

2. MEMBRANAS

De um modo geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (**Figura 2.1**)(Mulder, 1991).

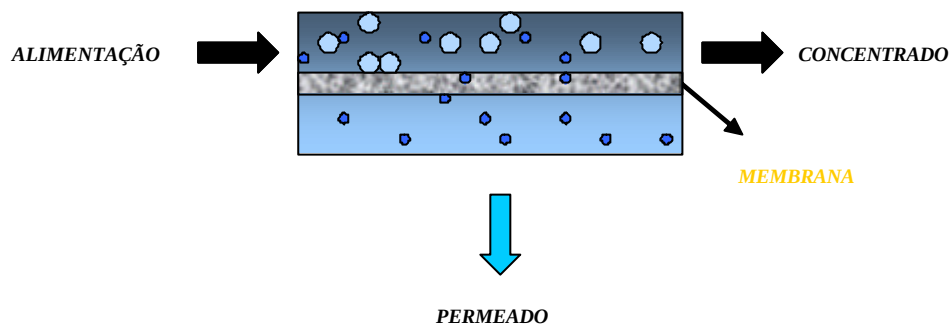


Figura 2.1- Representação esquemática de um processo de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) vêm se desenvolvendo desde o século XVIII, porém os avanços mais significativos na área ocorreram principalmente na segunda metade do século XX.

A observação do comportamento das membranas celulares com relação à seletividade, especificidade e baixo consumo de energia destas serviu como indício de que um meio de separação que conseguisse reproduzir, se não todas, pelo menos algumas características observadas nas membranas biológicas seria, sem dúvida, uma nova e eficiente ferramenta nas etapas de purificação, separação e tratamento dos processos de produção industrial.

Inicialmente, os PSM sofreram uma certa discriminação, primeiro, porque qualquer tecnologia nova enfrenta problemas relacionados ao desconhecimento e segundo, porque o preço das primeiras membranas comerciais era elevado e criou-se um mito de que tratava-se de uma técnica cara e de difícil aplicação (Michael, 1990).

Hoje, a técnica tem se mostrado muito útil e os mitos relacionados ao preço e operação dos sistemas estão desaparecendo gradativamente. Os PSM vêm tendo uma evolução tecnológica substancial em função de resultados promissores com relação à eficiência e flexibilidade de aplicação.

Um fator importante que contribuiu para este crescimento foi o diferencial de inserção da técnica no mercado. Evidenciá-la não apenas como um competidor dos processos clássicos de separação, mas principalmente como coadjuvante capaz de aumentar a eficiência global dos processos fez com que, pouco a pouco, a resistência à utilização da técnica, oriunda do desconhecimento, fosse diminuindo (Mulder, 1991; Nóbrega, 1998).

Membranas e os PSM são usados majoritariamente em quatro áreas:

- nas separações de misturas moleculares e particuladas,
- na liberação controlada de agentes ativos e
- em reatores com membranas e órgãos artificiais

Nestas aplicações são usadas membranas preparadas a partir de diferentes materiais, com uma ampla variedade de morfologia e conformação (Strathman, 2001).

2.1.

Processos comerciais de separação por membranas

A técnica de separação por membranas fundamenta-se na utilização de um gradiente de potencial químico e/ou potencial elétrico como força motriz para separação.

Levando-se em conta que o potencial químico é função da pressão, temperatura e concentração, $m = m(T, P, a)$, e que de modo geral os PSM são operados a temperatura constante, tanto gradientes de concentração quanto gradientes de pressão podem atuar como forças motrizes capazes de promover o transporte de uma dada espécie através da membrana.

