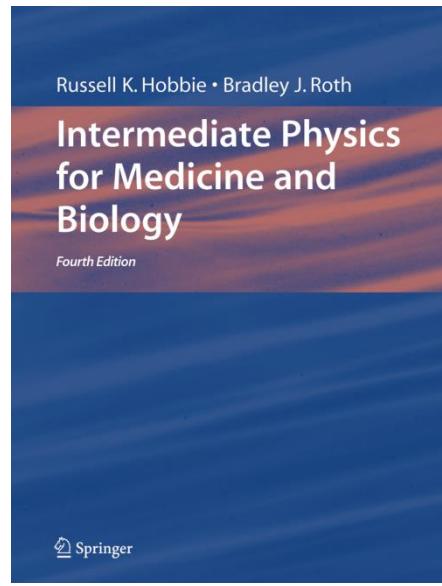


Capítulo 5

Transporte através de Membranas Neutras



Cap.5 – Transporte através de Membranas Neutras

5	Transport Through Neutral Membranes
5.1	Membranes
5.2	Osmotic Pressure in an Ideal Gas
5.3	Osmotic Pressure in a Liquid
5.4	Some Clinical Examples
5.4.1	Edema Due to Heart Failure
5.4.2	Nephrotic Syndrome, Liver Disease, and Ascites
5.4.3	Edema of Inflammatory Reaction
5.4.4	Headaches in Renal Dialysis
5.4.5	Osmotic Diuresis
5.4.6	Osmotic Fragility of Red Cells
5.5	Volume Transport Through a Membrane
5.6	Solute Transport Through a Membrane
5.7	Example: The Artificial Kidney
5.8	Countercurrent Transport
5.9	A Continuum Model for Volume and Solute Transport in a Pore .
5.9.1	Volume Transport
5.9.2	Solute Transport
5.9.3	Summary
5.9.4	Reflection Coefficient
5.9.5	The Effect of Pore Walls on Diffusion
5.9.6	Net Force on the Membrane

Membranas

- Modelo simples: membrana **semipermeável**, Fig. 5.1 (a). Um certo número de poros perfuram a membrana. Os poros podem seguir um caminho longo - Fig. 5.1 (b). Outro modelo simples é mostrado Fig. 5.1 (c): não há poros, mas pequenas moléculas "dissolvem-se" na membrana e difundem-se através dela.
- Nas Figs. 5.1 (a) e (b), o movimento das moléculas de água é bastante diferente do movimento das moléculas de soluto. Cada molécula de água está em contato com as suas vizinhas, logo fluem juntas, como o fluxo que ocorre em um tubo. As moléculas de soluto, por outro lado, são tão diluídas que raramente colidem umas com as outras. Cada molécula de soluto realiza um **passeio aleatório** devido a colisões com moléculas de água, independente das outras moléculas de soluto.
- Se a água estiver em repouso, o movimento das moléculas de soluto é de difusão; se a água estiver em movimento, esta difusão é superposta ao fluxo das moléculas de soluto com o fluido em movimento.

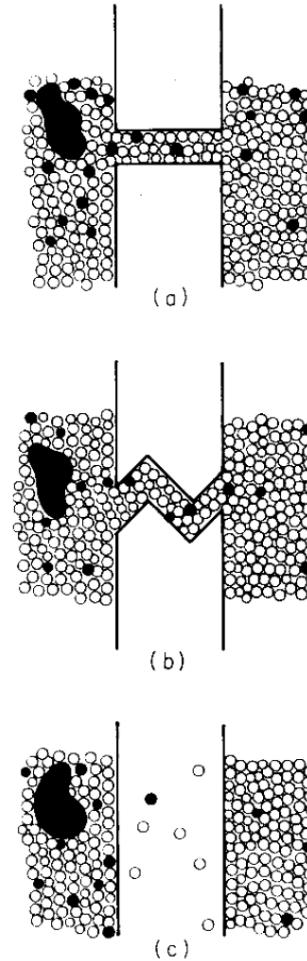


FIGURE 5.1. Simple models for a semipermeable membrane.
(a) A straight pore. (b) A pore following a tortuous path. (c) Small molecules dissolve in the membrane and diffuse through.

Pressão osmótica em um gás ideal

- A **permeabilidade seletiva** de uma membrana dá origem a alguns efeitos interessantes. Chama-se **osmose** o fluxo de água que ocorre quando estão presentes solutos que **não** podem passar através da membrana

$$p_1 V = N_1 k_B T, \quad p_1 V' = N'_1 k_B T.$$

$$p_1 = C_1 k_B T, \quad p_1 = p'_1 = C'_1 k_B T. \quad (5.2)$$

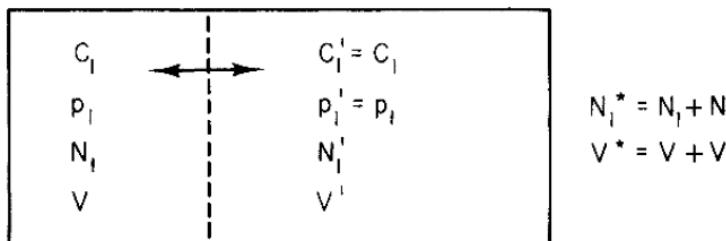


FIGURE 5.3. The introduction of a semipermeable membrane does not change the pressure or concentration of the gas.

Pressão osmótica em um gás ideal

- Agora vamos colocar uma membrana com pequenos furos ao longo da superfície que separa os subvolumes, de modo que as moléculas possam passar de um para outro
- O fluxo de qualquer espécie de molécula de gás **que pode passar** através da membrana se dá a partir da região de maior pressão parcial para a de menor pressão parcial
- Introduzindo uma espécie 2 de gás, temos

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2, \\ p_1 V &= N_1 k_B T, \\ p_2 V &= N_2 k_B T. \end{aligned} \quad (5.3)$$

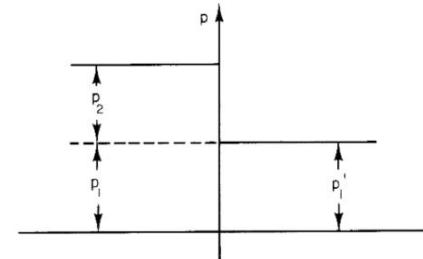
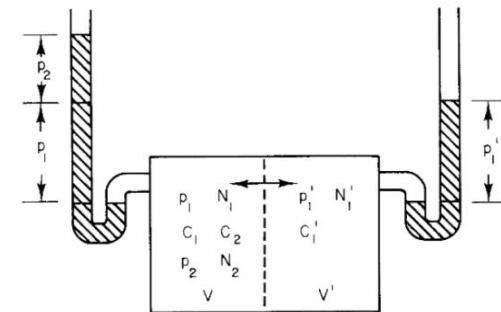


FIGURE 5.4. Species 2, which cannot pass through the membrane, has been introduced in V . The pressure in V is higher than in V' by the partial pressure p_2 .

- Em um gás ideal, a presença da segunda espécie não altera a pressão parcial p_1 . A pressão total nas paredes e na membrana é aumentada de p_2 de modo que a membrana é empurrada para a direita, mas a pressão total é simplesmente a soma das duas pressões parciais.

Pressão osmótica em um gás ideal

- A pressão parcial total de todas as espécies que não podem passar através da membrana é chamada **pressão osmótica** na região V, e é geralmente indicada por π . Usando o índice 2 para indicar todas as espécies impermeáveis:

$$\pi_2 = C_2 k_B T. \quad (5.4)$$

- Suponha que a membrana que separa os dois lados é, na verdade, um êmbolo semipermeável, que é livre para se mover. A igualdade de pressão total em ambos os lados do êmbolo significa que o êmbolo não se moverá e os dois sistemas não trocam volume. E mais: a igualdade de potencial químico de uma espécie que poderia passar através da membrana significa que os dois sistemas não trocam partículas
- É melhor, portanto, dizer que o fluxo de qualquer espécie que pode passar através da membrana será **da região de maior potencial químico para a região de menor potencial químico** para esta espécie. Se os potenciais químicos são iguais, não haverá fluxo.

