostas produzidas com PVA e impregnadas com os biotransportadores, não se obteve êxito na verificação da ocorrência de transporte facilitado, mesmo com a boa interação entre eles, sendo observadas pelas análises de TGA, DSC, FTIR. Utilizadas em conjunto, estas são ferramentas, junto com as propriedades de transporte dado pelo sistema TP, que têm um peso importante para a compreensão dos parâmetros principais na produção destes tipos de membranas para o transporte facilitado de oxigênio.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho o foco principal foi à síntese de membranas de transporte facilitado de oxigênio utilizando como transportador a mioglobina e a hemoglobina, produzindo membranas líquidas e membranas com transportador fixo pela imobilização destes biotransportadores na matriz polimérica do PVA. Além disso, visava à caracterização tanto da ocorrência de transporte facilitado pelas propriedades de transporte, dada pela permeação de gases em sistemas apropriados, quanto das interações e estabilidade destes transportadores nas membranas.

As principais conclusões observadas neste trabalho foram:

- A hemoglobina é mais estável e adequada ao uso nas membranas já que sua taxa de oxidação ( $k_{ox} = 0,029 \text{ h}^{-1}$ ) é 2 vezes menor que da mioglobina ( $k_{ox}=0,058 \text{ h}^{-1}$ ).

- A adição de uma solução com ditionito de sódio na membrana de PVA com biotransportador oxidado promoveu a redução desta, tornando possível a regeneração da membrana.

- O suporte G-80 Osmonics foi escolhido para suportar a pele de PVA e PVA com biotransportador, pois proporcionou melhor aderência à pele e maiores valores de permeabilidade aos gases  $O_2$  ( $PO_2 = 192,7 \text{ GPU}$ ) e  $N_2$  ( $PN_2 = 172,7 \text{ GPU}$ ), dado pelo teste de permeação.

- Nas membranas com transportador fixo, foi verificada pela análise morfológica a incorporação dos biotransportadores na matriz do PVA. A membrana densa integral com mioglobina teve maior homogeneidade na matriz polimérica do que a membrana com hemoglobina. Além disso, na inspeção por microscopia eletrônica de varredura mostrou que, nas membranas densas integrais, ocorre a formação de aglomerados protéicos na matriz polimérica de PVA. Esses aglomerados são mais pronunciados para a hemoglobina que para a mioglobina.

- Nas análises térmicas de TGA e DSC para as membranas com transportador fixo, pôde-se apontar que a adição dos biotransportadores promoveu uma mudança

significativa no arranjo das cadeias do PVA e isto pode ter sido provocado através da atuação das proteínas como agentes reticulantes do PVA. Além disso, o aumento de domínios amorfos do material, diminuindo a tendência de se organizar em estruturas cristalinas. Combinados, esses efeitos promoveram o aumento da estabilidade térmica das membranas com os biotransportadores imobilizados.

- A presença de picos característicos de proteínas nos espectros de absorção de FTIR (amida I, de 1700 a 1615  $\text{cm}^{-1}$  e amida II, de 1650 a 1515  $\text{cm}^{-1}$ ) e no espectro no UV-Vis (581 nm para oxiMb e 577 nm para oxiHb) indicam que as proteínas mantiveram sua conformação nativa após a sua incorporação ao PVA.

- Na incorporação de metMb na matriz do PVA, foi observada uma mudança da coloração da proteína de marrom (forma oxidada) para vermelha (forma reduzida), confirmada por espectrofotometria. Este resultado, não esperado, indica que as interações da Mb e do PVA promoveram a redução do ferro e, conseqüentemente, maior estabilidade da proteína imobilizada.

- O comportamento típico do transporte facilitado foi observado nas membranas líquidas contendo mioglobina, as quais exibiram uma permeabilidade de  $\text{O}_2$  de 217 Barrer e seletividade ao  $\text{O}_2$  de 23, na pressão parcial de oxigênio de 0,02 bar e temperatura ambiente.

Com base nos resultados obtidos, indicam-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- a) Em relação à caracterização da interação biotransportador-polímero, fazer análise com Infravermelho por Transformada de Fourier acoplado a um microscópio para verificar se os biotransportadores estão aglomerados na superfície das membranas ou através de toda sua espessura, verificando de forma concreta sua homogeneidade na membrana;
- b) Fazer análise de dicroísmo circular (CD) nas membranas com transportador fixo, para verificar de forma mais concreta a conformação estrutural da proteína na matriz polimérica;

- c) Aprimorar o sistema de permeação de gases, com acoplamento de transdutor de pressão, sensor de oxigênio apropriado para sistema fechado e cromatógrafo. Desta forma, medidas mais precisas e com maior sensibilidade de detecção poderão ser realizadas;
- d) Verificar o efeito da temperatura na permeabilidade de O<sub>2</sub> nas membranas líquidas e com transportador fixo;
- e) Adicionar compatibilizantes na solução de polímero com o agente transportador para evitar a formação de aglomerados protéicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONINI, E., BRUNORI, M., 1971, *Hemoglobin e Myoglobin in their Reactions with Ligands*, Amsterdam, The Netherlands: North-Holland.
- AOKI, T., SHIN, K., OIKAWA, E., 1996, *Highly Oxygen Permselective Membrane of Cobalt-Complexed Polyazomethine Containing Tridentate Ligand and Oligosiloxane in the Repeating Pairs of the Main Chain*, *Polymer Journal.*, v. 28 (2), pp. 106-112.
- ARKIN, I. T., 2006, *Isotope-edited IR spectroscopy for the Study of Membrane Proteins*, *Current Opinion in Chemical Biology*, v. 10, n.5 (Oct), pp. 394-401.
- BAI, S., SRIDHAR, S., KHAN, A. A., 1998, *Metal-ion mediated separation of propylene from propane using PPO membranes*”, *Journal of Membrane Science*, v. 147, pp. 131-139.
- BAKER, R. W., 2002, *Future directions of membrane gas separation technology*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 6, pp. 1393-1411.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*, 4 ed., New York, John Wiley & Sons, Ltd.
- BAKER, R. W., ROMAN, I. C., LONSDALE, H. K., 1987, *Liquid membranes for the production of oxygen enriched air. I. Introduction and passive liquid membranes*, *Journal of Membrane Science*, v. 31, n. 1 (Jan), pp. 15-29.
- BAKER, R. W., WIJMANS, J. G., 1995, *The Solution-diffusion Model: A Review*, *Journal. of Membrane Science*, v. 107, pp. 1.
- BALDI, G., BONACCHI, D., INNOCENTI, C., LORENZI, G., SANGREGORIO, C., 2007, *Cobalt Ferrite Nanoparticles: The Control of the Particle Size and Surface State and Their Effects on Magnetic Properties*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 311, pp.10-16.