Matematicamente, para um sistema isotérmico, pode-se expressar o potencial químico de um componente i em uma mistura por:

$$m_i = m_0 + RT \ln a_i + V_i P$$

onde:

μ_i → potencial químico do componente ***i***

μ_0 → potencial químico de referência

R → constante universal dos gases

V_i → volume molar do componente

Em função da força motriz empregada, os PSM são didaticamente divididos em três categorias (Mulder, 1991; Nóbrega, 1998 e 1999):

1. Processos cuja força motriz é o ***GRADIENTE DE PRESSÃO***
 - Microfiltração
 - Ultrafiltração
 - Nanofiltração
 - Osmose Inversa
2. Processos cuja força motriz é o ***GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO***
 - Pervaporação
 - Permeação de gases
 - Diálise
3. Processos cuja força motriz é o ***GRADIENTE DE POTENCIAL ELÉTRICO***
 - Eletrodiálise

Os quatro processos comercialmente estabelecidos que utilizam ΔP como força motriz são: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). Nesta ordem as membranas utilizadas apresentam poros de diâmetro cada vez menores e por esta razão é possível promover a separação de materiais com diferentes dimensões. Em contra partida, a medida que se diminuem os tamanhos dos poros a ΔP necessária para que se obtenha um fluxo comercialmente viável é proporcionalmente maior. Na **Tabela 2.1** estão resumidas algumas características destes processos.

Tabela 2.1- Algumas características dos PSM que utilizam ?P como força motriz

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
MICROFILTRAÇÃO (MF)	?P (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão, bactérias	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana Clarificação vinhos Conc. de células Oxigenação do sangue
ULTRAFILTRAÇÃO (UF)	?P (2 - 7 atm)	Colóides, macromoléculas	Água, sais solúveis e compostos de massa molar média	Fracionamento e conc. de proteínas Recuperação de pigmentos Recuperação de óleos
NANOFILTRAÇÃO (NF)	?P (7 - 20 atm)	500 < PM < 2000	Água, sais monovalentes e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas Dessulfatação de água do mar
OSMOSE INVERSA (OI)	?P (20- 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas Concentração de suco de frutas Desmineralização de águas

(Nóbrega et al., 1999)

2.2.Modos de operação dos PSM: Filtração frontal e filtração tangencial

Os processos de separação por membranas, considerando-se apenas solvente puro, se enquadram na definição clássica de filtração, ou seja, são processos hidrodinâmicos onde a vazão volumétrica de fluido é diretamente proporcional a um gradiente de pressão transversal ao meio filtrante, e inversamente proporcional à resistência ao escoamento imposta pela conectividade, tortuosidade, tamanho médio de poros e torta de filtração gerada no decorrer da operação (Cheremisinoff, 1998).

Existem dois modos básicos de operar os processos de separação por membranas. Pode-se promover a operação frontal clássica ou a operação em fluxo cruzado ou tangencial (Nóbrega, 1999 e 1998).

Os modos de operação convencional e tangencial se referem à direção do fluxo em relação a membrana.

Na filtração frontal a alimentação se dá perpendicularmente a posição do meio de separação (filtro ou membrana) e, no decorrer do processo, observa-se uma variação do fluxo permeado. Geralmente, ocorre a formação de “torta”, isto é, deposição de material na superfície do meio filtrante e este fator contribui para o aumento da resistência à transferência de massa, opera-se permanentemente em regime transiente (Cheremisinoff, 1998).

Na filtração tangencial, ou em fluxo cruzado, a solução que será tratada (corrente de alimentação) é alimentada de forma paralela à superfície da membrana, esta ação minimiza o acúmulo de componentes na superfície e no interior do meio filtrante, possibilitando assim que a operação seja conduzida em regime estabelecido (**Figura 2.2(a e b)**)(Mulder, 1991).

Na operação de filtração em fluxo cruzado há produção de duas correntes efluentes: permeado e concentrado. O permeado é a corrente que passa pela membrana, e nele são encontradas poucas ou nenhuma partícula maior que o tamanho médio de poros da membrana. O concentrado, por sua vez, é a corrente rica em partículas maiores, que são incapazes de permear a membrana (Cheremisinoff, 1998; Mulder, 1991).

