

2. Caracterização de Membranas Densas

Aspectos Gerais

Como já sabemos..... Membranas densas são utilizadas para promover separações de moléculas de baixa Massa Molar.

Natureza dos Parâmetros

```
graph TD; A[Natureza dos Parâmetros] --> B[Química e Estrutura dos Polímeros]; A --> C[Interação com as Espécies]; B --> D["Temp. de transição vítrea (Tg)  
Temp. de fusão cristalina (Tm)  
Cristalinidade"]; C --> E["Parâmetros físico-químicos:  
Solubilidade  
Difusão  
Permeabilidade"]
```

Química e Estrutura dos Polímeros

Temp. de transição vítrea (Tg)
Temp. de fusão cristalina (Tm)
Cristalinidade

Interação com as Espécies

Parâmetros físico-químicos:
Solubilidade
Difusão
Permeabilidade

Permeabilidade de Gases e Líquidos em Membranas Densas

Princípios:

“O Fluxo através de membrana densa ocorre em função da sorção e difusão das espécies através da matriz polimérica, e a separação poderá ocorrer devido as diferenças na solubilidade e/ou difusibilidade das espécies na membrana.”

Obs.:

- Os elastômeros são mais permeáveis que os polímeros vítreos devido maior mobilidade das cadeias poliméricas dos elastômeros .
- A permeabilidade pode ser influenciada pela temperatura, características térmicas do polímero e cristalinidade.
- O tipo de gás pode influenciar na permeabilidade da membrana – alteração da morfologia – inchamento.

Valores da permeabilidade para Oxigênio e Nitrogênio bem como a seletividade dos diferentes polímeros para estes gases .

Polímero	Permeabilidade O ₂ (P _{N2} , Barrer)	Permeabilidade N ₂ (P _{N2} , Barrer)	Seletividade ideal (P _{O2} / P _{N2})
poli(trimetilsilil propeno)	10040,0	6745,0	1,5
poli(dimetil siloxano)	600,0	280,0	2,2
poli-(1-butil acetileno)	200,0	118,0	1,7
poli(metil penteno)	37,2	8,9	4,2
poli(trimetilsilano de vinila)	36,0	8,0	4,5
poli(isopreno)	23,7	8,7	2,7
poli(oxido de fenileno)	16,8	3,8	4,4
poli(estireno)	7,5	2,5	2,9
poli(etileno)	6,6	2,1	2,9
poli(imida)	2,5	0,49	5,1
poli(propileno)	1,6	0,30	5,4
poli(carbonato)	1,4	0,30	4,7
borracha butilica	1,3	0,30	4,3
poli(metacrilato de etila)	1,2	0,22	5,2
poli(triazol)	1,1	0,13	8,4
acetato de celulose	0,7	0,25	3,0
poli(fluoreto de vinilideno)	0,24	0,055	4,4
poli(amida), nylon 6	0,093	0,025	2,8
poli(alcool vinilico)	0,0019	0,00057	3,2
poli(imida), Kapton	0,001	0,00012	8,0

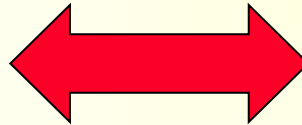
Barrer – Unidade do sistema CGS para permeabilidade gasosa em membranas.

1 barrer = $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$, ou, no SI de unidades, $7.5005 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

O transporte de gases, vapores e líquidos através de membranas densas - mecanismo sorção/difusão.

A permeabilidade da membrana será função:

***Solubilidade do
componente na
membrana***



**parâmetro
termodinâmico
(sistema
penetrante/polímero)**

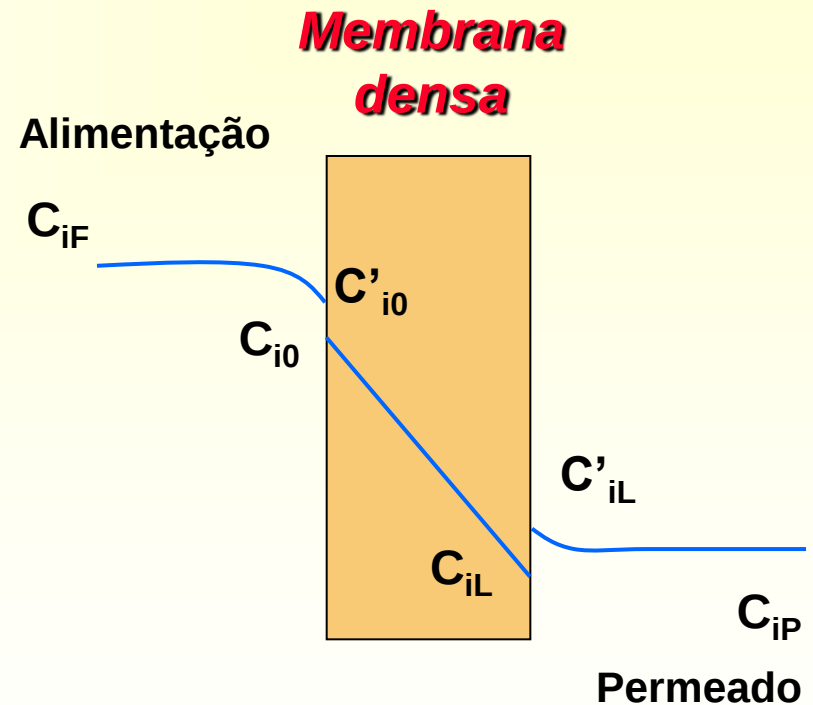
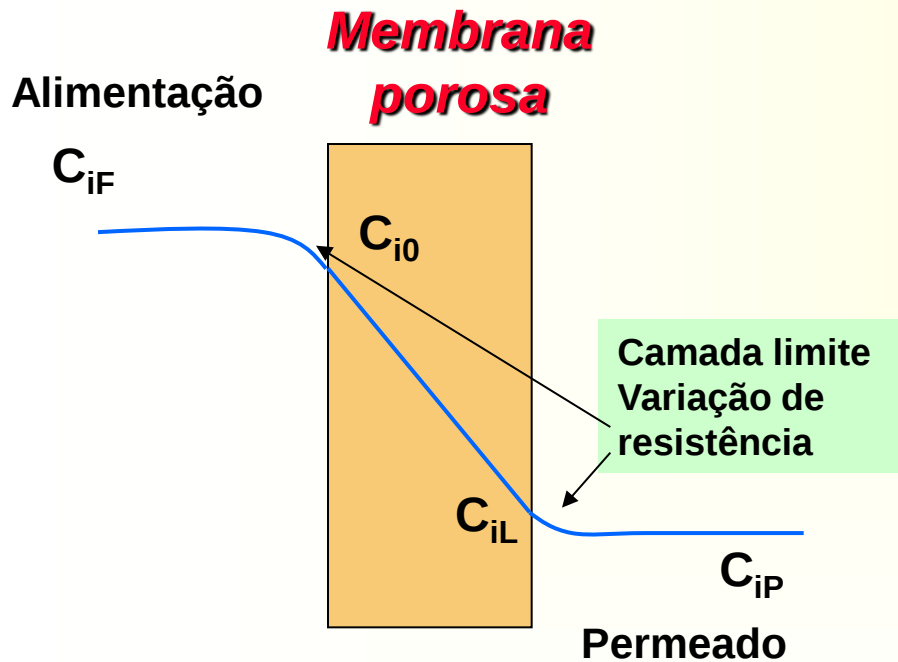
***Difusividade na
matriz
polimérica***



parâmetro cinético

Perfis de concentração para transporte de soluto através de membranas

Líquido



Solubilidade

A solubilidade é uma medida da quantidade de penetrante sorvido pela membrana, no equilíbrio.

A solubilidade de gases em polímeros, normalmente, é muito baixa e pode ser descrita pela lei de Henry a qual admite um comportamento linear entre a pressão e a quantidade de gás sorvida pelo polímero, numa dada T.

$$C_D = K_D \cdot p$$

Onde:

C_D = concentração de equilíbrio do gás no polímero

K_D = coeficiente de sorção

p = pressão parcial na fase gasosa

Já para vapores e líquidos solubilidades são muito maiores e a não idealidade do sistema deve ser considerada. Equações de estado (Flory-Huggins) podem ser utilizadas para representar o sistema e prever dados de solubilidade.

$$\ln\left(\frac{p}{p_o}\right) = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{1p}\phi_p^2$$

Onde:

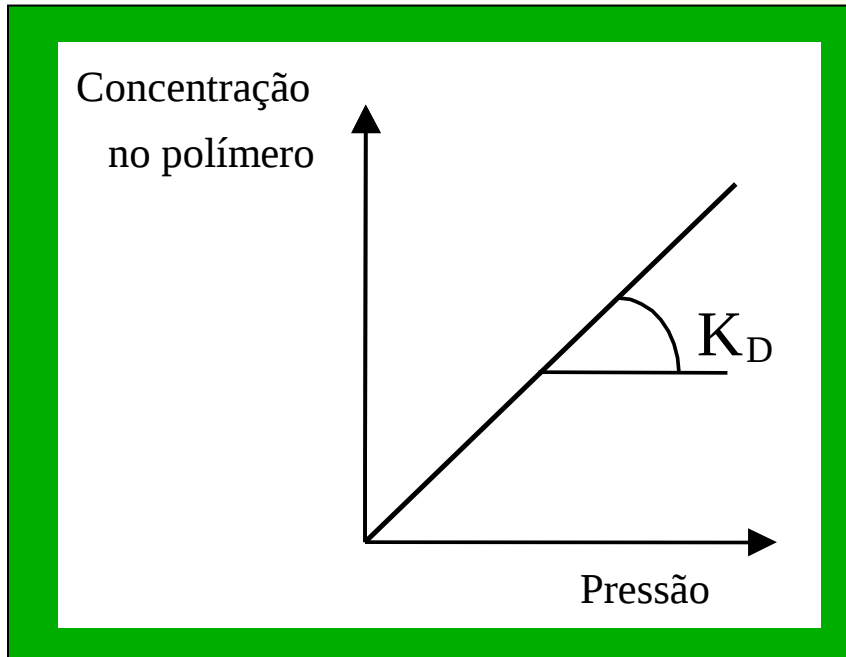
p_o = pressão de saturação

ϕ_p = fração volumétrica de polímero

χ_{1p} = **parâmetro de interação Flory-Huggins**

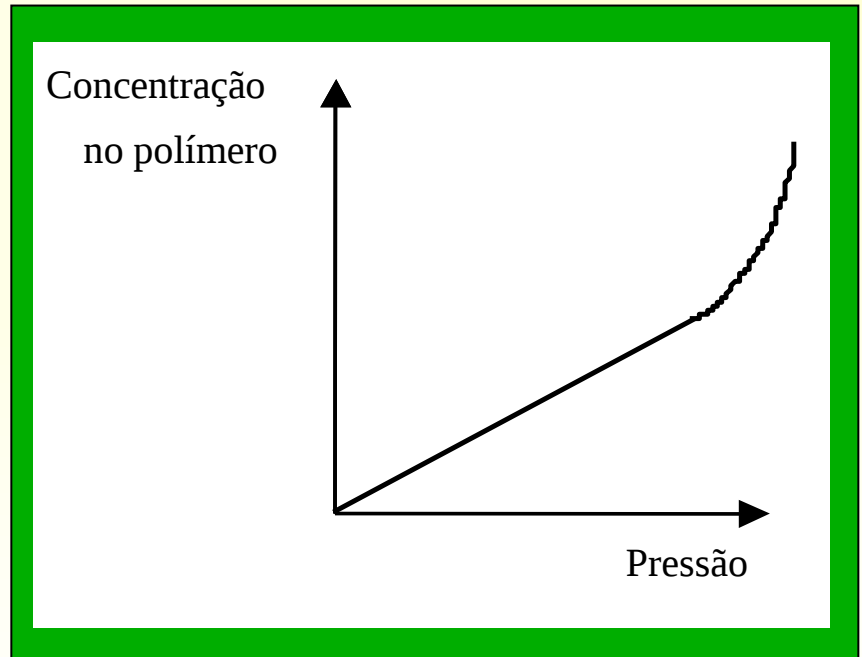
Exemplos de Solubilidades (Perfis característicos)