- BASSET, R. J., SCHULTZ, J. S., 1970, *Nonequilibrium Facilitated Diffusion of Oxygen through Membranes Aqueous Cobaltodihistidine*, Biochemica et Biophysica ACTA, v. 211, pp. 194-251.
- BILL, A., SPAN, R., GRIFFIN, T., KELSALL, G., SUNDKVIST, S G.. 2001, *Technology options for 'Zero Emissions' gas turbine power generation*, International Conference Power Generation and Sustainable Development, Liège, Belgium, 8 – 9 October.
- BLUME, I., SCHWERING, P. J. F., MULDER, M. H., SMOLDERS, C. A., 1991, *Vapor Sorption and Permeation Properties of Poly(dimethylsiloxane) Films*, Journal of Membrane Science, v. 61, pp. 85-97.
- BRANTLEY, R. E., SMERDON, S. J., WILKINSON, A. J., SINGLETON, E. W., OLSON, J. S., 1993, *The Mechanism of Autoxidation of Myoglobin*, Journal of Biological Chemistry, v. 268, pp. 6995-7010.
- BURCHELL, T. D., OMATETE, O. O., GALLEGO, N. C., 2005, *Use of carbon fibre composite molecular sieves for air separation*, Adsorption Science & Technology, v. 23, n. 3, pp. 175-194.
- CAI, J., WANG, L., WU, PING., LI, Z., TONG, L., SUN, S., 2006, *Study on Oxygen Enrichment from Air by Application of the Gradient Magnetic Field*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
- CASTLE, W. F., 2002, *Air Separation and Liquefaction: Recent Developments and Prospects for the Beginning of the New Millennium*, Int. J. Refrig., v. 25, pp. 158-172.
- CHANG, B. S., RANDALL, C. S., 1992, *Use of Subambient Thermal Analysis to Optimize Protein Lyophilization*, Cryobiology, v. 29, pp. 632-656.
- CHEN, X., NISHIDE, H., TSUCHIDA, E., 1996, *Analysis of Facilitated Oxygen Transport in a Liquid Membrane of Hemoglobin*, Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 69, pp. 255-259.

- CHEN, S. H., LAI, J. Y., 1996, *Polycarbonate/(N, N'-dialicylidene ethylene diamine) cobalt (II) Complex Membrane for Gas Separation*, Journal of Applied Polymer Science, v. 59, n. 7 (Feb), pp. 1129-1135.
- CHEN, X.-S., NISHIDE, H., OYAIZY, K., et al., 1997b, *Highly selective oxygen transport through a cobalt porphyrin liquid membrane*, J. Phys. Chem. B, v. 101, pp. 5725-5729.
- CHEN, S-H., et al., 2000, *Gas Transport Properties of HTPB Based Polyurethane/Cosalen Membrane*, Journal of Membrane Science, v. 173, pp. 99-106.
- CHENG, G., WALKER, A. R. H., 2007, *Synthesis and Characterization of Cobalt/Gold Bimetallic Nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 311, pp. 31-35.
- CHOI, M. J., PARK, C. K., LEE, J. M., 1995, *Chelate Membrane from poly(vinyl alcohol)/poly(N-salicylidene allyl amine) Blend. II. Effect of Co(II) content on Oxygen/Nitrogen Separation*, Journal of Applied Polymer Science, v. 58, n. 13 (Dec), pp. 2373-2379.
- CONNELL, D. W., 1997, *Basic Concepts of Environmental Chemistry*, Boca Raton: Lewis.
- CRANK, J., PARK, G. S., 1968, *Diffusion in Polymers*, New York, Academic Press.
- CUMBAL, L., GREENLEAF, J., LEUN, D., SENGUPTA, A. K., 2003, *Polymer Supported Inorganic Nanoparticle: Characterization and Environmental Applications*, Reactive & Functional Polymers, v. 54, pp. 167-180.
- CUSSLER, E. L., ARIS, R., BHOWAN, A., 1989, *On the limits of facilitated diffusion*, Journal of Membrane Science, v. 43, pp. 149-164.
- DELANEY, M., REDDY, D., WESSLING, R., 1990, *Oxygen/Nitrogen Transport in Glassy Polymers with Oxygen-Binding Pendent Groups*, Journal of Membrane Science, v. 49, pp. 15-35.

- DEMICHELI, C. P., MAIA, E. C. P., 2005, *Química de Coordenação de Sistemas Biológicos*. In: FARIAS, R. F. (org.), *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*, capítulo 3, São Paulo, Brasil Editora Átomo.
- DUARTE, L. D., 2003, *Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno*. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FARIAS, R. F. *et al.*, 2005, *Química de coordenação: fundamentos e atualidades*, Campinas, SP: Editora Átomo, pp 176 – 180.
- FERRAZ, H. C., 2003, *Membranas de transporte facilitado para separação de oxigênio utilizando biotransportadores*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FERRAZ, H. C., DUARTE, L. T., DI LUCCIO, M., ALVES, T. L. M., HABERT, A. C., BORGES, C. P., 2007, *Recent Achievements in Facilitated Transport Membranes for Separation Processes*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 24, n. 1, pp. 101-118.
- FIGOLI, A., SAGER, W. F. C., MULDER, M. H. V., 2001, *Facilitated Oxygen Transport in Liquid Membranes: Review and New Concepts*, Journal of Membrane Science, v. 181, pp. 97.
- FIGUEIREDO, K. C. S, 2008, *Desenvolvimento de membrana com mioglobina para a permeação seletiva de oxigênio*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GEORGE, P., STRATMANN, C. J., 1952, Biochem. J., v. 51, pp. 103-108.
- GRAHAM, T., 1866, *On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa*, Philos. Mag., v. 32, pp. 401.
- GORDON, R. D., CUSSLER, E. L., 1999, *Possible air separations with superconducting membranes*, AIChE Journal, v. 45, n. 11 (Nov), pp. 2313-2325.

- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., 1997, *Processos e Separação com Membranas: Curso Ministrado na Escola Piloto em Engenharia Química*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., 2006, *Processos e Separação por Membranas*, Rio de Janeiro, e-papers.
- HENIS, J.M.S., TRIPODI, M.K., 1980, *A Novel Approach to Gas Separations Using Composite Hollow Fiber Membranes*, Sep. Sci. Technol., v. 15, pp. 1059.
- HO, W. S. W., SIRKAR, K. K., 1992, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- ISHIKAWA, K., MIYASAKA, K., 1964, *Reports Programs Polymers Physical*, Japan, v. 7, pp. 93.
- JANG, J., LEE, D. K., 2004, *Oxygen Barrier Properties of Biaxially oriented Polypropylene/polyvinyl alcohol Blend Films*, Polymer, v. 45, n. 5 (Mar), pp. 1599-1607.
- JOHNSON, B. M., BAKER, R. W., MATSON, S. L., *et al.*, 1987, *Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air. II. Facilitated-transport membranes*, Journal of Membrane Science, v. 31, n. 1, pp. 31-67.
- KAIM, W., SCHWEDERSKI, B., 1994, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide*, John Wiley & Sons, England.
- KANG, B., WU, J. W., 2006, *Fabrication of Gold/Polyvinyl-Alcohol Nano-composites by Photoreduction*, Journal of the Korean Physical Society, v. 49 (3), pp. 955-958.
- KELLER, G. E., 1987, *Separations, New Directions for an Old Field*, AIChE Monograph Series No. 17, New York: American Institute of Chemical Engineers.
- KEMPERMAN, A., 1995, *Stabilization of Supported Liquid Membranes*, Ph.D. diss., University of Twente – The Netherlands.