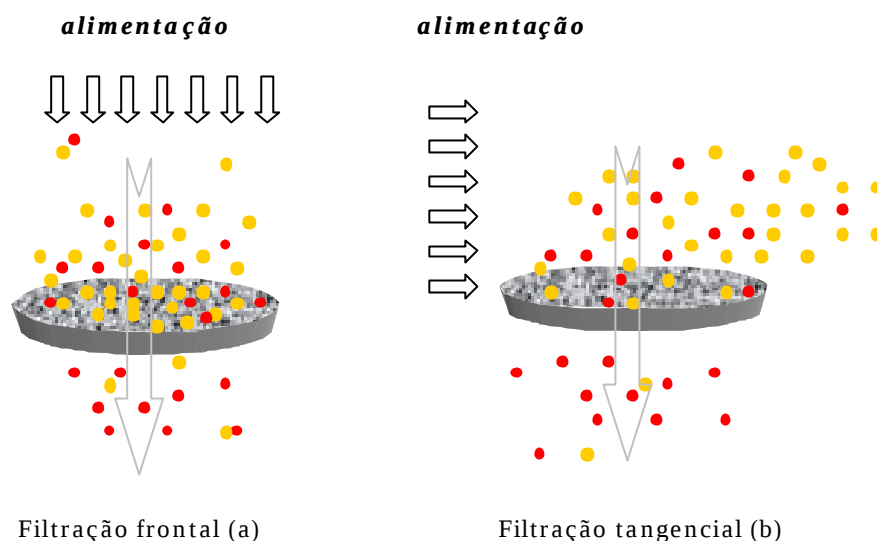


Figura 2.2 - (a e b) – Modelo esquemático das diferentes formas de operação dos PSM (filtração convencional e filtração tangencial)

2.3.

Características básicas das membranas de Nanofiltração

Na década de 60, os pesquisadores Loeb-Sorirajan desenvolveram membranas de acetato de celulose para dessalinização de água do mar e estas são consideradas as precursoras das modernas membranas de UF, OI e NF.

Para alguns, as membranas de nanofiltração surgiram a partir de estudos que visavam promover modificações em membranas comerciais de OI, com intuito de melhorar a eficiência de separação destas (Xu, 1999). Outra corrente acredita que na intenção de se obter membranas de UF, com poros cada vez mais fechados, surgiram às membranas de NF.

De forma unânime, pode-se definir a nanofiltração (NF) como: uma tecnologia de separação por membranas, que apresenta propriedades intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose inversa (Mohammad, 2003; Mulder, 1991; Nóbrega, 1998 e 1999; Xu, 1999). Uma característica importante da NF é a rejeição diferenciada frente a íons (Lee, 2000).

Tipicamente, separações de sais mono e divalentes e de solutos orgânicos com massa molar superior a 1000 Da, necessitam de membranas com características de seletividade entre a UF e OI. Embora membranas com estas

características existam desde a década de 60, o termo nanofiltração só passou a ser conhecido e utilizado a partir da segunda metade da década de 80 (Schafer, 2005).

Em 1972, Lonsdale publicou um capítulo de revisão, sumarizado na **Tabela 2.2**, em que observou as características de composição e morfologia de membranas com características tais que na atualidade seriam definidas como de membranas de NF. As membranas apresentavam morfologia diversificada e eram feitas a partir de celulose ou polieletrólitos complexos.

Tabela 2.2 - Avaliação de membranas comerciais em 1972

Tipo de membrana	fabricante	Composição química	P (psi)	Soluto	rejeição (%)
Loeb-Sorirajan: anisotrópica	Diversos	Acetato de celulose	150	NaCl	25
Gel celofane	DuPont, Union Carbide	homogênea	100	sacarose	15
Polieletrólito: anisotrópica (Diaflo UM-3)	Amicon	sódio poliestireno sulfonado poli(vinil-benzil-trietil-amônio) cloreto	100	sacarose	90
Polieletrólito: anisotrópica (Diaflo UM-3)	Amicon	sódio poliestireno sulfonado - poli(vinil-benzil-trietil-amônio) cloreto	100	sacarose	50
Anisotrópica: Pellicon PSAC	Millipore	éster celulose	100	sacarose	40-60

(ref. Schafer(2005),tabela 1 p.8)

No início da década de 70, as membranas assimétricas de acetato de celulose eram as mais empregadas comercialmente na faixa de separação da NF. Este tipo de material apresentava características interessantes como: baixa tendência a *incrustação* para alguns mananciais de água, limpeza relativamente fácil e resistência a cloro. As principais limitações das membranas celulósicas eram a baixa estabilidade biológica e química que resultava em contínuas mudanças nas características de fluxo e rejeição (Schafer, 2005).