gases



$$C_D = K_D \cdot p$$

vapores e líquidos



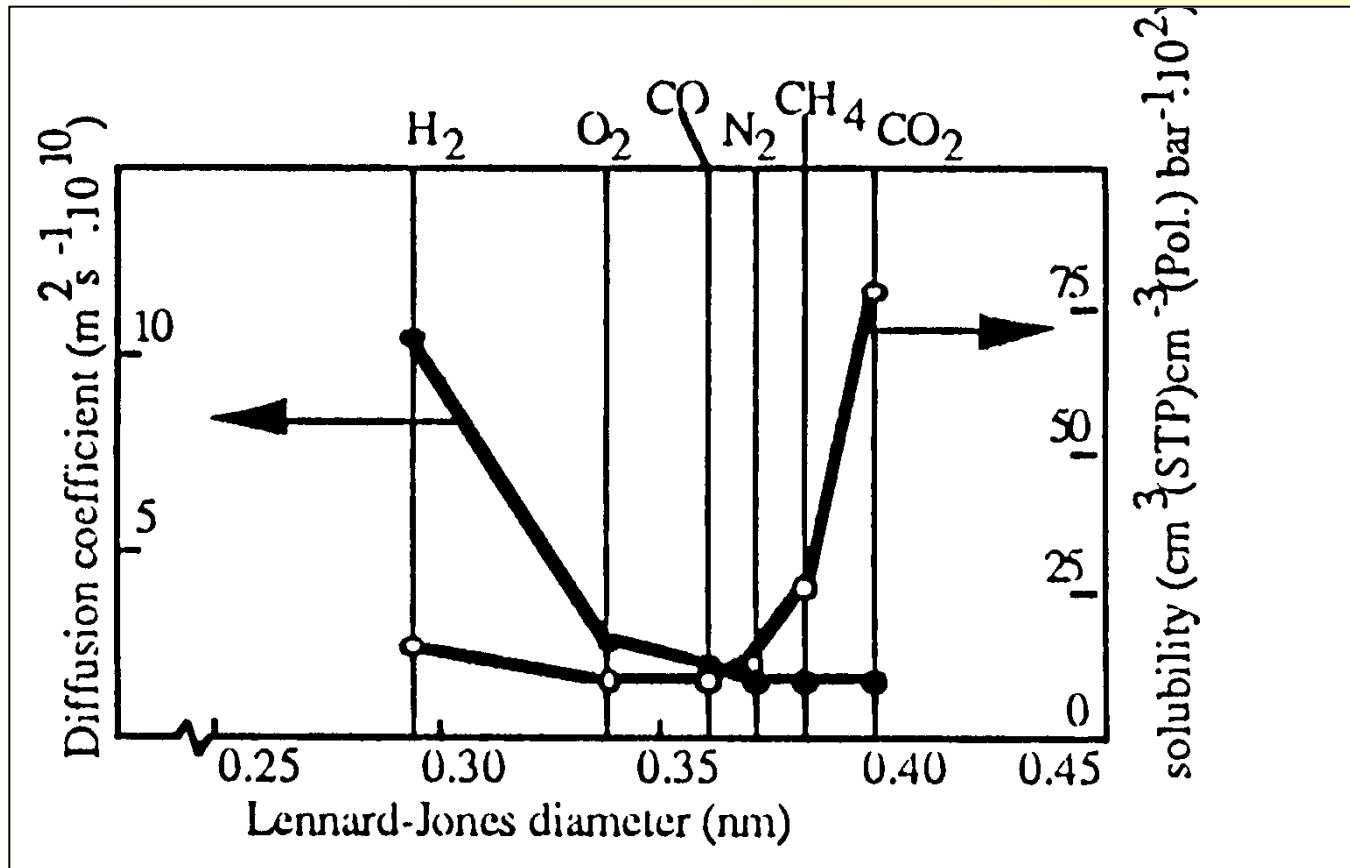
$$\ln\left(\frac{p}{p_o}\right) = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{1p}\phi_p^2$$

Difusibilidade

↖ **A difusibilidade depende das:**

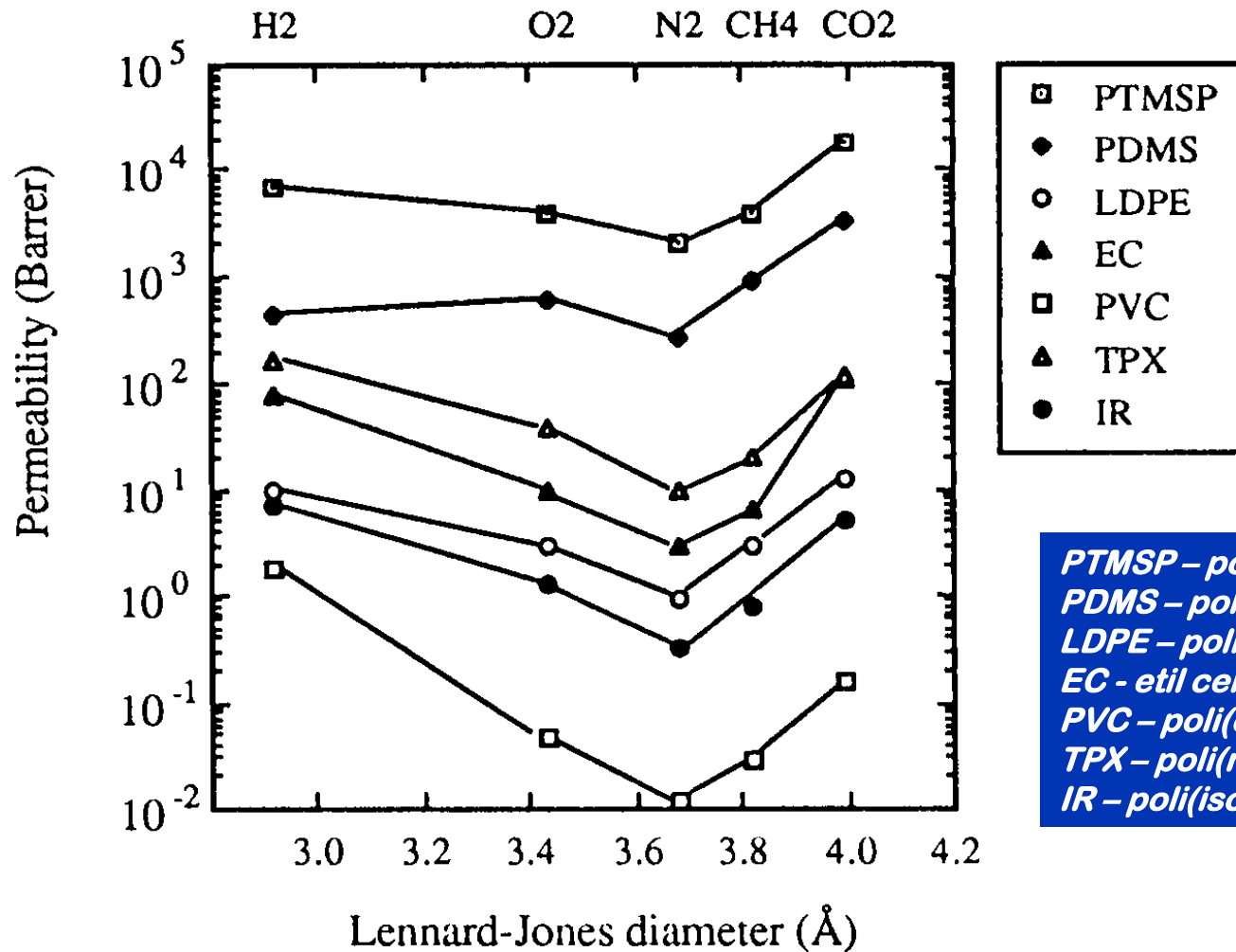
- ↖ ***Dimensões do penetrante***
- ↖ ***Características morfológicas do polímero***
- ↖ ***Capacidade de inchamento***
- ↖ ***Concentração do próprio penetrante (>sorção)***