- KIM, Y. W., LEE, K., LEE, K. J., MIN, B. R., KIM, J. H., 2007, *In Situ Formation of Silver Nanoparticles within an Amphiphilic Graft Copolymer Film*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, v. 45, pp. 1283–1290.
- KOROS, W. J., MAHAJAN, R., 2000, *Pushing the Limits in Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies*, Journal of Membrane Science, v. 175, pp. 181-196.
- KOROS, W. J., MOADDEB, M., 1996, *Gas Barreir Polymers*. In: Polimeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications. Boca Raton, CRC Press.
- KURAOKA, K., *et al.*, 2006, *Ship-in-a-bottle Synthesis of a Cobalt Phthalocyanine/porous Glass Composite Membrane for Oxygen Separation*, Journal of Membrane Science, v. 286, pp. 12-14.
- LASHKARI, S., TRAN, A., KRUCZEK, B., 2008, *Effect of Back Diffusion and Back Permeation of Air on Membrane Characterization in Constant Pressure System*, Journal of Membrane Science, v. 324, pp. 162-172.
- LI, X. G., TAKAHASHI, S., WATANABE, K., KIKUCHI Y., KOISHI, M., 2001, *Hybridization and Characteristics of Fe and Fe-Co Nanoparticles with Polymer Particles*, Nano Letters, v. 1, n. 9, pp. 475-480.
- LOEB, S., SOURIRAJAN, S., 1963, *Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in Saline Water Conversion–II*, Advances in Chemistry Series Number 28, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 117–132.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, e-papers, Rio de Janeiro.
- MACLEAN, D.L., BOLLINGER, W.A, KING, D.E., NARAVAN, R.S., 1986, *Gas Separation Design with Membranes, in Recent Developments in Separation Science*, N.N. Li and J.M.Calo (eds), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 9.
- MACDONALD, V., 1994, *Measuring Relative Rates of Hemoglobin Oxidation and Desnaturation*, Meth. Enzym., v. 231, pp. 481-490.

- MACNEIL, I. C., 1997, *Thermal degradation mechanisms of some addition polymers and copolymers*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 40-41, pp. 21-41.
- MAJUNDAR, S., GUHA, A. K., SIRKAR, K.K, 1988, *A New Liquid Technique for Gas Separation*, *AiChE J.*, v. 34, n. 7, pp. 1135.
- MALONEY, J. O., 2008, *Perry's Chemical Engineer' Handbook*, Mc Graw-Hill eBooks.
- MATSON, S. L., LONSDALE, H. K., 1987, *Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air. III. Process design and economics*, *Journal of Membrane Science*, v. 31, n. 1 (Jan), pp. 69-87.
- MOURE, G. T., CUNHA P., SANTOS M. E., SEBASTIAN G. V., *Um Caminho para Mitigação das Mudanças Climáticas*, Atividades do Projeto Sistêmico de Sequestro de Carbono da Petrobras (CENPES), palestra apresentada no I Workshop sobre Transporte Facilitado em Membranas Sintéticas, 25 e 26 Julho de 2006, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MOYA, S. F., 2008 *Estudo da Ativação e Acoplamento não Oxidativo do Metano em Catalisadores Metálicos Suportados: Efeito do Método de Síntese sobre Propriedades Estruturais e Atividade Catalítica*, Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MULDER, M. H. V., 1991, *Basic Principles of Membrane Technology*, Holanda: Kluwer Acad. Pub.
- MURRAY, R. K., GRANNER, D. K., MAYES, P. A., RODWELL, V. W., 1996, *Harper's Biochemistry*, 24 ed., Prentice Hall, 24<sup>th</sup> ed., Connecticut, USA.
- MURRAY, C. B., KAGAN, C. R., BAWENDI, M. G., 2000, *Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystals Assemblies*, *Annu. Rev.Mater. Sci.*, v. 30, pp. 545-610.
- NEPLENBROEK, T., 1989, *Stability of Supported Liquid membranes*, Ph.D. diss., University of Twente – The Netherlands.

- NIEDERHOFFER, E. C., TIMMONS, J. H., MARTELL, A. E., 1984, *Thermodynamics of Oxygen Binding in Natural and Synthetic Dioxygen Complexes*, Chem. Rev., v. 84, pp. 137-203.
- NISHIDE, H., *et al.*, 1986, *Highly Selective Transport of Molecular Oxygen in a Polymer Containing a Cobalt Porphyrin Complex as a Fixed Carrier*, Chem. Rev., v. 84, pp. 137-203.
- NISHIDE, H., OHYANAGI, M., FUNADA, Y., 1987, *Oxygen transport behavior through the membrane containing a fixed carrier and adhered to a second polymer*, Macromolecules, v. 20, pp. 2312-2313.
- NISHIDE, H. *et al.*, 1988, *Oxygen Binding and Transport in the Membrane of Poly[[tetrakis(methacrylamidophenyl)porphinate]Cobalt-co-hexylmethacrylate]*, Macromolecules, v. 21, pp. 2910-2913.
- NISHIDE, H., KAWAZAMI, H., TODA, S., TSUCHIDA, E., KAMIYA, Y., 1990, *Enhanced Stability and Facilitation in Oxygen Transport through Cobalt Porphyrin Polymer Membranes*, Macromolecules v. 23, pp. 3714-3716.
- NISHIDE, H., KAWAKAMI, H., TODA, S., *et al.*, 1991a, *Selective Sorption and Facilitated Transport of Oxygen in Porphinatocobalt-coordinated Polymer Membranes*, Macromolecules, v. 24, n. 21 (Oct), pp. 5851-5855.
- NISHIDE, H., KAWAKAMI, H., SUZUKI, T., *et al.*, 1991b, *Effect of Polymer Matrix on the Oxygen Diffusion via Cobalt Porphyrin Fixed in a Membrane*, Macromolecules, v. 24, n. 23 (Nov), pp. 6306-6309.
- NISHIDE, H., TSUKAHARA, Y., TSUCHIDA, E., 1998, *Highly selective oxygen permeation through a poly(vinylidene dichloride)-cobalt porphyrin membrane: hopping transport of oxygen via the fixed cobalt porphyrin carrier*, J. Phys. Chem. B, v. 102, pp. 8766-8770.
- NOBLE, R., KOVAL, C. A., PELLEGRINO, J. J., 1989, *Facilitated Transport Membrane Systems*, Chemical Engineer Progress, v. 11, n. 3 (Mar), pp. 58-70.
- NOBLE, R., 1990, *Analysis of facilitated transport with fixed site carrier membranes*, Journal of Membrane Science, v. 50, pp. 207-214.