Pressão osmótica em um gás ideal

- A mistura de dois gases ideais é um caso especial do solução ideal que foi descrito no Cap. 3.18. O potencial químico da espécie 1 que pode passar através da membrana é dada pela Eq. 3.78:

$$\Delta\mu_1 = \bar{V}_1(\Delta p - k_B T \Delta C_2),$$

$$\mu_1 - \mu'_1 = \bar{V}_1 [p - p' - k_B T(C_2 - 0)],$$

$$\mu_1 - \mu'_1 = \bar{V}_1(p_1 + p_2 - p'_1 - k_B T C_2).$$

- Como $p_2 = k_B T C_2$, o potencial químico é o mesmo em ambos os lados da membrana quando $p_1 = p'_1$

Pressão osmótica em um líquido

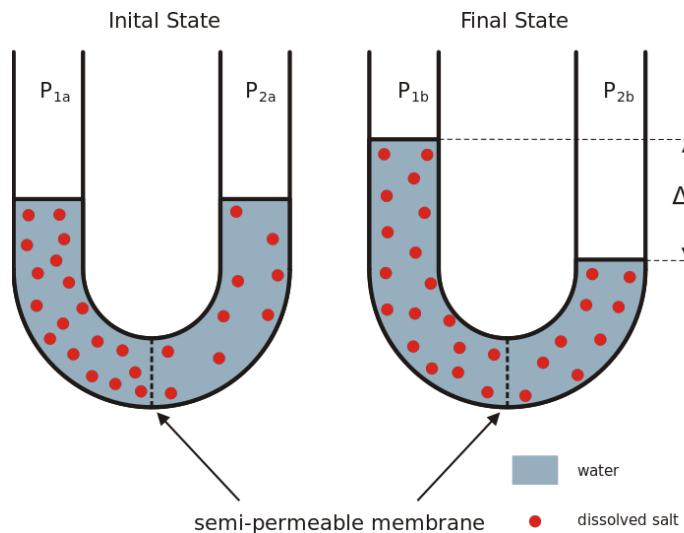
- Imagine agora que os dois volumes (pense na Fig. 5.4) estão cheios de um solvente (água)
 - Se a pressão da água é a mesma em ambas as regiões, não há fluxo de água através da membrana, nem há troca de volume se a membrana é livre para se mover
 - Aumentando a pressão sobre um lado da membrana, faz com que a água flua através da membrana a partir do lado com maior pressão
 - O potencial químico de uma solução ideal (Sec. 3.18) contém um termo proporcional à pressão:

$$\Delta\mu_w = \frac{\Delta p - k_B T \Delta C_s}{C_w}$$

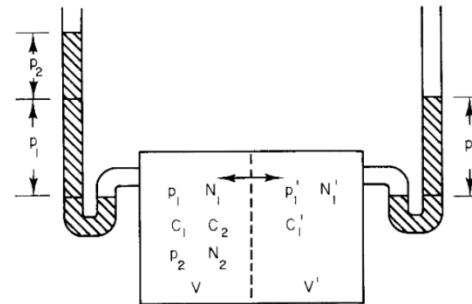
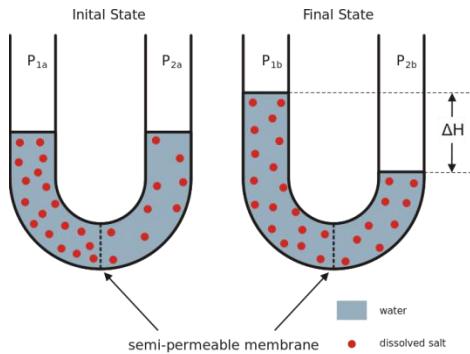
- Se houver algum soluto na água que pode passar livremente pela membrana juntamente com a água, a situação mantém-se inalterada

Pressão osmótica em um líquido

- Vamos agora adicionar no compartimento à esquerda um pouco de soluto que não pode passar através da membrana
 - Vamos manter o volume à esquerda fixo. Para adicionar o soluto de forma que a pressão não mude, devemos remover um pouco de moléculas de água
 - No capítulo 3, mostrou-se que a substituição de moléculas de água por soluto aumenta a entropia da solução
 - Isto significa que a energia livre de Gibbs e o potencial químico diminuem. A água, então, flui da direita (onde o potencial químico é mais elevado) para esquerda (onde ele é mais baixo)



Pressão osmótica em um líquido



- O potencial químico à esquerda pode ser aumentado, aumentando-se a pressão total nesse lado (esquerdo). **A pressão osmótica é o excesso de pressão que temos de aplicar à esquerda para evitar o fluxo de água através da membrana.** Não haverá fluxo de água, quando

$$p = p' + \pi$$

- Costuma-se definir pressão motriz (ou pressão de indução / *driving pressure*) por

$$p_d \equiv p - \pi. \quad (5.5)$$

- Não há fluxo quando a pressão motriz é a mesma em ambos os lados

$$p_d = p'_d, \quad (5.6a)$$

Pressão osmótica em um líquido

- Voltando ao potencial químico

$$\Delta\mu_w = \frac{\Delta p - k_B T \Delta C_s}{C_w}$$

podemos ver que

$$\Delta\mu_w = \mu_w - \mu'_w = \frac{\Delta p - k_B T \Delta C}{C_w} = \frac{\Delta p - \Delta\pi}{C_w} = \frac{\Delta p_d}{C_w} = \frac{p_d - p'_d}{C_w}$$

- **Conclusão:** A água passa através da membrana na direção de p_d maior para p_d menor (ou de um maior potencial químico para um potencial químico menor)
 - Tanto a pressão total quanto a pressão osmótica podem ser manipuladas para alterar p_d (e μ_w)
 - Um aumento da pressão total tem o mesmo efeito de uma diminuição da pressão osmótica

Transporte de Volume através de uma Membrana

- Vamos desenvolver equações fenomenológicas que descrevem o fluxo de fluido e o fluxo de soluto através de uma membrana
 - São aproximações lineares que dependem da pressão e de diferenças de concentração do soluto
- São introduzidos três parâmetros amplamente utilizados em fisiologia: o **coeficiente de filtragem** (ou **permeabilidade hidráulica**), a **permeabilidade do soluto** e o **coeficiente de reflexão** do soluto
- A taxa de fluência volumétrica ou fluxo de volume por unidade de área por segundo através de uma membrana é J_v , dada por:

$$J_v = \frac{\left(\begin{array}{l} \text{total volume per second} \\ \text{through membrane area } S \end{array} \right)}{S} = \frac{i_v}{S} \text{ m s}^{-1}. \quad (5.8)$$

Transporte de Volume através de uma Membrana

- Considere água pura. A taxa de fluênciia depende da diferença de pressão através da membrana
 - Quando a diferença de pressão é igual a zero, não há fluxo. A direção de fluxo depende de que lado da membrana tem pressão mais elevada

$$J_v = L_p \Delta p. \quad (5.9)$$

- A constante de proporcionalidade é chamada **coeficiente de filtragem ou permeabilidade hidráulica**. Ela depende de detalhes da estrutura da membrana, como as propriedades dos poros.
- Para um soluto para o qual a membrana é completamente impermeável, apenas água irá fluir e o fluxo dependerá de Δp_d , dada por:

$$\begin{aligned}\Delta p_d &= p_d - p'_d = p - \pi - (p' - \pi') \\ &= p - p' - (\pi - \pi') \\ &= \Delta p - \Delta \pi\end{aligned}$$

$$J_v = L_p (\Delta p - \Delta \pi). \quad (5.11)$$

Transporte de Volume através de uma Membrana

- A Figura 5.7 mostra as relações de pressão em cada lado da membrana para fluxo zero e para o fluxo em alguma direção
 - Quando o soluto é parcialmente "permeante", a taxa de fluência volumétrica depende tanto de Δp quanto de $\Delta\pi$, mas as constantes de proporcionalidade podem ser diferentes
 - É habitual escrever as duas constantes como L_p e σL_p , tal que:
$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma\Delta\pi). \quad (5.12)$$
 - O parâmetro L_p é determinado medindo-se J_v e Δp quando $\Delta\pi = 0$, enquanto que σ é determinado a partir de medidas de Δp e $\Delta\pi$ quando $J_v = 0$
 - O parâmetro σ é chamado **coeficiente de reflexão**. Ele apresenta valores diferentes para solutos diferentes. Quando $\sigma = 0$, não há reflexão e as partículas de soluto passam através da membrana (como a água). Quando $\sigma = 1$, todas as partículas de soluto são refletidas e a Eq. 5.12 reduz-se à Eq. 5.11

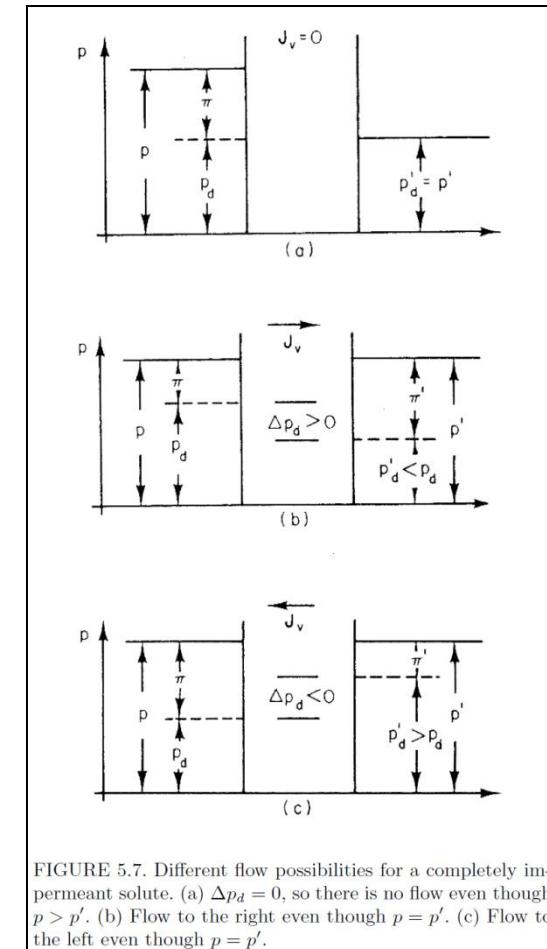


FIGURE 5.7. Different flow possibilities for a completely impermeant solute. (a) $\Delta p_d = 0$, so there is no flow even though $p > p'$. (b) Flow to the right even though $p = p'$. (c) Flow to the left even though $p = p'$.