Solubilidade e difusividade de diferentes gases em borracha natural



- O coeficiente de difusão decresce com a dimensão da molécula.
- A solubilidade se mantém praticamente constante para gases como hidrogênio, oxigênio, monóxido de carbono e nitrogênio.
- A solubilidade aumenta para o metano e o gás carbônico (mesma P e T), metano e gás carbônico estão mais próximos da condensação.

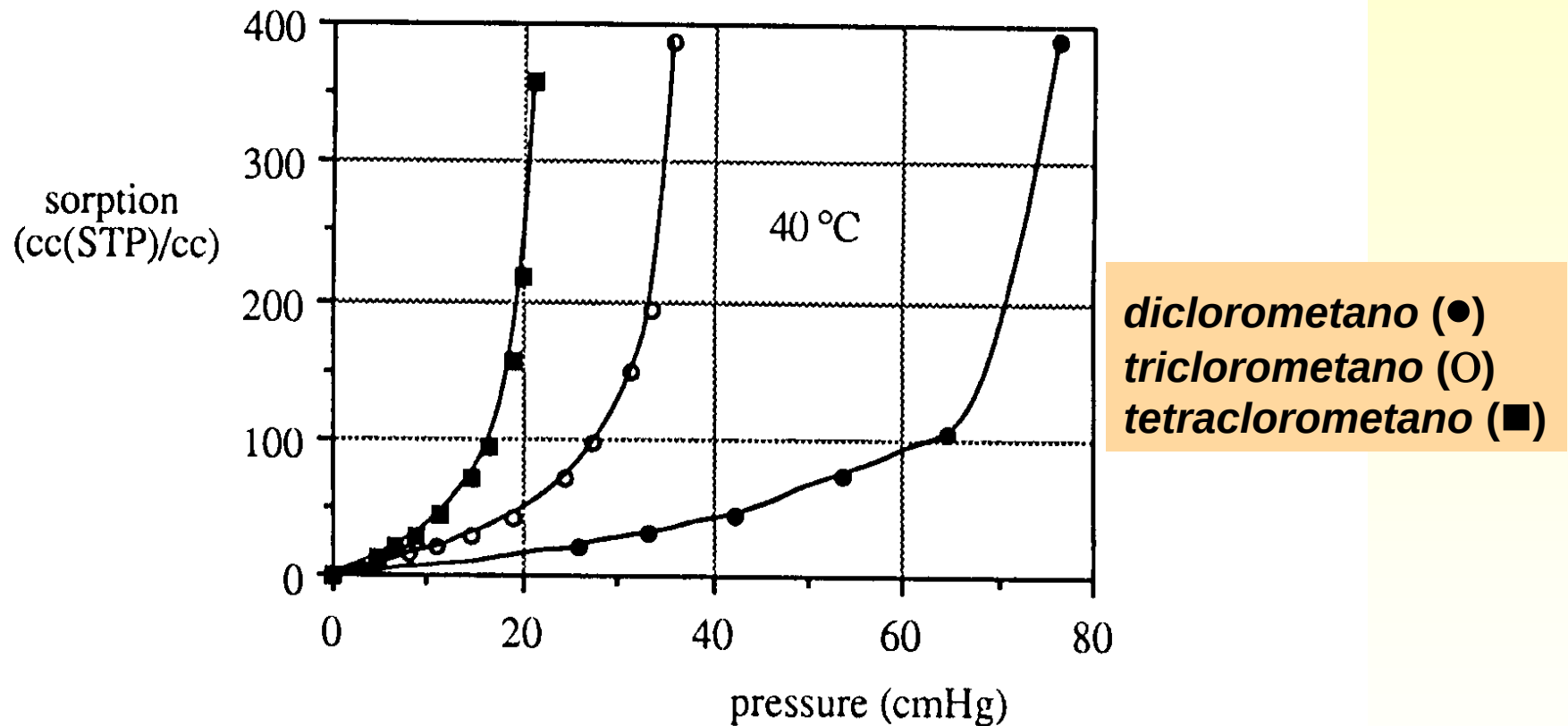
Permeabilidade de gases em diferentes polímeros