Tentando corrigir os problemas encontrados nas membranas celulósicas, novos materiais foram sendo buscados para confecção das mesmas, como por exemplo: poliamida, polissulfona, polieletrólitos, entre outros. O objetivo era desenvolver membranas com características como:

- maior estabilidade mecânica, biológica e química frente a solventes e oxidantes;
- alta retenção de solutos orgânicos, baixa rejeição a sais inorgânicos e alto fluxo de água;
- para tratamento e purificação de água: alta rejeição a sais divalentes e solutos orgânicos, passagem de sais monovalentes, alto fluxo associado a boa resistência a compactação e resistência a cloro

Atualmente, as membranas de NF se mostram bastante eficientes e a técnica vem ganhando mercado em vários campos de aplicação (Garba, 1999; Labbez, 2003; Mohammad, 2003):

- dessalinização de água do mar e salobra;
- tratamento de efluentes;
- produção de água ultra pura para indústria eletrônica
- concentração de leite;
- concentração de alimentos industriais a base de frutas e açúcares;
- tratamento de polpa de branqueamento (efluente da indústria têxtil);
- separação de fármacos em “meio de cultivo”;
- recuperação de metais de águas residuárias.
- remoção de sulfatos da água do mar

Na maioria dos casos a NF substitui processos de ultrafiltração ou ainda osmose inversa, visando uma maior eficiência, embora, cada vez mais, os processos híbridos vêm ganhando força e espaço.

A **Tabela 2.3** mostra valores de rejeição a diferentes espécies comparando membranas de OI, NF e UF.

Tabela 2.3 – Tabela comparativa dos valores de rejeição às diferentes espécies para OI, NF e UF

Espécie	OI	NF	UF
NaCl	99%	0-70%	0%
Na ₂ SO ₄	99%	99%	0%
CaCl ₂	99%	0-90%	0%
MgSO ₄	>99%	>99%	0%
Ácido sulfúrico	98%	0-5%	0%
Ácido clorídrico	90%	0-5%	0%
Frutose	>99%	20-99%	0%
Sacarose	>99%	>99%	0%
Ácido húmico	>99%	>99%	30%
Vírus	99,99%	99,99%	99%
Proteína	99,99%	99,99%	99%
Bactéria	99,99%	99,99%	99%

tabela elaborada por Bjarne Nicolaisen, vice presidente de comércio e desenvolvimeto da Osmonics Inc. (Shafer, 2005)

As membranas de nanofiltração são consideradas porosas, com tamanho médio de poros na ordem de nanômetros (Garba, 1999; Kosutic, 2004). Vários mecanismos podem estar envolvidos nos processos de separação que utilizam este tipo de membranas (Pontida, 2003).

Estudos indicam que a separação ocorre, principalmente: por efeito da exclusão por tamanho, interações eletrostáticas entre a membrana e espécies carregadas, diferenças de difusividade e solubilidade, diferenças de energia superficial e exclusão dielétrica (Kosutic, 2004; Labbez, 2003; Pontida, 2003).

Os mais importantes fatores que distinguem a nanofiltração dos demais PSM são (Schäfer, 2005):

- A rejeição a íons negativos (ânions) multivalentes, como SO₄⁼ e PO₄³⁻, é virtualmente total.
- A rejeição a NaCl varia entre 0 – 70% em sistemas de misturas complexas.

→ A rejeição a partículas sem carga, materiais dissolvidos e a maioria dos íons positivos está, na maioria dos casos, relacionada com o tamanho e a forma da espécie em questão.

O fluxo permeado, relativamente alto, combinado com a rejeição seletiva a íons multivalentes, torna a nanofiltração atrativa para processos de separação de íons inorgânicos como é o caso dos processos de dessalinização de água do mar, abrandamento de água e tratamento de efluentes aquosos industriais.

A utilização do processo de separação por nanofiltração vem sendo extensamente estudada na área de tratamento de água e efluentes, desde a década de 60, com significativas evoluções na década de 80 (Bannoud, 2001), a **Figuras 2.3** mostra o crescimento do número de publicações sobre o assunto com base nos dados disponibilizados na base de dados Web of Science.