- NOBLE, R., 1991, *Facilitated transport mechanism in fixed site carrier membranes*, Journal of Membrane Science, v. 60, pp. 297-306.
- NOBLE, R., 1992, *Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes*, Journal of Membrane Science, v. 75, pp. 121-129.
- PARK, I. W., YOON, M., KIM, Y. M., KIM, Y., YOON, H., SONG, H. J., VOLKOV, V., AVILOV, A., PARK, Y. J., 2003, *Magnetic Properties and Microstructure of Cobalt Nanoparticle in a Polymer Film*, Solid State Communication, v. 44, pp. 385-389.
- PARK, S., MATHUR, V. K., PLANALP, R., 1998, *Synthesis, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt(II) Schiff-base Complexes*, Polyhedron, v. 17 (2-3), pp. 325-330.
- PINNAU, I., TOY, L. G., 2001, *Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation*, Journal of Membrane Science, v. 184, pp. 39-48.
- POLLO, L. D., 2008, *Síntese e Caracterização de Poliuretano contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PORTER, M., 1989, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, William Andrew Inc., 604 p.
- PREETHI, N., SHINOHARA, H., NISHIDE, H., 2006, *Reversible Oxygen-binding and Facilitated Oxygen Transport in Membranes of Polyvinylimidazole Complexed with Cobalt-phthalocyanine*, Reactive & Functional Polymers, v. 66, pp. 851-855.
- RANDALL, D., 2002, *The Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons, New York.
- RAO, H-X., LIU, F-N., ZHANG, Z-Y., 2007, *Oxygen-enriching Properties of Silicone Rubber Crosslinked Membrane Containing Cobalt*, Journal of Membrane Science, v. 296, pp. 15-20.
- ROBESON, L. M., 1999, *Polymer Membranes for Gas Separation*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 4, pp. 549-552.

- ROGERS, C. E., FOX, D., LABES, M., WEISSBERGER, A., 1965, *Diffusivity e Solubility , in Physics and Chemistry oh the Organic Solid State*, Eds. Interscience, New York, v. 2.
- ROMAN, I. C., BAKER, R. W., SMITH, K. L., LONSDALE, H. K., 1982, *Liquid Membranes for the Production of Oxygen-enriched Air*, Industrial Heating, v. 18, pp. 505-509.
- ROMAN, I. C., BAKER, R. W., 1985, *Method and apparatus for Producing Oxygen and Nitrogen and Membrane Therefor*, U.S. Patent, 4542010.
- ROUCOUX, A., SCHULZ, J. R., PATIN, H., 2002 *Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?*, Chemical Reviews, v. 102, pp. 3757-3778.
- RUAAN, R-C., CHEN, S-H., LAI, J-Y., 1997, *Oxygen/Nitrogen Separation by Polycarbonate/Co(SalPr) Complex Membranes*, Journal of Membrane Science, v. 135, pp. 9-18.
- SATOH, Y., SHIKAMA, K., 1981, *Autoxidation of Oxymyoglobin: A Nucleophilic Displacement Mechanism*, J. Biol. Chem., v. 256, pp. 10272-10275.
- SCHIESTEL, T., KILGUS, M., PETER, S., CASPARY, K. J., WANG, H., CARO, J., 2007, *Hollow Fibre Perovskite Membranes for Oxygen Separation*, Journal of Membrane Science, v. 258, pp. 1-4.
- SCHOLANDER, P. F., 1960, *Oxygen Transport through Hemoglobin Solutions*, Science, v.131, pp. 585-590.
- SHENTU, B., NISHIDE, H., 2003, *Facilitated Oxygen Transport Membranes of Picket-fence cobaltoporphyrin Complexed with Various Polymers Matrixes*, Ind. Eng. Chem. Res., v. 42, n. 24 (Nov), pp. 5954-5958.
- SHIM, I-W., CHOI, S., NOH, W-T., KWON, J., CHO, J. Y., CHAE, D-Y., KIM, K-S., 2001, *Preparation of Iron Nanoparticles in Cellulose Acetate Polymer and Their Reaction Chemistry in the Polymer*, Bull. Korean Chem. Soc., v. 22, n. 7, pp. 772-774.

- SHOJI, M., OYAIZU, K., NISHIDE, H., 2008, *Facilitated Transport of Oxygen through Nafion Membrane Containing Cobaltporphyrin as a Fixed Oxygen Carrier*, Polymer, v. 49, pp. 5659-5664.
- SIDOROV, S. N., BRONSTEIN, L. M., DAVANKOV, V. A., TSYURUPA, M. P., SOLODOVNIKOV, S. P., VALETSKY, P. M., 1999, *Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hyper-Cross-Linked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology*, Chem. Master, v. 11, pp. 3210-3215.
- SILVA, A. M. B., ARAÚJO, C. B., SILVA, S. S., GALEMBECK, A., 2007, *Silver Nanoparticle in situ Growth within Crosslinked Poly(ester-co-styrene) Induced by UV Irradiation: Aggregation Control with Exposure Time*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 68, pp. 729-733.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5 ed., New York, John Wiley & Sons Inc.
- SONG, Y. P., PETTY, M. C., YARWOOD, J., *et al.*, 1992, *Fourier transform infrared studies of molecule ordering and interactions in Langmuir-Blodgett Films Containing Nitrostilbene and Stearic Acid*, Langmuir, v. 8, n. 1 (Jan), pp. 257-261.
- SÓWKA, E., LEONOWICZ, M., POMOGAILO, J. A. D., DZHARDIMALIEVA, G. I., KAZMIERCZAK, J., SLAWSKA-WANIEWSKA, A., KOPCEWICZ, M., 2008, *Structure and Properties of Magnetic Nanoparticles Processed by Pyrolysis of Polymers Containing Co and Fe*, Rev. Adv. Mater. Sci., v. 18, pp. 649-652.
- STERN, S. A., 1994, *Polymers for gas separation: The next decade*, Journal of Membrane Science, v. 94, pp. 1-65.
- STRYER, L., 1999, *Biochemistry*, 4 ed., New York, W. H. Freeman Company.
- STRZELEWICZ, A., GRZYWNA, Z. J., 2007, *Studies on the Air Membrane Separation in the Presence of a Magnetic Field*, Journal of Membrane Science, v. 294, pp. 60-67.
- STYIR, L., 1981, *Biochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Yi Hsien Publishin Co., Taiwan.