Transporte de Volume através de uma Membrana

- Podemos imaginar que parte do soluto move-se livremente com a água e parte é refletida. Pode-se escrever

$$p = p_d + \sigma\pi, \quad (5.13)$$

- Pode-se decompor a expressão acima da seguinte forma:

$$p = \underbrace{p_{dw}}_{\substack{\text{driving pressure} \\ \text{for permeant} \\ \text{molecules}}} + \underbrace{(1 - \sigma)\pi}_{\substack{\text{osmotic pressure} \\ \text{of all solute molecules}}} + \underbrace{\sigma\pi}_{\substack{\text{osmotic pressure} \\ \text{of impermeant} \\ \text{molecules}}} \quad (5.14)$$

- Com esta substituição, a equação do fluxo torna-se:

$$J_v = L_p [\Delta p_{dw} + (1 - \sigma)\Delta\pi]. \quad (5.15)$$

Transporte de Volume através de uma Membrana

- A Fig. 5.8 mostra as relações de pressão através da membrana

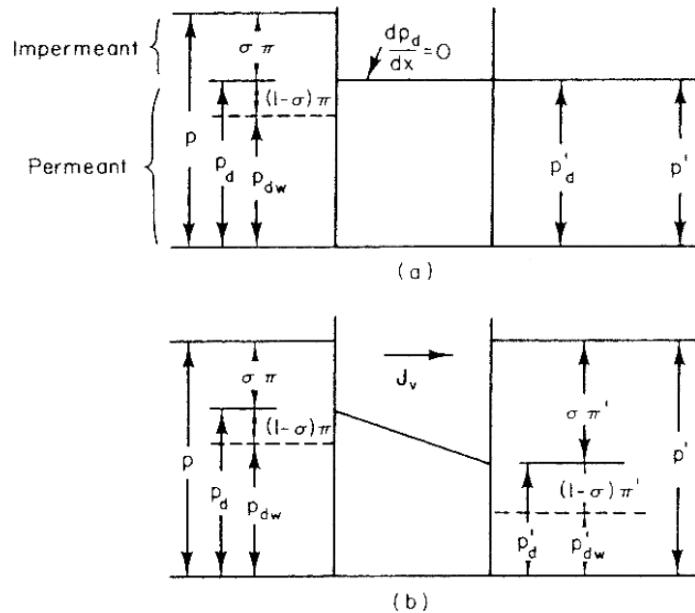


FIGURE 5.8. Pressure relationships on each side of the membrane when $\sigma = \frac{2}{3}$. (a) There is no bulk flow. (b) There is flow to the right.

- Na aproximação em que a lei de van't Hoff vale, $\pi = k_B T C = R T c$ e a Eq. 5.12 pode ser escrita como

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma k_B T \Delta C), \quad (5.16)$$

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma R T \Delta c). \quad (5.17)$$

Transporte de Volume através de uma Membrana

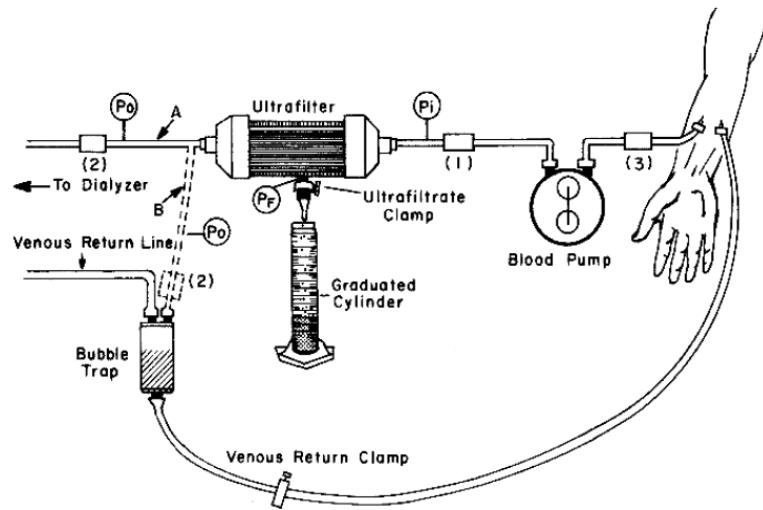


FIGURE 5.9. Apparatus used to treat fluid overload by ultrafiltration. Connection *A* is used for a patient connected to an artificial kidney. Connection *B* is used when the ultrafilter is used by itself. Pressure is monitored at P_i on the input side and P_o on the output side. The three numbered rectangles are (1) the anticoagulant infusion site, (2) the site for measuring clotting time in the filter, and (3) the site for measuring patient clotting time. From M. E. Silverstein, C. A. Ford, M. J. Lysaght, and L. W. Henderson. Treatment of severe fluid overload by ultrafiltration. Reproduced, by permission, from the *N. Engl. J. Med.* **291**: 747-751. Copyright © 1974 Massachusetts Medical Society. All rights reserved. Drawing courtesy of Prof. Henderson.

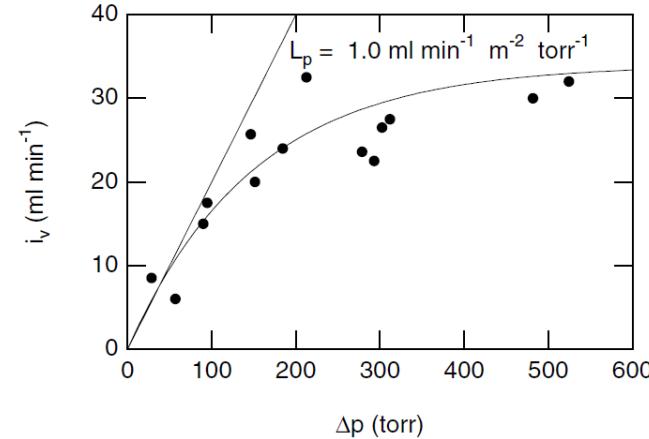


FIGURE 5.10. Filtration rate (flow) i_v , vs transmembrane pressure for a fixed blood flow of 200 ml min^{-1} through the apparatus in Fig. 5.9. The solid straight line shows a value of L_p of $1 \text{ ml min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ torr}^{-1}$ as reported by Silverstein *et al.* Modified, by permission, from the *N. Engl. J. Med.* **291**: 747-751. Copyright © 1974 Massachusetts Medical Society. All rights reserved.

Transporte de Sólido através de uma Membrana

- O soluto pode passar através da membrana de duas maneiras: através do fluxo de água (arrasto pelo solvente) ou por difusão
 - Se não houver reflexão ($\sigma = 0$) e a concentração de soluto é a mesma em ambos os lados da membrana, não há difusão, e a densidade de fluxo é causada por arrasto pelo solvente, dada por:

$$J_s = C_s J_v.$$

- Se as partículas de soluto são completamente refletidas ($\sigma = 1$), então $J_s = 0$
- No caso intermediário, com um coeficiente σ , temos

$$J_s = (1 - \sigma) C_s J_v.$$

- Isto é consistente com a ideia expressa pela Eq. 5.14 pela qual uma fração ($1 - \sigma$) das partículas de soluto pode entrar na membrana. Nesse caso, C_s é a concentração de soluto fora da membrana em ambos os lados, e $C_s (1 - \sigma)$ é a concentração de soluto no interior da membrana

Transporte de Sólido através de uma Membrana

Uma justificação simples para o fator $(1-\sigma)$

- A concentração C_s na solução é dada pelo número de partículas de soluto cujos centros se encontram dentro do volume da solução. Em um poro cilíndrico de raio R_p e comprimento ΔZ , o volume de fluido é $\pi R_p^2 \Delta Z$.
- Os centros das partículas de soluto de raio a não podem estar a uma distância inferior ao raio a da parede dos poros. Portanto, o número de partículas de soluto dentro do poro é $C_s \pi (R_p - a)^2 \Delta Z$
- A concentração no poro é o número de partículas dividido pelo volume do poro:

$$\begin{aligned} C_{s, \text{ inside}} &= \frac{C_s \pi (R_p - a)^2 \Delta Z}{\pi R_p^2 \Delta Z} \\ &= C_s \left(1 - \frac{a}{R_p}\right)^2 = C_s (1 - \sigma) \end{aligned}$$

- Esta correção é chamada de **fator estérico**
- O fluxo de solvente a uma distância a das paredes contribui para J_v , mas não para arrasto pelo solvente. Este modelo será estendido para um fluxo de volume com um perfil de velocidade parabólico na Sec. 5.9.4.