Publicações na área de membranas

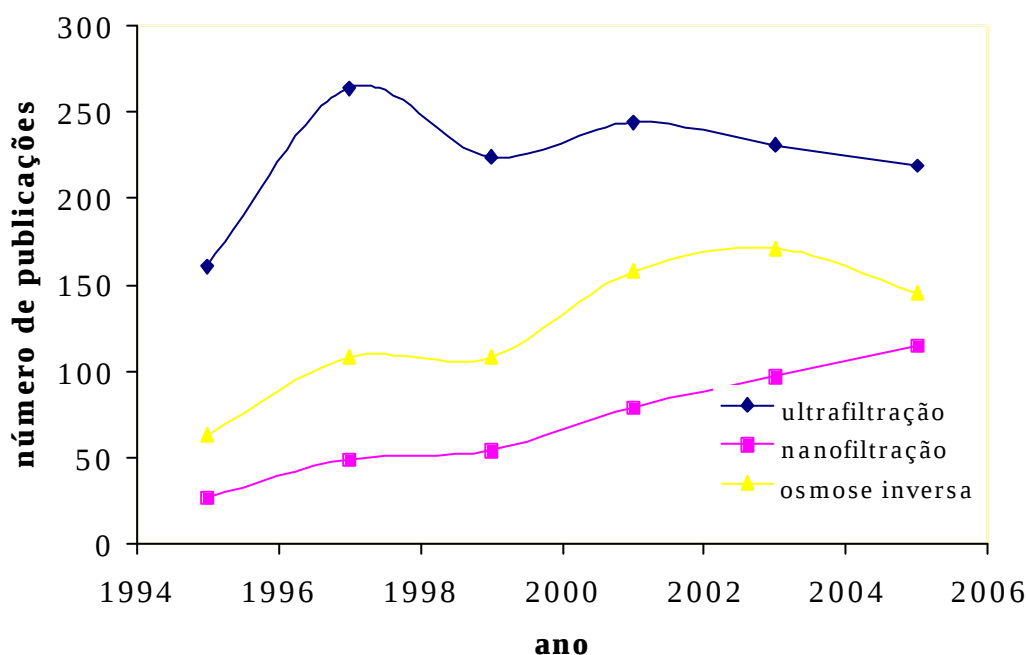


Figura 2.3 - Publicações sobre UF, NF e OI de 1994-2006 (base de dados Web of Science)

Estudos indicam que na nanofiltração (NF) a rejeição de solutos com massa molares semelhantes pode ser muito diferente, pois a exclusão não se dá apenas em função do tamanho das partículas (Yaroshchuk, 2002).

Geralmente, íons multivalentes são mais facilmente rejeitados que íons monovalentes e ainda, íons geralmente são rejeitados de maneira mais efetiva que moléculas pequenas (com baixa massa molar) que não apresentam carga (Yaroshchuk, 2002).

Os sistemas de nanofiltração, de modo geral, requerem pressões de operação (da ordem de 5-25 bar) muito menores que àquelas solicitadas na osmose inversa. Por esta razão, processos onde se utiliza NF podem ser considerados economicamente favorecidos, se comparados à osmose inversa.

Todavia, também na NF, uma séria limitação operacional é o fenômeno conhecido como *fouling* em português algo próximo a incrustação. O *fouling* leva a um acúmulo de material na superfície e/ou no interior dos poros da membrana. A formação destes depósitos pode causar: diminuição na quantidade de fluxo permeado, alterações na qualidade das correntes efluentes da operação e principalmente, diminuição do tempo de vida da membrana.

2.3.1. Peculiaridades das membranas de NF

Acredita-se que a habilidade das membranas de NF na desmineralização parcial ou seletiva de soluções salinas se baseia não somente na separação por tamanho, mas também na presença de funções químicas em sua estrutura capazes de apresentar cargas positivas ou negativas.

Em função da carga presente e da estrutura porosa do meio, as membranas de NF comerciais são capazes de promover separações muito específicas com grande eficiência (Anne, 2001).