PTMSP – poli(trimetilsililpropino)
 PDMS – poli(dimetilsiloxano)
 LDPE – poli(etileno)
 EC – etil celulose
 PVC – poli(cloreto de vinila)
 TPX – poli(metilpenteno)
 IR – poli(isopreno)

- A natureza do polímero interfere significativamente na permeabilidade.
- O mínimo de permeabilidade para o N_2 deve-se a reduzida difusibilidade (tamanho).
- Barrer = $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{seg. mmHg}$

Solubilidades de vapores orgânicos em poli(dimetilsiloxano) – PMDS



- *Solubilidade de vapores é elevada.*
- *Solubilidade elevada resulta em altas permeabilidades.*
- *Comportamento altamente não ideal.*

Permeabilidade de vários compostos em poli(dimetilsiloxano) - PDMS

Componente	Permeabilidade (Barrer)
nitrogênio	280
oxigênio	600
metano	940
dióxido de carbono	3.200
etanol	53.000
cloreto de metileno	193.000
1,2-dicloroetano	269.000
tetracloroeto de carbono	290.000
clorofórmio	329.000
1,1,2-tricloroetano	530.000
tricloroeteno	740.000
tolueno	1.106.000

✧ ***Solubilidade elevada resulta em altas permeabilidades.***

3. Caracterização de Membranas Compostas

Uma boa membrana composta dependerá basicamente de três fatores:

- Suportes adequados
- Polímero de recobrimento adequado
- Técnica de recobrimento adequado