Transporte de Sóluto através de uma Membrana

- Se $J_v = 0$, não haverá arrasto pelo solvente, mas haverá **difusão**
 - O fluxo de soluto será proporcional ao gradiente de concentração e, portanto, à diferença de concentração através da membrana: $J_s \propto \Delta C_s$
 - A constante de proporcionalidade depende das propriedades da membrana. Se a membrana é perfurada por poros, por exemplo, ela depende do tamanho dos poros, da espessura da membrana, do número de poros por unidade de área e da constante de difusão.
 - É habitual para escrever a constante de proporcionalidade como ωRT , ou seja $J_s = \omega RT \Delta C_s$. O fator ω é chamado **permeabilidade da membrana** ou **permeabilidade do soluto**
- Na aproximação linear, a taxa de fluência resultante de ambos os processos é a soma destes dois termos:

$$J_s = (1 - \sigma) \bar{C}_s J_v + \omega RT \Delta C_s. \quad (5.18)$$

- O valor médio de C_s foi escrito no termo de arrasto pelo solvente porque a concentração de cada lado da membrana não é necessariamente a mesma.
- Em termos de molares, pode-se escrever também

$$J_s (\text{molar}) = (1 - \sigma) \bar{c}_s J_v + \omega RT \Delta c_s. \quad (5.19)$$

Exemplo: O rim artificial

- Ler discussão no livro

Transporte contracorrente

- Vamos considerar agora um problema que demonstra o princípio do transporte contracorrente
 - Um aparelho (talvez uma máquina de diálise ou um oxigenador) transporta um soluto (único) através de uma membrana fina de permeabilidade ωRT
 - No lado de "dentro" da membrana, há uma fina camada de solvente que flui ao longo da membrana na direção $+x$ (Fig. 5.12)
 - No lado de "fora", há uma outra camada fina de solvente que pode estar em repouso ou pode fluir em qualquer uma das direções, $+x$ ou $-x$. Quando flui na direção oposta do fluido no interior, temos a situação **contracorrente**

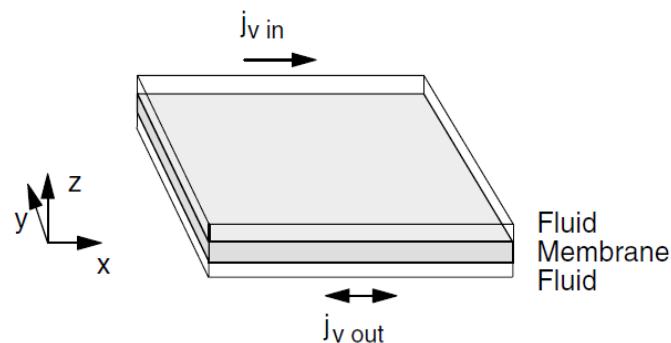
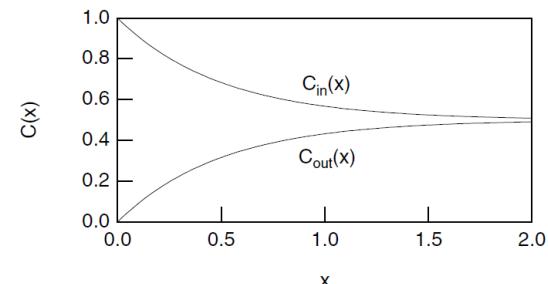


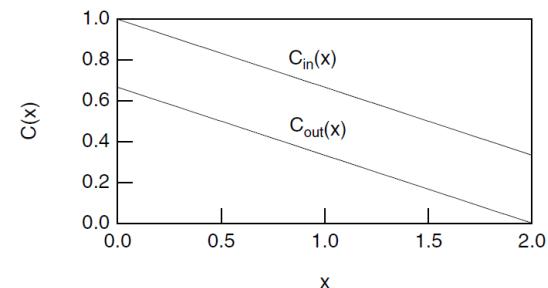
FIGURE 5.12. Layers of fluid containing a solute flow parallel to the x axis on either side of a membrane.

Transporte contracorrente

- Vamos supor que a concentração de soluto nas duas camadas seja $C_{in}(x)$ dentro e $C_{out}(x)$ fora
- O soluto é transportado na direção x , em cada camada de fluido por puro arrasto pelo solvente. Ele se difunde através da membrana a partir do lado com maior concentração para o outro
- Vamos desenvolver um modelo mostrando que os perfis de concentração de **estado estacionário** são **bastante diferentes**, dependendo se os fluxos de solvente são nas mesmas direções ou em direções opostas
- Os resultados são mostrados na Fig. 5.13 para a situação em que o valor de C_{in} é 1 e o valor de C_{out} é 0 onde cada solvente começa a fluir através da membrana
- Na Fig. 5.13 (a), ambas as camadas fluem para a direita; na Fig. 5.13 (b) elas fluem em sentidos opostos. O caso **contracorrente** é mais **eficaz** na redução C_{in} . O valor final de C_{in} é de 0.5 no primeiro caso e 0.33 no segundo.



(a) Both flows are to the right.



(b) The flows are in opposite directions.

FIGURE 5.13. Solute concentration profiles for two different situations where solvent flows parallel to the membrane surface and solute moves through the membrane from inside to outside. (a) Both fluid layers flow to the right. The concentrations rise and falls exponentially, eventually becoming the same on both sides of the membrane. (b) The countercurrent case, in which the solvent flows are in opposite directions. The solvent outside flows from right to left. The concentrations vary linearly.

Transporte contracorrente

- Para desenvolver o modelo, fazemos as seguintes hipóteses:
 - A concentração de soluto em cada camada de fluido é independente de y , z e t . A espessura da camada de fluido interna é h_{in}
 - A velocidade do fluido j_v é constante em toda parte. O único mecanismo importante para transporte de soluto dentro do fluido é arrasto pelo solvente. Seja Y o comprimento de um setor do fluido na direção y
 - Na parte interna, o número de partículas por segundo que passa através da face do retângulo de área $Y h_{in}$ em x é $C_{in}(x) j_v h_{in}$. O número de partículas na face em $x + dx$ é $C_{in}(x+dx) j_v h_{in}$
 - O número que passa através da membrana para o exterior é

$$[C_{in}(x) - C_{out}(x)] \omega R T Y dx.$$

- Combinando esses resultados obtemos

$$\frac{dC_{in}}{dx} = -\frac{\omega R T}{j_v h_{in}} [C_{in}(x) - C_{out}(x)]. \quad (5.23)$$

- Uma expressão semelhante pode ser derivada para o exterior:

$$\frac{dC_{out}}{dx} = \frac{\omega R T}{j_v h_{out}} [C_{in}(x) - C_{out}(x)]. \quad (5.24)$$

Transporte contracorrente

- Nossa notação permite que j_v tenha um sentido (sinal) diferente.
 - Definindo $a = \omega RT/j_v h$, temos equações diferenciais acopladas:

$$\begin{aligned}\frac{dC_{in}}{dx} &= -a_{in}(C_{in} - C_{out}), \\ \frac{dC_{out}}{dx} &= +a_{out}(C_{in} - C_{out}).\end{aligned}\tag{5.25}$$

- Vamos nos restringir ao caso em que $|a_{in}| = |a_{out}| = a$. Mudar a direção de j_v implica mudar o sinal de a . Suponha que a é o mesmo em ambos os lados. As equações mostram que a declividade de $C_{in}(x)$ é menos a declividade de $C_{out}(x)$ se ambas as correntes estão na mesma direção, e as declividades são iguais se as correntes estão em direções opostas (Fig. 5.13)
- Pode-se verificar que as Eqs. 5.26 (abaixo) representam uma solução das Eqs. 5.25:

$$\begin{aligned}C_{in}(x) &= \frac{c_1}{2} (1 + e^{-2ax}) + \frac{c_2}{2} (1 - e^{-2ax}), \\ C_{out}(x) &= \frac{c_1}{2} (1 - e^{-2ax}) + \frac{c_2}{2} (1 + e^{-2ax}),\end{aligned}\tag{5.26}$$

onde c_1 e c_2 são os valores de C_{in} e C_{out} em $x = 0$. A Fig. 5.13 (a) mostra as concentrações para $c_1 = 1$ e $c_2 = 0$ com $a = 1$ e $0 < x < 2$

Transporte contracorrente

- Se o sinal de a é trocado na segunda equação diferencial, então o fluido de fora flui no sentido oposto ao do fluido de dentro
 - Novamente, é possível verificar que a solução mais geral é

$$\begin{aligned}C_{\text{in}}(x) &= c_1 + (c_2 - c_1)ax, \\C_{\text{out}}(x) &= c_2 + (c_2 - c_1)ax.\end{aligned}\quad (5.27)$$

- A Fig. 5.13 (b) é um gráfico com constantes tais que a concentração dentro do lado esquerdo é 1 e do lado de fora à direita é 0 ($c_1 = 1$, $c_2 = 2/3$ com $a = 1$ e $0 < x < 2$). Esta configuração é chamada de **fluxo contracorrente**
- Pode-se ver da figura que o transporte através da membrana é aumentado pois a diferença de concentração através a membrana é, em média, maior
- O **princípio contracorrente** é também utilizado para conservar calor nas extremidades, tais como braços e pernas de uma pessoa, nadadeiras de baleias, ou a perna de um pato. Se uma veia retornando de uma extremidade corre bem paralela à artéria alimentando essa extremidade, o sangue na artéria vai ser esfriado e o sangue na veia, aquecido. Como resultado, a temperatura da extremidade será menor e a perda de calor para o ambiente será reduzida

Um Modelo Contínuo para Transporte de Volume e de Sóluto em um Poro

- Nesta seção, vamos desenvolver um modelo para prever os valores dos **coeficientes fenomenológicos** da Sec. 5.5 e 5.6
- O modelo assume que a membrana tem uma estrutura simples:
 1. A membrana é perfurada por n poros circulares por unidade de área, todos com raio R_p e de forma cilíndrica. A espessura da membrana é Δz
 2. O poro e o fluido são eletricamente neutros. Forças elétricas não são consideradas
 3. Existe uma mistura completa de ambos os lados do poro, tal que o fluxo no interior do líquido de cada lado pode ser desprezado
 4. O sistema está no estado estacionário. Não há variação em densidade de fluxo (taxa de fluência) ou concentração em função do tempo
 5. Os poros são suficientemente grandes de forma que o fluxo massivo pode ser calculado por uma hidrodinâmica "contínua"

Um Modelo Contínuo para Transporte de Volume e de Sóluto em um Poro

- As quantidades consideradas nesta seção estão resumidas na Tabela 5.1

TABLE 5.1. Symbols used for porous membrane.