- SUNDKVIST, S. G., GRIFFIN, T., THORSHAUG, N. P., 2001, *AZEP - Development of an Integrated Air Separation Membrane - Gas Turbine*, Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, October 26.
- SUTTON, H. C., ROBERTS, P. B., WINTERBOURN, C. C., 1976, *The Rate of Reaction Superoxide Radical Ion with Oxyhaemoglobin and Methaemoglobin*, Biochem. J., v. 155, pp. 503-510.
- SUZUKI, T *et al.*, 1994, *Effect of Carrier Concentration on the Facilitated Oxygen Transport in a Polymer Membrane*, Polym. Adv. Techn, v. 55, pp. 253-256.
- SUZUKI, T., SOEJIMA, Y., NISHIDE, H., TSUCHIDA, E., 1995, *Effect of an Oxygen-Binding Reaction at the Cobalt Porphyrin Site Fixed in a Polymer Membrane on Facilitated Oxygen Transport*, Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 68, pp. 1036-1041.
- SUZUKI, T. YASUDA, H., NISHIDE, H. *et al.*, 1996, *Electrochemical measurement of facilitated oxygen transport through a polymer membrane containing cobalt porphyrin as a fixed carrier*, Journal of Membrane Science, v. 112, pp. 155-160.
- TORRE, A. P. B., 2007 *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Hexacianoferrato de Cobre e sua Aplicação em Biossensores de Glicose e Eletrodos Eletrocromicos*, Dissertação de Mestrado, IQ/USP, São Paulo, SP, Brasil.
- TOSHIMA, N., 1992, *Polymer. Gas Separation*, v.1, pp. 3.
- TOYOSHIMA, K., 1973, *General Properties of polyvinyl alcohol in relation to its Applications*, IN: FINCH, C. A. (Ed.), *Polyvinyl Alcohol – Properties and Applications*, chapter 2 and 14, Londres, John Wiley&Sons.
- TSUCHIDA, E. *et al.*, 1987, *Facilitated Transport of Molecular Oxygen in the Membranes of Polymer-Coordinated Cobalt Schiff Base Complexes*, Macromolecules, v. 20, pp. 1907-1912.
- VOET, D., VOET, J. G., PRATT, C. W., 2000, *Função das Proteínas*. In: *Fundamentos da Bioquímica*, capítulo 4, Brasil, Artmed Editora.

- WALLACE, W. J., HOUTCHENS, R. A., MAXWELL, J. C., CAUGHEY, W. S., 1982, *Mechanism of Autoxidation for Hemoglobins and Myoglobins: Promotion of Superoxide Production by Protons and Anions*, The Journal of Biological Chemistry, v. 257, pp. 4966-4977.
- WANG, C-C., *et al.*, 2000, *Permeation of Oxygen/Nitrogen in Cobalt-Chelated Copoly(EDTA-MMA-BA) Membranes*, Journal of Membrane Science, v. 177, pp. 189-199.
- WAY, J. D., NOBLE, R. D., 1992, *Facilitated Transport*. In: HO, W. S. W., SIRKAR, K. K. (eds). Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 833-866.
- WEVER, R., OUDEGA, B., VAN GELDER, B. F., 1973, *Generation of Superoxide Radicals During the Autoxidation of Mammalian Oxyhemoglobin*, Biochem. Biophys. Acta, v. 302, pp. 475-478.
- WILHELM, C., RIVATON, A., GARDETTE, J. L., 1998, *Infrared Analysis of the Photochemical behavior of Segmented Polyurethanes*, Polymer, v. 39(5), pp. 1223-1232.
- WINTERBOURN, C. C., MCGRATH, B. M., CARRELL, R. W., 1976, *Reaction Involving Superoxide and Normal and Unstable Hemoglobins*, Biochem. J., v. 155, pp. 493-502.
- WITTENBERG, J. B., 1966, *The molecular mechanism of hemoglobin-facilitated oxygen diffusion*, The Journal of Biological Chemistry, v. 241, n. 1, pp. 104-114.
- YANG, J., HUANG, P., 2000b, *A study of cobalt (II) porphyrins on their oxygen-binding behaviors and oxygen-facilitated transport properties in polymeric membranes*, Chem. Mater., v. 12, pp. 2693-2697.
- YANG, R., GAO, G., LIU, T., LIU, S., LI, G., 2007, *Enhanced Ability of Hemoglobin to Carry Oxygen by Salidroside*, Electrochemistry Communications, v. 9, pp. 94-96.

YANG, W., ZHU, X., SUN, S., HE, Y., CONG, Y., 2008, *New Concept on Air Separation*, Journal of Membrane Science, v. 323, pp. 221-224.

## ANEXO:

# INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO EM MATRIZ POLIMÉRICA VISANDO AO TRANSPORTE FACILITADO DE OXIGÊNIO

## A.1 INTRODUÇÃO

Este trabalho é um estudo preliminar visando avaliar o potencial do uso de nanopartículas de cobalto (Co) como agente transportador de oxigênio em membranas de transporte facilitado. Sabe-se que as propriedades físicas e químicas dos materiais em escala nanométrica são bastante diferenciadas quando comparadas às propriedades em escala macroscópica (MURRAY *et al.*, 2000).

Em trabalhos anteriores do grupo, estudando a separação propeno/propano (POLLO, 2008), a incorporação de nanopartículas de prata (Ag) em membranas de poliuretana (PU) promoveu um aumento excepcional na permeabilidade e, principalmente, na seletividade ao propeno.

Além disso, no trabalho de POLLO (2008), também se desenvolveu uma nova metodologia experimental para formação de membranas de transporte facilitado, que consiste da incorporação de nanopartículas de Ag na matriz polimérica da PU, a partir da adição de um sal precursor na solução polimérica e posterior redução do íon metálico através da irradiação ultravioleta (UV) realizada *in situ*. Esta metodologia permitiu a incorporação e a estabilização destas nanopartículas na cadeia polimérica.

A partir disto, o objetivo deste trabalho foi ampliar esta metodologia desenvolvida, para a formação de nanopartículas de outros metais, na matriz polimérica, em especial para a separação de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> do ar atmosférico. Após observar na literatura que a maioria dos atuais transportadores de O<sub>2</sub> são complexos de moléculas com íons ferro ou cobalto, e dentre estes, os complexos com íon cobalto são mais estáveis que os complexos com íon ferro, optou-se por desenvolver nanopartículas de cobalto.

Portanto, foram incorporadas as nanopartículas de Co nas matrizes poliméricas de poli(álcool vinílico), PVA, poliuretana à base de poliéter (PU) e poli(vinil pirrolidona), PVP. A interação entre polímero-nanopartícula foi avaliada através de espectrofotometria UV/Vis e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A interação nanopartícula-molécula de O<sub>2</sub> foi avaliada através da análise de dessorção à temperatura programada (TPD).

## **A.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **A.2.1 Definição de Nanopartículas Metálicas**

Nanopartículas são materiais que apresentam diâmetro compreendido entre 1 e 100 nm. Estes materiais, na escala nanométrica, podem ter propriedades físicas e químicas bastante diferenciadas, comparadas às propriedades em escala macroscópica (*bulk*), conferindo, assim, características importantes para várias aplicações no campo da nanotecnologia.

Existem diversos fatores responsáveis pelas mudanças das propriedades dos nanomateriais, sendo um deles relacionado às características de sua superfície. Quando um material na escala nanométrica tem sua relação área/volume aumentada substancialmente, os sítios ativos ficam mais expostos e o número de átomos presentes na superfície do material é da ordem daqueles presentes no seu interior. Por estarem mais próximos à superfície, estes átomos apresentam reatividade modificada (TORRE, 2007; MOYA, 2008; POLLO 2008).