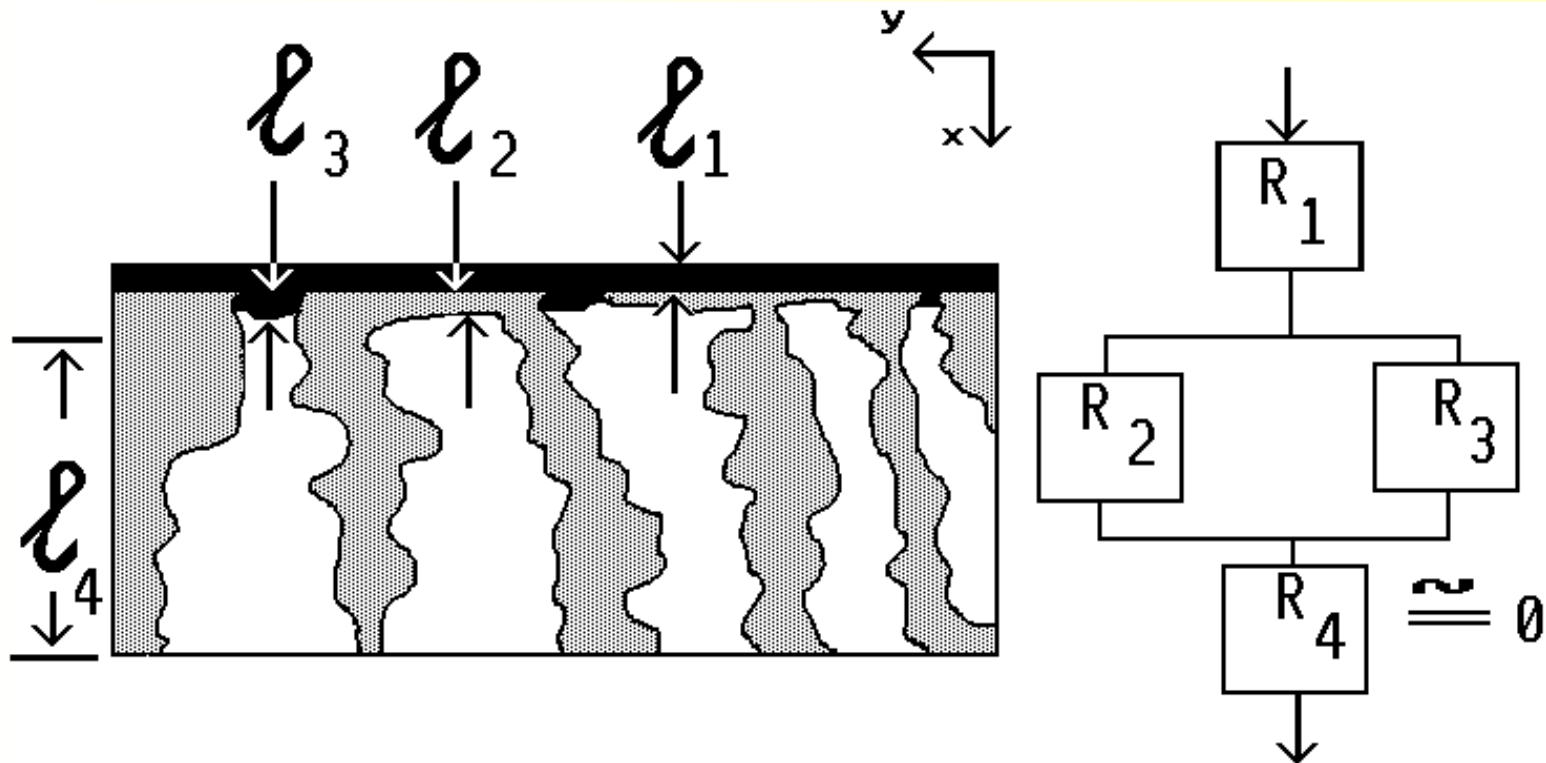


Porosidade, distr. tamanho de poros, permeab. Intrínseca (suporte)

Permeabilidade Intrínseca (pele)

Espessura da pele, profundidade de Intrusão (Memb. Composta)

Representação esquemática da seção transversal de uma membrana anisotrópica composta



- *Região 1 - camada superficial (pele)*
- *Região 2 - área superficial densa do suporte*
- *Região 3 - poros do suporte parcialmente preenchidos com o material da pele*
- *Região 4 - região do suporte com maior porosidade.*
- *R_1 , R_2 , R_3 e R_4 representam a resistência ao transporte de cada região.*

Transporte dos Permeantes em Membranas Compostas

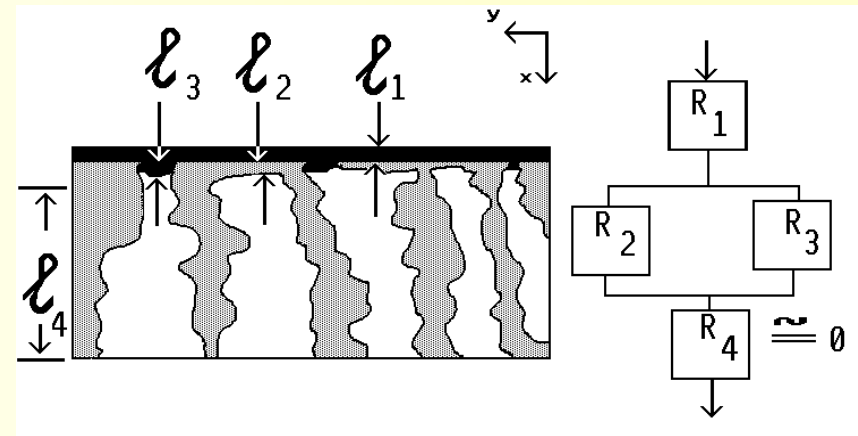
- Admite-se que o transporte inicia pela solubilização dos componentes da mistura nas camadas superficiais da pele (região 1).

- A seguir, os permeantes são transportados por difusão até a interface da pele com o suporte (região 2) ou

- Através dos poros do suporte parcialmente preenchidos com o material da pele (região 3).

- Após o transporte pela interface, os permeantes são transportados por difusão através da região densa do suporte (região 2).