Quantity	On left	In pore	On right
Total pressure	p		p'
Solute concentration	C_s	$C(z)$	C'_s
Osmotic pressure	$\pi = k_B T C_s$		$\pi' = k_B T C'_s$
Effectively impermeant part of osmotic pressure	$\sigma\pi$		$\sigma\pi'$
Effectively permeant part of osmotic pressure plus water driving pressure	$(1 - \sigma)\pi + p_{dw}$	$p_d(z)$	$(1 - \sigma)\pi' + p'_{dw}$

Transporte de Volume

- Os resultados de Cap. 1 podem ser usados quando o poro está preenchido com água pura ou água e soluto com $\sigma = 0$
 - A partir da Eq. 1.40, o fluxo através de um único poro é

$$i_v(\text{single pore}) = \frac{\pi R_p^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta x}. \quad (5.28)$$

- A taxa de fluênciia através da membrana é obtida multiplicando i_v por n , que é o número de poros por unidade de área. O resultado é

$$J_v = \frac{n\pi R_p^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta Z}$$

- Portanto,

$$L_p = \frac{n\pi R_p^4}{8\eta \Delta Z}. \quad (5.29)$$

Transporte de Volume

- Ao discutir ultrafiltragem, consideramos um filtro (Fig. 5.10) para o qual $L_p \approx 1 \text{ ml min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ torr}^{-1}$. Como $760 \text{ torr} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, a permeabilidade hidráulica em SI unidades é

$$L_p = \frac{1 \text{ ml}}{1 \text{ torr min m}^2} \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ ml}} \frac{760 \text{ torr}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ = 1.27 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}.$$

- Os dados do fabricante podem ser utilizados para estimar

$$R_p \approx 4.5 \text{ nm},$$

$$\Delta Z \approx 10 \text{ } \mu\text{m}.$$
¹²

- A viscosidade da água é de $0.9 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ a 25°C . Com isso, pode-se estimar n e a fração da superfície de filtro que é ocupada por poros. Da Eq. 5.29:

$$n = \frac{8\eta \Delta Z L_p}{\pi R_p^4} = \left(\frac{(8)(0.9 \times 10^{-3} \text{ Pa s})(10 \times 10^{-6} \text{ m})}{\pi (4.5 \times 10^{-9})^4 \text{ m}^4} \right) \\ \times (1.27 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}) \\ = 7.1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}.$$

- Como a área de um poro é $\pi R_p^2 = 6,36 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, a área total dos poros em 1 m^2 é de $0,45 \text{ m}^2$, o que é razoável

Transporte de Volume

- Vamos considerar agora o fluxo de volume quando o coeficiente de reflexão não é zero
 - A posição dentro do poro é dada por coordenadas cilíndricas (r, ϕ, z)
 - A posição ao longo o eixo do poro é dada por z e no plano perpendicular ao eixo do poro é dada por coordenadas polares r e ϕ
 - O fluxo do fluido é dado pelo vetor taxa de fluência de volume $\mathbf{J}_v(r, \phi, z)$
 - (Obs.: \mathbf{J} é a taxa de fluência para a membrana como um todo e \mathbf{j} a taxa de fluência na solução no interior de um poro)
 - Pode-se mostrar que, se o poro é um cilindro circular reto, \mathbf{J}_v só aponta ao longo de z e é independente de ϕ (o fluido não flui em espiral e não flui para dentro ou para fora das paredes):

$$\mathbf{j}_v(r, \phi, z) = j_v(r, z) \hat{\mathbf{z}}. \quad (5.30)$$

Transporte de Volume

- Considere-se uma solução em estado estacionário e que o fluxo não varia com o tempo
 - Portanto, a densidade de fluxo em um volume em z deve ser a mesma que a densidade de fluxo em $z + dz$. Logo:

$$\frac{\partial j_v}{\partial z} = 0 \quad (5.31)$$

de modo que J_v é constante ao longo do eixo z (embora possa ser uma função de r)

- Já vimos algo desse tipo no Cap. 1 para o fluxo de Poiseuille: a variação de J_v com r corresponde ao perfil de velocidades parabólico
- $J_v(r)$ constante na direção z requer $\delta p/\delta z$ constante dentro do poro

Transporte de Volume

- No poro, a pressão motriz é $p_d(z)$. Um perfil típico de pressão é mostrado na Fig. 5.14. Os símbolos são definidos na Tabela 5.1.
 - A pressão no poro foi desenhada com inclinação constante, uma vez que um $\delta p_d / \delta z$ é constante
 - Utilizando as Eqs. 5.16 e 5.29, podemos escrever

$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma k_B T \Delta C_s), \quad (5.32)$$

onde L_p é dada pela Eq. 5.29. O valor de σ será derivado na próxima seção

- O valor médio de $j_v(r)$ dentro do poro, dado abaixo, corresponde à densidade de fluxo total através do poro dividida por πR_p^2 :

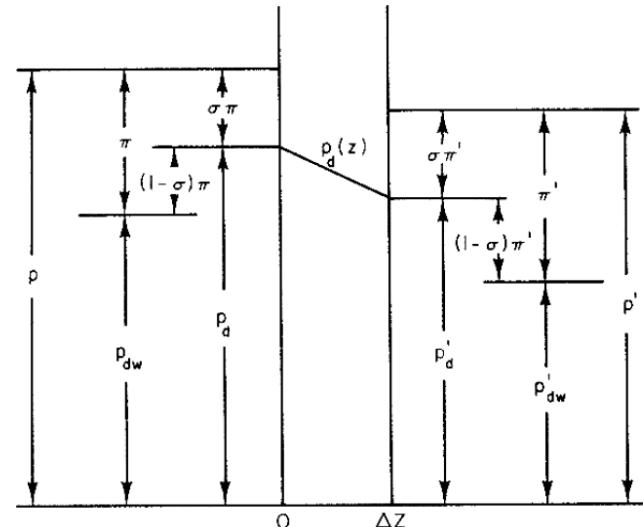


FIGURE 5.14. Pressure within a pore and at the boundaries in the steady state.

$$\begin{aligned}\bar{j}_v &= \frac{i(\text{single pore})}{\pi R_p^2} = \frac{1}{\pi R_p^2} \int_0^{R_p} j_v(r) 2\pi r dr \\ &= \frac{J_v}{n \pi R_p^2} = -\frac{R_p^2}{8\eta} \frac{\partial p_d}{\partial z}.\end{aligned}\quad (5.33)$$

Transporte de Soluto

- Vejamos agora o transporte de soluto no nosso modelo de poros
 - Os argumentos aqui são semelhantes aos de difusão e arrasto pelo solvente da Sec. 4.12. Dentro do poro, o fluxo local de soluto é $\mathbf{j}_s(r, \phi, z)$. Argumentos semelhantes aos da seção anterior podem ser usados para mostrar que \mathbf{j}_s aponta na direção do eixo z e é independente de ϕ :

$$\mathbf{j}_s(r, \phi, z) = j_s(r, z) \hat{\mathbf{z}}. \quad (5.34)$$

- A concentração de soluto não depende de ϕ , senão haveria difusão nessa direção. Portanto, $C = C(r, z)$. A dependência em r deve ser mantida porque o centro de uma molécula de soluto de raio a não pode estar dentro de uma distância a da parede. Assim, $C(r, z) = 0$ se $r > R_p - a$.
- Podemos escrever

$$C(r, z) = \begin{cases} 0, & R_p - a < r \\ C(z), & 0 \leq r \leq R_p - a. \end{cases} \quad (5.35)$$

Transporte de Soluto

Dois pontos a considerar:

1. O fluxo de soluto devido ao arrasto solvente é $C_s j_v$

2. Para difusão em 1D, o fluxo de soluto ao longo do eixo z é $-D (\partial C / \partial z)$

- Assim, para o poro cilíndrico podemos combinar esses resultados e escrever:

$$j_s(r, z) = C(r, z) j_v(r, z) - D(r, a, R_p) \frac{\partial C(r, z)}{\partial z}. \quad (5.36)$$

- A constante de difusão foi escrita como função do r , a e R_p porque no poro, diferente/e de um meio infinito, a constante depende de quanto próxima a partícula está das paredes

- (Lembre-se da relação de D para o arrasto viscoso e o fato de que a lei de Stokes requer modificação quando o fluido está fechado em um tubo)

- Vimos na seção anterior que, no estado estacionário, j_v não pendente de z . Um argumento semelhante pode ser usado utilizando a equação de continuidade para partículas de soluto, implicando que j_s é independente de z . Portanto, a Eq. 5.36 pode ser simplificada para

$$D(r, a, R_p) \frac{\partial C(r, z)}{\partial z} - j_v(r) C(r, z) = -j_s(r). \quad (5.37)$$

Transporte de Soluto

- Uma maneira de escrever $C(r, z)$ de acordo com a Eq. 5.35 é

$$C(r, z) = C(z)\Gamma(r) \quad \Gamma(r) = \begin{cases} 0, & R_p - a < r \\ 1, & 0 \leq r < R_p - a \end{cases}$$