Para a síntese de nanopartículas temos dois métodos principais: métodos físicos, nos quais o metal é dividido até a escala nanométrica utilizando os processos de vaporização e resfriamento; e métodos químicos, nos quais o material em escala nanométrica é obtido através do crescimento controlado até o tamanho desejado, sendo muito utilizados, pois proporcionam o controle do tamanho da nanopartícula e homogeneidade, uma vez que as reações ocorrem a nível molecular. Há várias metodologias para a redução química, tais como: redução química de sais metálicos, sistemas envolvendo micelas, decomposição térmica, sonoquímica, síntese fotoquímica,

método sol-gel, entre outros (ROCOUX *et al.*, 2002, BALDI *et al.*, 2007; MOYA, 2008, POLLO, 2008).

### **A.2.2 Princípios do Método Fotoquímico para Redução do Sal Precursor em Nanopartículas Metálicas**

Este método consiste em utilizar uma radiação ionizante para reduzir sais de metais de transição através dos radicais livres que são formados pela radiólise. Este método apresenta como vantagem a formação de um grande número de átomos instantânea e homoganeamente, favorecendo a formação de nanopartículas monodispersas. Diversos agentes redutores podem ser gerados durante o processo de radiação das moléculas presentes no meio (POLLO, 2008). Por exemplo, a radiação UV pode gerar radicais H• e OH• pela radiólise da água (ROUCOUX *et al.*, 2002), hidroperóxidos originados do poliuretano (WILHELM *et al.*, 1998). Estas espécies podem reagir com as moléculas em solução gerando novos radicais capazes de reduzir os íons metálicos. Segundo SILVA *et al.* (2007), o tamanho das nanopartículas geralmente diminui com o tempo de exposição à luz ultravioleta.

Uma das formas de obtenção de filmes poliméricos contendo nanopartículas de cobalto é a geração *in situ* (na solução ou no filme polimérico), onde o polímero age como o próprio agente estabilizante (KIM *et al.*, 2007). Variáveis como temperatura, intensidade e tempo de radiação, espessura do filme, concentração do polímero e do agente precursor são importantes para o controle do tamanho e morfologia das nanopartículas (KANG e WU, 2006).

### **A.2.3 Nanopartículas Incorporadas em Membranas Poliméricas**

Pelo que foi encontrado na literatura, há dois modos de incorporação de nanopartículas metálicas em membranas poliméricas: 1) Incorporação de nanopartículas metálicas comerciais em reações de polimerização ou em soluções poliméricas (LI *et al.*, 2001; PARK *et al.*, 2003) e, 2) Incorporação de sais precursores do íon metálico para a formação de nanopartículas através de redução química e decomposição térmica em reações de polimerização ou em soluções poliméricas (SIDOROV *et al.*, 1999;

SHIM *et al.*, 2001; CUMBAL *et al.*, 2003; SÓWKA *et al.*, 2008). A síntese de membranas poliméricas tendo a formação *in situ* das nanopartículas de cobalto através da irradiação UV é inédita na literatura, conferindo o caráter inovador do estudo.

### **A.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **A.3.1 Materiais**

No preparo das membranas com nanopartículas foram utilizados como sais precursores o tetrafluoroborato de cobalto II hexahidratado ( $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) da Aldrich, e o triflato de cobalto II ( $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ) da Solchem. Os polímeros usados foram poli(álcool vinílico) PVA da Sigma, poli(vinil pirrolidona) (PVP) da Sigma e poliuretana (PU) a base de poliéter, um termoplástico comercial da Basf/Brasil. Os solventes para solubilizar os compostos foram água destilada e dimetilformamida (DMF) da Sigma.

#### **A.3.2 Preparo de Nanopartículas de Co**

Para a avaliação da afinidade da nanopartícula de cobalto com  $\text{O}_2$ , foram preparadas nanopartículas de Co suportadas em PVP para serem analisadas na técnica de TPD. Foi preparada uma solução em DMF com tetrafluoroborato de cobalto II e PVP, na proporção de sal-polímero 2:1. Solubilizou o PVP em DMF com agitação. Após isso, adicionou o sal precursor, sobre agitação com auxílio de um agitador ultrassônico (Misonix XL2000) até homogeneizar a solução.

Então, foi aplicada irradiação ultravioleta (UV) por 12 horas, verificando-se a mudança de coloração da solução, indicando a formação de nanopartículas de Co. Para obter as nanopartículas no estado sólido, a solução foi concentrada no rotavaporizador a vácuo, e durante este processo, ocorreu à mudança de solvente pela adição de n-hexano, possibilitando a precipitação das nanopartículas de Co juntamente com o PVP.

Além disso, foi preparada uma solução de DMF com o sal precursor. Após o procedimento de redução com irradiação UV, obteve-se uma solução de nanopartícula

de Co em DMF, sendo verificada pelo espectro de absorção (espectrofotômetro UV/Vis Jenway modelo 6405).

### **A.3.3 Preparo das Membranas com Nanopartículas de Co**

O polímero utilizado como matriz na síntese das membranas contendo nanopartículas de Co foi o poli(álcool vinílico) (PVA) 99% hidrolisado, obtendo uma membrana com 50% de Co em PVA (m/m). O solvente utilizado foi água destilada e microfiltrada. O sal precursor para a formação de nanopartículas de Co foi tetrafluoroborato de cobalto II hexahidratado ( $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). O sal foi adicionado à solução polimérica de PVA 6% que foi mantida sob agitação através do agitador ultrassônico, a temperatura ambiente, até dissolução completa do sal. Em seguida, esta solução foi espalhada em placa de teflon e submetida à irradiação UV para promover a formação das nanopartículas e a secagem dada pela evaporação do solvente na temperatura ambiente. Após 24 horas, os filmes foram armazenados do dessecador. Também foram preparadas membranas a partir do polímero puro, como parâmetro de comparação. Estas membranas foram submetidas à análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, Perkin Elmer).

O mesmo procedimento acima foi realizado para preparar membranas com nanopartículas de Co 30% em PU 6%, tendo como sal precursor o triflato de Co II no solvente DMF, fazendo somente análise visual.

### **A.3.4 Análise de Temperatura Programa de Dessorção (TPD)**

Neste experimento, a análise de TPD foi conduzida em uma unidade equipada com microrreator de quartzo, controlador de fluxo de gases Matheson 8274, e um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200 conectado em linha. Uma determinada massa da amostra em pó foi inserida dentro do reator cuja temperatura é controlada por um forno. Primeiramente, houve um pré-aquecimento com He puro até 120°C por 30 minutos para a retirada de água e umidade da amostra. Após a etapa inicial, o gás de interesse (oxigênio) foi alimentado ao reator por 30 minutos à temperatura de 0°C, permitindo adsorção do gás pela amostra. Após este determinado

tempo, a amostra foi submetida a um fluxo de gás hélio por 2 horas para retirar as moléculas de gás adsorvidas fisicamente na membrana. Em seguida, iniciou-se a análise de TD, com a amostra aquecida à taxa de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $200^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de hélio ( $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). O patamar isotérmico de  $200^{\circ}\text{C}$  foi mantido até a dessorção completa do gás, cujo sinal era monitorado no espectrômetro de massas pelo acompanhamento do fragmento correspondente de cada gás.