- Na região 4 (maior porosidade), ocorre a desorção dos componentes e o regime de escoamento nesta região pode ser uma combinação de fluxo difusivo (Knudsen) e fluxo viscoso.



Modelo proposto por Henis e Tripodi:

$$R_{Ti} = R_{1i} + \left(\frac{R_{2i} R_{3i}}{R_{2i} + R_{3i}} \right) + R_{4i}$$

Onde:

R_{Ti} = Resistência Total ao transporte da espécie i

$R_{(1,2,3,4)i}$ = Resistências parciais

- Considerando que:

$$R_{ki} = \frac{\ell_k}{\rho_{ki} A_k}$$

Onde:

ℓ_k e A_k = espessura e a área disponível para a permeação da região "k"

P_{ki} = permeabilidade do comp. "i" na região "k".

- Considerando ainda:

$$\ell_2 = \ell_3, \quad P_{3i} = P_{1i}, \quad A_3 \ll A_2, \quad R_{4i} \cong 0$$

- Teremos que:

$$\left(\frac{\rho}{\ell}\right)_{ef.,i} = \left(\frac{\ell_1}{\rho_{1i}} + \frac{\ell_2}{\rho_{2i} + \rho_{3i} \varepsilon}\right)^{-1}$$

e

$$\alpha_{ij} = \frac{\left(\frac{\rho}{\ell}\right)_{ef.,i}}{\left(\frac{\rho}{\ell}\right)_{ef.,j}}$$

Onde:

$(P/\ell)_{ef.,i}$ = coeficiente de permeabilidade do comp. "i" para a Membrana Composta

ε = razão entre a área de poros e a área da região 2 (A_3/A_2) - porosidade superficial

α_{ij} = seletividade do componente "i" em relação ao componente "j".

caracterização das FO em PEI utilizadas como suporte

Fibra-oca	$(P/h)_{\text{ef.,N}_2}$ (cm ³ /cm ³ .s.cmHg)	$(P/h)_{\text{ef.,água}}$ (l/h.m ² .bar)	diâmetro máximo de poro (μm) M.E.V. Ponto de bolha	
A	0.150	588.2	0.30	0.33
B	0.138	2.5	0.35	0.13
C	0.004	119.5	0.11	0.09
D	0.013	17.8	0.25	0.07
E	0.003	1.0	n.d.	n.d.
F	0.144	657.9	0.29	0.14
G	0.138	576.6	0.19	0.14
H	0.029	16.7	n.d.	n.d.
I	0.001	1.8	n.d.	n.d.

Permeabilidade e seletividade dos polímeros. Permeante - mistura CO₂/CH₄ (25/75 v/v)

Polímero	Permeabilidade do CO ₂ (Barrer) ^a	Seletividade α(CO ₂ /CH ₄)
PEI	0,5 a 1	55 a 60
EPDM	80	4,0

^a - 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³/cm².s.cmHg

Permeabilidade e seletividade de fibras ocas compostas. Permeante - mistura CO₂/CH₄ (25/75 v/v).

Fibra oca	$(P/h)_{\text{ef.,CO}_2}$ cm ³ /cm ² .s.cmHg x 10 ⁶	α (CO ₂ /CH ₄)	l_1 (μm) ^a	l_2 (μm) ^b	ε (-) ^b
A	17,0	5,8	1,0	0,12	0,019
A.1	4,9	5,6	4,5	0,39	0,020
A.2	2,3	5,7	5,8	0,99	0,022
B	7,0	4,4	3,8	0,69	0,077
C	1,9	7,5	3,0	0,93	0,011
D	11,0	6,2	1,4	0,17	0,016
E	12,5	6,7	2,5	0,09	0,009
F	12,3	5,3	2,9	0,11	0,019
G	16,0	5,2	2,0	0,10	0,022
H	4,1	18,8	2,1	0,25	1,9 x 10 ⁻³
I	4,3	45,0	2,9	0,20	4,8 x 10 ⁻⁵

^a - espessura da pele (região 1, figura 31) medida por M.E.V.

Processos de Separação por Membranas

Plano de Aulas:

- ✓ ***Considerações Gerais – Introdução***
- ✓ ***Breve Histórico***
- ✓ ***Morfologia de Membranas***
- ✓ ***Força Motriz e Mecanismos de Transporte em Membranas***
- ✓ ***Mercado***
- ✓ ***Síntese de Membranas***
- ✓ ***Caracterização de Membranas***
- ✓ ***Fabricação de Membranas e Módulos de Permeação***
- ✓ ***Principais Processos de Separação com Membranas***
- ✓ ***Fouling e Polarização de Concentração***
- ✓ ***Exemplos de Aplicações de Processos com Membranas***