- Com esta substituição, a Eq. 5.37 torna-se

$$\Gamma(r)D(r, a, R_p) \frac{dC(z)}{dz} - C(z)\Gamma(r)j_v(r) = -j_s(r). \quad (5.38)$$

- Multiplicando esta equação por $2\pi r dr$ e integrando entre $r = 0$ e R_p , temos

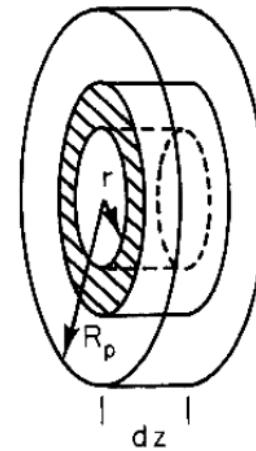
$$\begin{aligned} & \left(\int_0^{R_p} \Gamma(r)D(r, a, R_p)2\pi r dr \right) \frac{dC(z)}{dz} \\ & - \left(\int_0^{R_p} \Gamma(r)j_v 2\pi r dr \right) C(z) = - \int_0^{R_p} j_s(r)2\pi r dr. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Transporte de Soluto

- O significado físico dessa integração pode ser entendido a partir da Fig. 5.15 (abaixo), que mostra uma “fatia” de fluido no poro entre z e $z + dz$

- O soluto não atravessa a superfície de r constante, mas move-se paralelamente ao eixo z . A difusão e arrasto pelo solvente são considerados na área sombreada $2\pi r dr$
- A integração da Eq. 5.38 estabelece uma taxa média de fluência do soluto, uma vez que o lado direito da equação é o fluxo total ou corrente de partículas de soluto por segundo passando através dos poros:

$$i_s = \int_0^{R_p} j_s(r) 2\pi r dr$$



- Da mesma forma que para a taxa de fluência de volume, é conveniente chamar a expressão abaixo de taxa média de fluência de soluto :

$$\bar{j}_s = \frac{i_s}{\pi R_p^2} = \frac{1}{\pi R_p^2} \int_0^{R_p} j_s(r) 2\pi r dr. \quad (5.40)$$

Transporte de Soluto

- Voltemos à Eq. 5.38:

$$\Gamma(r)D(r, a, R_p) \frac{dC(z)}{dz} - C(z)\Gamma(r)j_v(r) = -j_s(r). \quad (5.38)$$

- O primeiro termo da Eq. 5.38 é o fluxo difusivo em **z** cuja média foi feita sobre a seção transversal total do poro. Vamos definir uma constante de difusão efetiva

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\pi R_p^2} \int_0^{R_p} \Gamma(r)D(r, a, R_p)2\pi r dr. \quad (5.41)$$

- O segundo termo do lado esquerdo da Eq. 5.38 é o fluxo de arrasto pelo solvente promediado sobre a seção transversal total do poros. A integral é

$$\int_0^{R_p} j_v(r)\Gamma(r)2\pi r dr = \int_0^{R_p-a} j_v(r)2\pi r dr. \quad (5.42)$$

- Esta integral pode ser calculado pois conhecemos o perfil de velocidades, **j_v(r)**, da Eq. 1.39:

$$j_v(r) = \frac{1}{4\eta} \frac{\Delta p}{\Delta z} (R_p^2 - r^2). \quad (5.43)$$

Transporte de Soluto

- Já definimos a taxa de fluência média de volume como sendo

$$\bar{j}_v = \frac{1}{\pi R_p^2} \int_0^{R_p} j_v(r) 2\pi r dr$$

- A quantidade desejada agora difere apenas nos limites de integração. Para calculá-la, vamos escrever

$$\int_0^{R_p-a} j_v(r) 2\pi r dr = \pi R_p^2 \bar{j}_v \frac{\int_0^{R_p-a} j_v(r) 2\pi r dr}{\int_0^{R_p} j_v(r) 2\pi r dr}.$$

- Essas integrais são facilmente calculadas (ver Problemas). O resultado é

$$\int_0^{R_p} j_v(r) \Gamma(r) 2\pi r dr = \pi R_p^2 \bar{j}_v f(a/R_p), \quad (5.44a)$$

com $f(\xi) = 1 - 4\xi^2 + 4\xi^3 - \xi^4.$ (5.44b)

Transporte de Soluto

- Substituindo as Eqs. 5.40, 5.41 e 5.44a na Eq. 5.38 e dividindo cada termo por πR_p^2 , o resultado é

$$D_{\text{eff}} \left(\frac{dC}{dz} \right) - j_v f \left(\frac{a}{R_p} \right) C(z) = -\bar{j}_s \quad (5.45a)$$

ou

$$\frac{dC}{dz} - \frac{j_v f(a/R_p)}{D_{\text{eff}}} C(z) = -\frac{\bar{j}_s}{D_{\text{eff}}}. \quad (5.45b)$$

- Temos assim uma equação diferencial para $C(z)$. O lado direito é a taxa de fluência total de soluto, que é constante. No lado esquerdo, C varia ao longo do poro de modo que as taxas de fluência difusiva e de arrasto pelo solvente somam-se para dar este valor constante
- Se a constante na frente de $C(z)$ é escrita como

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{j_v f(a/R_p)}{D_{\text{eff}}}, \quad (5.46)$$

isto resulta em algo como Eq. 4.58, que dá conta da deriva mais arrasto pelo solvente em um meio infinito \rightarrow

$$\frac{dC}{dx} - \frac{1}{\lambda} C = -\frac{j_s}{D}, \quad (4.58)$$

Transporte de Soluto

- Sendo assim, os resultados da Sec. 4.12 também podem ser aplicados aqui. Basta determinar os valores para C_0 e C_0' . Vale lembrar que no poro $C(r, z) = C(z) \Gamma(r)$
- A função $\Gamma(r)$ leva em conta a reflexão que ocorre pois as partículas de soluto não podem estar mais próximas da parede dos poros do que o seu raio. Assume-se também que a solução em ambos os lados da membrana é bem misturada.
- Portanto, $C_0 = C_s$ e $C_0' = C_s'$. Assim, a Eq. 4.70 ($j_s = \frac{-D(C_0' - C_0)}{x_1} + v\bar{C}$) torna-se

$$\bar{j}_s = f \bar{j}_v \bar{C}_s + D_{\text{eff}} \frac{C_s - C_s'}{\Delta Z}. \quad (5.47)$$

- Dessa forma, encontramos \bar{j}_s , a taxa de fluênciá média de soluto no poro
- Para se obter a taxa de fluênciá de soluto na membrana, deve-se multiplicar por πR_p^2 e pelo número de poros por unidade de área. Como $J_v = n\pi R_p^2 \bar{j}_v$, temos

$$J_s = f \bar{C}_s J_v + \frac{n \pi R_p^2 D_{\text{eff}}}{\Delta Z} \Delta C_s. \quad (5.48)$$

Transporte de Soluto

$$J_s = f \bar{C}_s J_v + \frac{n \pi R_p^2 D_{\text{eff}}}{\Delta Z} \Delta C_s. \quad (5.48)$$

- Comparando 5.48 com a equação geral fenomenológica para o fluxo de soluto, Eq. 5.18 (abaixo),

$$J_s = (1 - \sigma) \bar{C}_s J_v + \omega R T \Delta C_s$$

vemos que

$$\begin{aligned} 1 - \sigma &= f, \\ \omega R T &= \frac{n \pi R_p^2 D_{\text{eff}}}{\Delta Z}, \\ \lambda &= \frac{D_{\text{eff}}}{j_v (1 - \sigma)} = \frac{\omega R T (\Delta Z)}{J_v (1 - \sigma)}. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Transporte de Soluto

- A concentração média de soluto \bar{C} é obtida a partir Eq. 4.66 com a substituição de ΔZ para o comprimento dos poros:

$$\bar{C}_s = \frac{C_s e^x - C'_s}{e^x - 1} - \frac{1}{x} (C_s - C'_s)$$

- Isto pode ser rearranjado como

$$\bar{C}_s = \frac{1}{2} (C_s + C'_s) + G(x) (C_s - C'_s) \quad (5.50a)$$

com

$$G(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{e^x + 1}{e^x - 1} \right) - \frac{1}{x}, \quad (5.50b)$$

onde $x = \Delta Z / \lambda$

- Esta é a mesma função que vimos na Fig. 4.17.

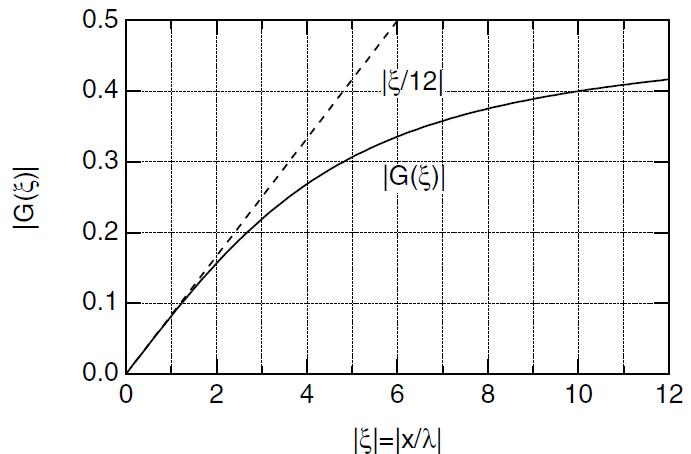


FIGURE 4.17. The correction factor $G(\xi)$ used in Eq. 4.68. The dashed line is the approximation $G(\xi) = \xi/12$, which is valid for small ξ and is used in Eq. 4.67.