## A.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### A.4.1 Formação de Nanopartículas de Co

Para validar a nova metodologia de redução de íons metálicos em nanopartículas através da irradiação UV, foi analisado pelo espectro de absorção UV/Vis a redução do  $\text{Co}^{+2}$  para Co metálico ( $\text{Co}^0$ ) numa solução com DMF. Pode-se observar na Figura A.4.1, a mudança de coloração da solução de rosa para marrom. Através do espectro de absorção, apresentado na Figura A.4.2, verificou-se que o íon cobalto II apresenta absorbância no comprimento de onda de 520 nm, e após submeter à irradiação UV, no espectro de absorção, ocorre o desaparecimento da banda em 520 nm, evidenciando a formação de Co metálico (CHENG e WALKER, 2006).

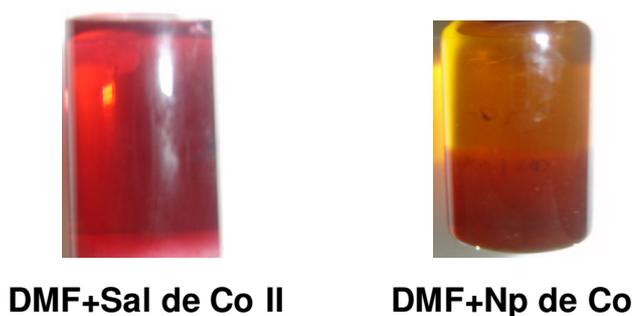


Figura A.4.1. Fotografia da solução de DMF + Sal de Co II (tetrafluoroborato de Co II) antes da irradiação UV e a solução de DMF + Nanopartícula de Co, após a irradiação UV.

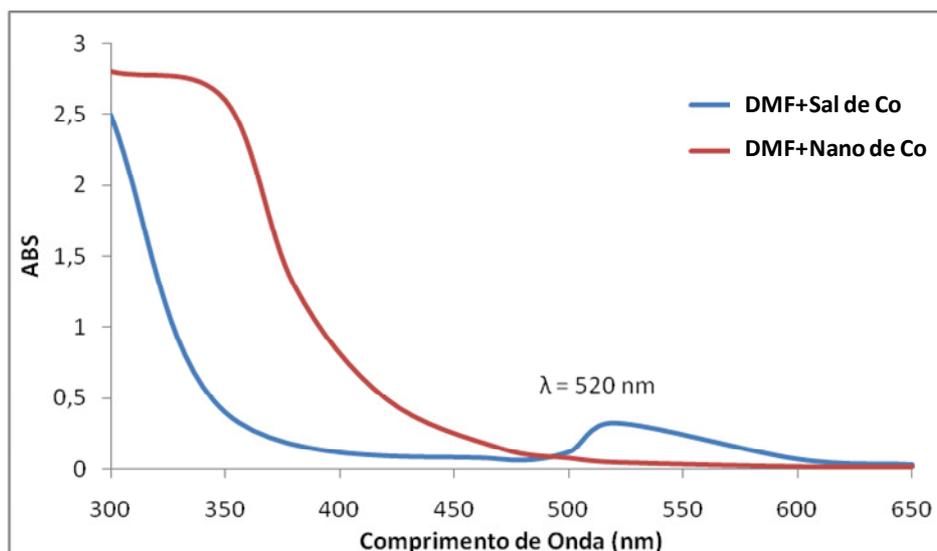


Figura A.4.2. Espectros de absorção UV/Vis da solução de DMF + Sal de Co II (tetrafluoroborato de Co II) antes da irradiação UV e a solução de DMF + Nanopartícula de Co, após a irradiação UV.

#### A.4.2 Membrana de PVA com Nanopartícula de Co

Depois de validada a metodologia de redução de íons metálicos, foi verificada a interação das nanopartículas de Co na matriz polimérica PVA. A membrana de PVA+ Nanopartícula de Co foi submetida à análise de FTIR. Na Figura A.4.3, observou-se a interação entre os grupamentos presentes na região que compreende números de onda entre 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Esta região pode ser atribuída a grupamentos  $-\text{OH}$  (álcool) do PVA que interagiram fortemente com as nanopartículas de cobalto. A interação entre as nanopartículas e os grupamentos do polímero sugere a presença de uma carga na superfície das nanopartículas (POLLO, 2008), que podem vir também a interagir com a dupla ligação da molécula de oxigênio. Estudos mais aprofundados devem ser realizados para confirmar tais interações.

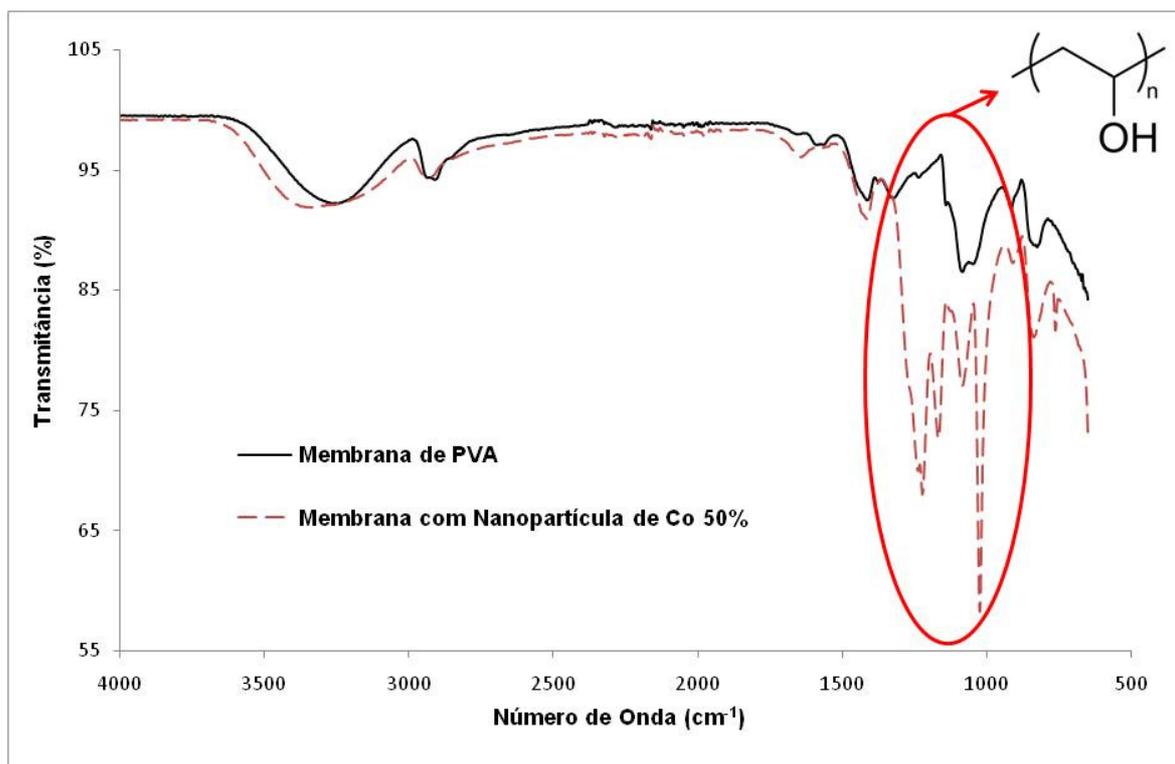


Figura A.4.3. Espectros de infravermelho (FTIR) das membranas de PVA 99% hidrolisado e PVA + Nanopartícula de Co 50%.

#### A.4.3 Membrana de PU com Nanopartículas de Co

Na busca de uma aplicação futura das nanopartículas de Co, foi testada a incorporação destas em membranas de PU. A PU é um polímero comercial de engenharia que tem como principais vantagens: elastomérico, resistentes a microrganismos, alta resistência mecânica e química (RANDALL, 2002). Na Figura A.4.4 têm-se as etapas de preparação da membrana, onde é possível observar a mudança de coloração da solução de DMF + PU + Triflato de Co II de rósea para marrom, durante a etapa de irradiação UV, indicando a redução do cobalto. Além disso, é visualizada, durante a etapa de secagem, a ocorrência de separação de fase da poliuretana com o sal precursor, originando, no final do processo, uma membrana totalmente heterogênea com aglomerados de partículas. Uma possível causa desta heterogeneidade da membrana seria o tempo mais longo de secagem por evaporação do solvente, em torno de 2 dias (temperatura de ebulição do DMF 153°C). Com isso, há uma separação de fases devido à migração das nanopartículas ou do sal precursor para a

fase líquida. Outra possibilidade é a baixa solubilidade do sal precursor na matriz polimérica da PU.



Figura A.4.4. Etapas de formação de membranas de PU incorporadas por nanopartículas de Co. Apresentando a solução de PU + DMF + Triflato de Co II, o processo de redução da nanopartícula dado pela radiação UV, por fim, a membrana de PU + Nanopartícula de Co 30%.

#### A.4.4 Termodessorção – Interação entre Nanopartículas de Co e a Molécula de O<sub>2</sub>

Para verificar a interação entre nanopartículas de Co e o O<sub>2</sub>, foi preparada uma amostra de PVP na qual a nanopartícula de Co ficou impregnada; então, foi realizada uma análise de termodessorção, uma técnica frequentemente utilizada na caracterização de espécies adsorvidas em catalisadores. Esta análise permite avaliar a interação da nanopartícula de Co presente no PVP com o gás oxigênio.

Na Figura A.4.5, tem-se o perfil de dessorção do O<sub>2</sub> que inicia em uma temperatura próxima a 90°C, com um valor de 8,86 mols O<sub>2</sub>/g<sub>amostra</sub>. Isso indica uma forte interação entre a nanopartícula de Co e o O<sub>2</sub>. No entanto, esse perfil de dessorção pode estar mascarado pela presença do PVP, que pode estar impedindo a interação de outros sítios nas nanopartículas com o O<sub>2</sub> e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de O<sub>2</sub> adsorvido. Portanto, esta técnica constatou que, possivelmente, as nanopartículas de Co podem interagir com O<sub>2</sub> e, dependendo desta interação, serem utilizadas como transportadores de O<sub>2</sub> em membranas de transporte facilitado.

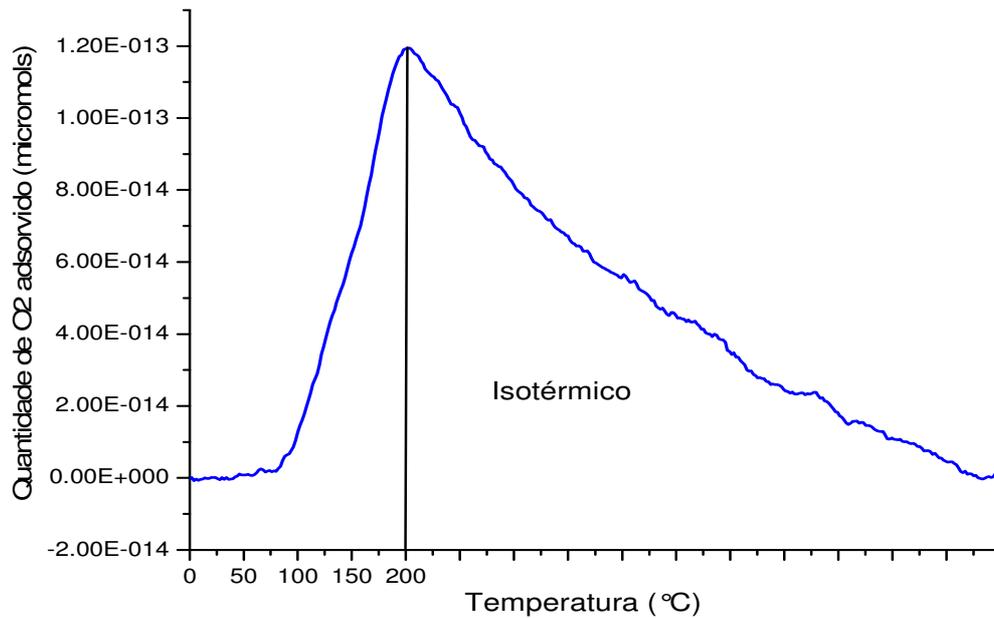


Figura A.4.5. Perfil de dessorção de O<sub>2</sub> com aquecimento até 200°C em fluxo de He puro (60 mL.min<sup>-1</sup>) na amostra de PVP com nanopartículas de Co.

## A.5 CONCLUSÃO

Um grande avanço tecnológico pode ser alcançado com a utilização de nanopartículas de Co em membranas para transporte de O<sub>2</sub>. A análise de UV-Vis mostrou que há formação de nanopartículas de Co, evidenciando que o método de síntese é apropriado. A interação entre os grupos -OH do polímero PVA e as nanopartículas formadas foi demonstrada através da análise de infravermelho. Nas membranas de PU, observou-se a falta de homogeneidade na incorporação da nanopartícula de Co na matriz polimérica. Por fim, observou, através do perfil de dessorção de O<sub>2</sub>, que as nanopartículas de Co podem interagir com a molécula de O<sub>2</sub> e, consequentemente, serem usadas como transportador.

Como a pesquisa com nanopartículas de Co está em fase inicial, existem muitas variáveis a serem estudadas e caracterizadas. A escolha de um polímero adequado é de grande importância na formação dessas membranas, pois uma vez que as nanopartículas sejam formadas, o polímero deverá apresentar propriedades que estabilizem essas nanopartículas, evitando sua agregação. Atualmente, estão sendo estudados pelo grupo polímeros e sais precursores para a formação destas membranas.