Transporte de Soluto

- A concentração de soluto longe dos lados do poro é

$$C(z) = \frac{C_s(e^{\Delta Z/\lambda} - e^{z/\lambda}) + C'_s(e^{z/\lambda} - 1)}{e^{\Delta Z/\lambda} - 1}. \quad (5.51)$$

- Embora o perfil de concentração normalmente não seja medido experimentalmente, é útil plotá-lo para nos ajudar a visualizar a interrelação de difusão e arrasto pelo solvente.
- Seja $\phi = C_s/C'_s$. A Eq. 5.51 podem ser reorganizada como

$$C(z) = C(0) \left(1 - (1 - \phi) \frac{e^{z/\lambda} - 1}{e^{\Delta Z/\lambda} - 1} \right). \quad (5.52)$$

- Podemos ver várias coisas a partir dessa equação:
 1. Se a concentração é a mesma nas extremidades do poro, $\phi = 1$, o segundo termo entre parênteses some e a concentração é uniforme em todo o poro
 2. Se $\phi \neq 1$, então a concentração é **C (0)** mais um fator que pode ser positivo ou negativo, dependendo se ϕ é menor ou maior que 1

Transporte de Soluto

- A razão das exponenciais que aparecem nesse fator é mostrada na Fig. 5.16 para diferentes valores de $\Delta Z/\lambda$, que é a razão do comprimento do poro pela distância efetiva de difusão

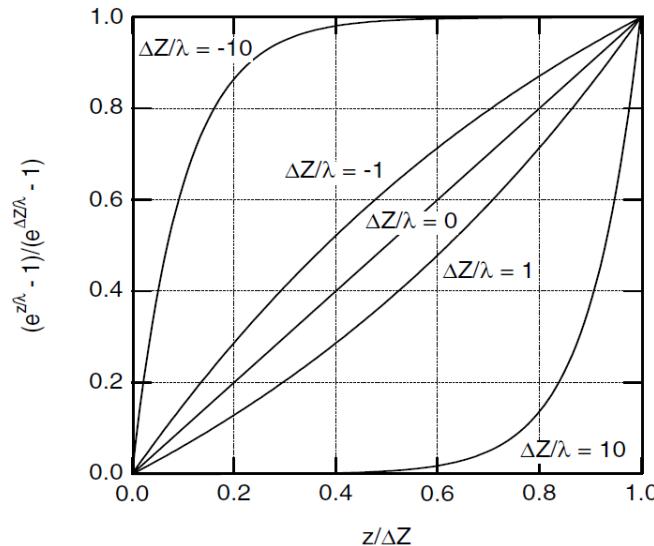


FIGURE 5.16. Plot of the factor $(e^{z/\lambda} - 1)/(e^{\Delta Z/\lambda} - 1)$, which appears in Eq. 5.52.

- Estas curvas determinam a forma do perfil de concentração ao longo do poro. Se o fluxo é zero, $\lambda = D_{\text{eff}}/\bar{j}_v(1 - \sigma)$ é infinito e $\Delta Z/\lambda$ é zero
- Temos, então, difusão pura e a concentração varia uniformemente ao longo do poro, correspondendo à linha reta na Fig. 5.16

Transporte de Sóluto

- Os plots da Fig. 5.17 mostram que os perfis de concentração são parecidos tanto para difusão para a esquerda como para a direita quando o fluxo é para a direita
- Compare a forma do perfil de concentração do lado esquerdo na Fig. 5.17 com a curva para $\Delta Z/\lambda = 1$ na Fig. 5.16. Quando a concentração é mais elevada do lado esquerdo, temos de tomar a imagem espelhada da Fig. 5.16; a curva para $\Delta Z/\lambda = -1$ dá o perfil de concentração na Fig. 5.17 à direita.
- Para poros muito longos comparados ao comprimento de difusão (por exemplo, $|\Delta Z/\lambda| = 10$ ou mais), a concentração ao longo do poro é aproximadamente aquela que chega ao poro pelo fluxo a partir da esquerda. Próximo da extremidade direita do poro, há uma transição suave para a concentração final do lado direito

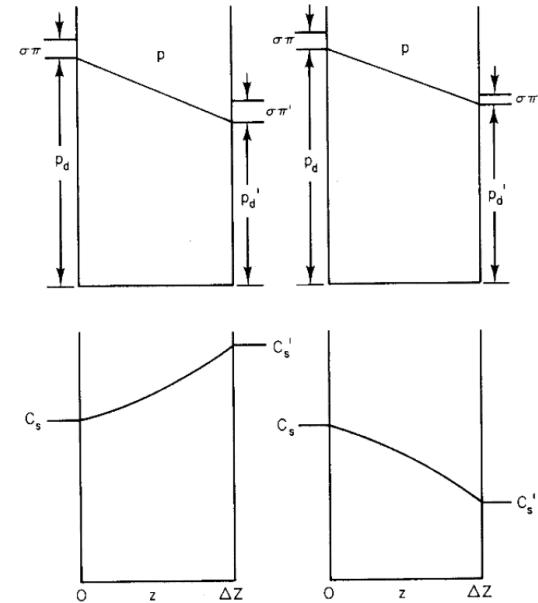


FIGURE 5.17. A possible set of values for p , p_d , and C along a pore for diffusion to the left and diffusion to the right. The fluid on each side of the pore is well stirred and of sufficient volume so that concentrations do not change with time.

Transporte de Soluto

- Podemos pensar a pressão no poro como sendo dada pela pressão motriz devida à água e ao soluto dentro do poro:

$$p_d(z) = p_{dw}(z) + p_{ds}(z).$$

- Uma vez que a pressão motriz efetiva para o soluto "impermeante" na equação de \mathbf{J}_v é $k_B T \Delta C$, pode-se escrever

$$p_d(z) = p_{dw}(z) + (1 - \sigma) k_B T C(z).$$

- Isto é consistente com o fluxo de arrasto pelo solvente na posição z no poro, dada na Eq. 5.45a por

$$\bar{j}_v f C(z) = \bar{j}_v (1 - \sigma) C(z)$$

- A concentração "efetiva" para arrasto pelo solvente é $(1 - \sigma) C(z)$

“Resumo da Ópera”

- **Resumindo:**

- *A combinação de solvente e soluto com coeficiente de reflexão tem um fluxo de volume*

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma k_B T \Delta C_s) \quad (5.53)$$

e o fluxo de soluto é

$$J_s = (1 - \sigma) \bar{C}_s J_v + \omega R T \Delta C_s. \quad (5.54)$$

- *A permeabilidade hidráulica é*

$$L_p = \frac{n \pi R_p^4}{8 \eta \Delta Z}. \quad (5.55)$$

- *A permeabilidade do soluto é*

$$\omega R T = \frac{n \pi R_p^2 D_{\text{eff}}}{\Delta Z}. \quad (5.56)$$

“Resumo da Ópera”

- O comprimento característico para difusão é

$$\lambda = \frac{D_{\text{eff}}}{j_v(1 - \sigma)} = \frac{\Delta Z \omega R T}{J_v(1 - \sigma)}. \quad (5.57)$$

- A concentração média é

$$\bar{C}_s = \frac{1}{2}(C_s + C'_s) + G(x) \Delta C_s, \quad (5.58)$$

onde $G(x)$ é dada pela Equação 5.50b. O parâmetro x é

$$x = \frac{J_v(1 - \sigma)}{\omega R T} = \frac{\Delta Z}{\lambda}. \quad (5.59)$$

- Note-se que o termo de arrasto pelo solvente bem como o termo de difusão dependem de ΔC_s através do fator \bar{C}_s

Coeficiente de Reflexão

- Mencionou-se anteriormente o fato de que os centros das partículas de soluto podem ocupar apenas uma fração do volume do poro
- O centro de uma partícula de soluto não pode estar mais longe do eixo do poro do que $R_p - a$. A correção mais simples é o **fator estérico**, já visto. A razão da área efetiva para área total é próxima de $1-\sigma$.
- Se $\xi = a/R_p$, então

$$1 - \sigma \approx \frac{\pi(R_p - a)^2}{\pi R_p^2} = 1 - \frac{2a}{R_p} + \frac{a^2}{R_p^2};$$
$$\sigma = 2\xi - \xi^2.$$

- Vimos um cálculo melhor na seção anterior. Vamos aceitar o fato de que o mesmo σ ocorre nas equações de J_v e J_s . Vimos que as bordas do poro têm menor fluxo do que o centro, portanto o **efeito estérico** superestima quantas partículas são refletidas. Da Eq. 5.44b, temos

$$\sigma = 1 - f = 4\xi^2 - 4\xi^3 + \xi^4. \quad (5.60)$$

- Estas duas aproximações de σ são plotados na Fig. 5.18, a seguir.

Coeficiente de Reflexão

- O cálculo que resultou na Eq. 5.44a desprezou a variação no perfil de velocidades causada pelas partículas de soluto
 - Cálculos mais rigorosos foram feitos por Levitt (1975) e por Bean (1972) O resultado de Levitt é

$$\sigma = \frac{16}{3}\xi^2 - \frac{20}{3}\xi^3 + \frac{7}{3}\xi^4 + 0.35\xi^5. \quad (5.61)$$

- Isso é válido para $\xi < 0,6$
- As três equações para σ são plotadas na Fig. 5.18, juntamente com alguns dados experimentais de Durbin (1960) usando o raio de poro dado por Bean

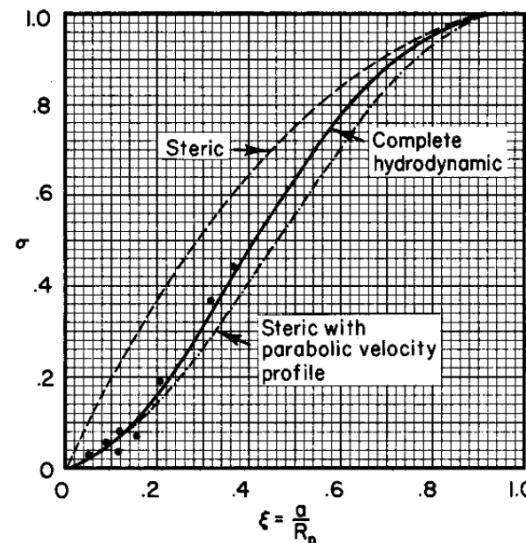


FIGURE 5.18. Calculated values of the reflection coefficient are indicated by the lines. Calculations are shown for the simple steric factor, the steric factor weighted by a parabolic velocity profile, Eq. 5.60, and a more detailed calculation, which takes account of the distortion of the velocity profile by the solute particles. The data points are from Durbin (1960) as reinterpreted by Bean (1972).

O Efeito de paredes dos poros na Difusão

- A permeabilidade do soluto é dada por

$$\omega RT = \frac{n\pi R_p^2 D_{\text{eff}}}{\Delta Z}$$

- O coeficiente de difusão efetivo leva em conta o **fator estérico**, bem como a fricção sobre as partículas de soluto pelas paredes dos poros
- Se o poro tivesse um diâmetro infinitamente grande, a permeabilidade "irrestrita" seria

$$\omega_0 RT = \frac{n\pi R_p^2 D}{\Delta Z}$$

onde **D** é o coeficiente de difusão para um meio infinito

O Efeito de paredes dos poros na Difusão

- A Fig. 5.19 mostra alguns dados de Beck e Schultz (1970) e uma curva para ω/ω_0 calculada por Bean (1972)
- Na Europa, se usa filtragem em vez de diálise no tratamento de pacientes renais. Há evidências de que algumas toxinas não identificadas de peso molecular médio se acumulam no sangue.
- A comparação de $1 - \sigma$ da Fig. 5.18 com ω/ω_0 partir da Fig. 5.19 mostra que o arrasto pelo solvente remove moléculas médias com mais eficiência. Os fluidos e eletrólitos perdidos pelo paciente devem ser substituídos.

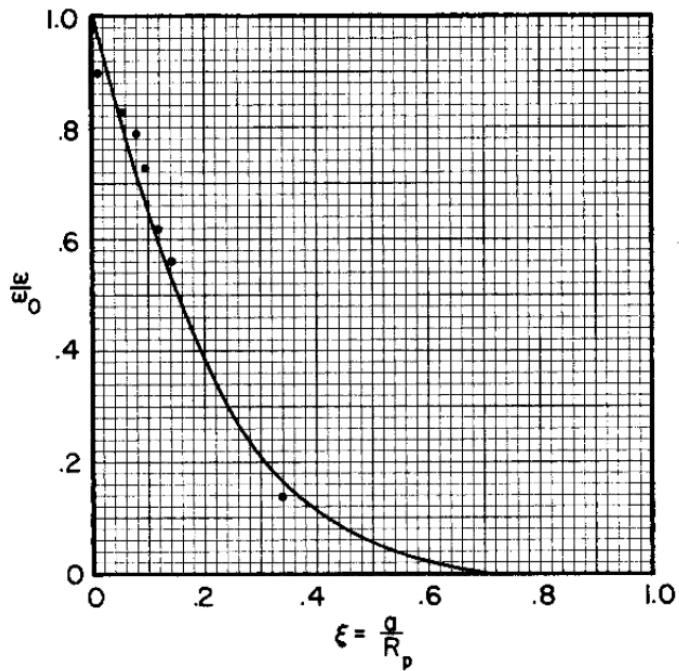


FIGURE 5.19. Plot of ω/ω_0 for experimental data by Beck and Schultz (1970) and a calculation by Bean (1972).

Força líquida na membrana

- Concluímos a seção com o cálculo da força do fluido sobre a membrana. Os resultados dão algumas dicas sobre a natureza da pressão osmótica
- Uma membrana de área total S é perfurada por N poros de raio R_p por unidade de área. As pressões do fluido em cada lado da membrana são p e p' . Um soluto com coeficiente reflexão σ tem concentração C do lado esquerdo e C' no lado direito
- Queremos calcular a força total exercida pelo fluido sobre a membrana. Há três contribuições para esta força, que podem ser vistas na Fig. 5.20

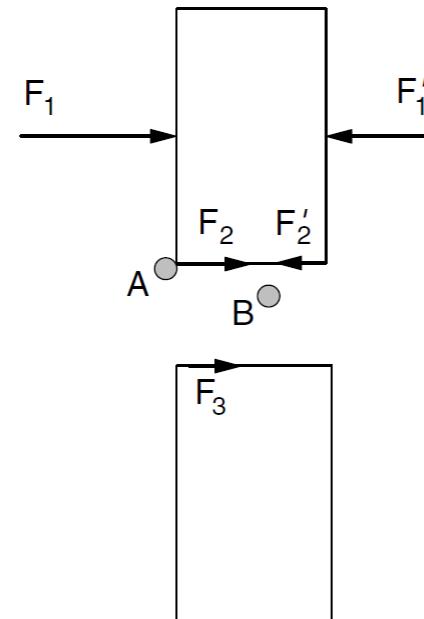


FIGURE 5.20. The forces on a membrane with pores. The fluid on the left exerts force \mathbf{F}_1 due to the hydrostatic pressure p . A similar force \mathbf{F}'_1 is exerted on the right. Solute molecules like A are reflected at the pore edge and exert force \mathbf{F}_2 . Solute molecule B enters the pore. It contributes to the viscous force of the flowing fluid on the cylindrical walls of the pore, \mathbf{F}_3 . \mathbf{F}_3 is to the right if the fluid flows from left to right through the pore.

Força líquida na membrana

- F_1 e F'_1 são as forças exercidas pelo fluido sobre as paredes da membrana em cada lado
 - Eles são obtidas multiplicando-se a pressão total de cada lado pela área da membrana que não é ocupada pelo poros. Em uma área total S existem nS poros, cada um de área πR_p^2 . Portanto:

$$F_1 = pS (1 - n\pi R_p^2)$$

$$F'_1 = p'S (1 - n\pi R_p^2)$$

- A força líquida para a direita é

$$F_1 - F'_1 = S(p - p') (1 - n\pi R_p^2) . \quad (5.62)$$

- As forças F_2 e F'_2 são exercidas por moléculas de soluto refletidas nas regiões de poros, como a molécula A na Fig. 5.20. São essas forças que contribuem para a pressão osmótica. A força líquida para a direita é, portanto, a área total dos poros $S n \pi R_p^2$ vezes a parte *impermeante* da diferença de pressão osmótica:

$$F_2 - F'_2 = S n \pi R_p^2 (\sigma \pi - \sigma \pi') . \quad (5.63)$$

Força líquida na membrana

- A força F_3 é o arrasto viscoso exercido sobre as paredes do poros pela água e moléculas de soluto que fluem através deles
- Para calculá-la, vamos lembrar que a força viscosa por unidade de área é $-\eta(\partial v / \partial r)$. A velocidade é $v = j_v$. Diferenciando a Eq. 5.43, obtém-se

$$\frac{\partial j_v}{\partial r} = -\frac{1}{4\eta} \frac{\Delta(p - \sigma\pi)}{\Delta Z} 2r$$

- A força total é η vezes essa quantidade calculada em $r = R_p$, vezes a área total das paredes cilíndricas de todos os poros, que é $(Sn)(2\pi R_p \Delta Z)$:

$$\begin{aligned} F_3 &= Sn2\pi R_p \Delta Z \eta \left(\frac{1}{4\eta} \frac{(p - p') - \sigma(\pi - \pi')}{\Delta Z} 2R_p \right) \\ &= Sn\pi R_p^2 [(p - p') - \sigma(\pi - \pi')] . \end{aligned} \quad (5.64)$$

- A força resultante sobre a membrana é, então, a soma dessas forças:

$$F_1 - F'_1 + F_2 - F'_2 + F_3 = S(p - p') . \quad (5.65)$$

Força líquida na membrana

$$F_1 - F'_1 + F_2 - F'_2 + F_3 = S(p - p'). \quad (5.65)$$

- Assim, a força resultante sobre a membrana é a diferença de pressão total vezes a área total da membrana, independentemente das diferenças de pressão osmótica em cada lado
- Tanto o soluto quanto o solvente exercem forças sobre a área da membrana sem poros
 - As moléculas de soluto na superfície da membrana cujos centros estão dentro da área de um poro podem ser refletidas ou podem entrar no poro
 - Se forem refletidas, elas contribuem para a força quando atingem o membrana na borda de um poro
 - Se não são refletidas, eles entram no poro e contribuem para o atrito viscoso sobre a membrana devido ao fluxo através do poro