Pontalier (1997), interessado em entender melhor os fenômenos envolvidos na rejeição desse tipo de membranas, baseou seus estudos nas hipóteses de que a separação de íons por membranas de NF se deve a uma série de fatores combinados como: efeitos conformacionais, hidrodinâmica, interações interfaciais e tamanho dos íons.

Em seu livro sobre nanofiltração, Schafer (2005) fala que tamanho e carga (e, em alguns casos, a hidrofobicidade) dos solutos influenciam diretamente as características de rejeição de membranas de NF.

O pesquisador afirma que embora a membrana seja o principal elemento de estudo, quando se deseja pesquisar as peculiaridades de uma determinada separação, é preciso analisar os diversos parâmetros relacionados a operação e caracterizar a membrana com base nesses parâmetros.

Ainda segundo Schafer, os métodos de caracterização das membranas de NF podem ser divididos em 3 grupos (**Tabela 2.4**):

Tabela 2.4 - Métodos de caracterização de membranas de nanofiltração

parâmetro	método	característica
Propriedades de transporte	Medidas de retenção com moléculas iônicas	Carga superficial Tamanho de poros
	Medidas de retenção com moléculas sem carga	Tamanho de poros
	Medidas de permeabilidade de água (coeficiente de permeabilidade)	Resistência membrana
	Medidas de permeabilidade de solventes(coeficiente de permeabilidade)	Resistência membrana
morfologia	Adsorção/dessorção gasosa	Tamanho de poros Área superficial
	Microscopia (FEM,SEM,AFM)	Rugosidade superficial Tamanho de poros Distribuição de poros
	Espectroscopia (ATR-FTIR, NMR, XPS,Raman)	Composição química
	Ângulo de contato	hidrofobicidade
carga	Medidas eletro cinéticas	Potencial zeta Carga superficial
	titulação	Capacidade de troca iônica Carga total
	Espectroscopia “impedância”	Condutividade iônica

ref. Schafer (2005)

2.3.1.1.

Parâmetros de caracterização das membranas de NF relacionados às propriedades de transporte

A medida da retenção de solutos com ou sem carga e medidas de permeabilidade (água e outros solventes) são sem dúvida dois importantes parâmetros de performance das membranas. É de fundamental importância conhecer as características de permeabilidade e rejeição de uma membrana antes de se pensar em utilizá-la para uma determinada separação.

Informações sobre carga superficial, tamanho de poros, resistência da membrana frente à água e solventes orgânicos podem ser obtidas em testes prévios de bancada e são fundamentais para a otimização da operação.

Os parâmetros relativos à performance dão idéia das propriedades da membrana frente a solutos carregados ou sem carga. No caso de solutos carregados, o efeito da carga é preponderante embora, em casos específicos, a separação por tamanho pode ter importância.

A carga da membrana combinada com o equilíbrio de Donnan podem ser usados para prever as características de retenção de algumas membranas. A retenção das membranas pode ser definida matematicamente como:

$$R = C_0 - C_p / C_0$$

Onde, C_0 concentração alimentação; C_p concentração permeado

É importante ressaltar que a retenção de solutos carregados também é influenciada pela concentração e composição da solução.

No caso de solutos sem carga o tamanho e as interações específicas são os fatores determinantes da separação. Solutos sem carga como dextranas, sacarídeos e corantes são muito utilizados para caracterizar membranas de NF. Eles são usados para determinar o peso molecular de corte (MWCO) das membranas.

Este não pode ser considerado um parâmetro absoluto, uma vez que, outros efeitos como adsorção, polarização de concentração, pressão e concentração da alimentação afetam o MWCO assim como as características das moléculas.

2.3.1.2.

Parâmetros de caracterização das membranas de NF relacionados à morfologia

O termo morfologia está relacionado a parâmetros como: estrutura porosa da membrana, hidrofobicidade e composição química. Esses parâmetros podem influenciar propriedades das membranas como: rejeição, permeabilidade e tendência ao *fouling*. Diferentes técnicas de caracterização podem ser utilizadas para determinar os parâmetros morfológicos.

A estrutura porosa da membrana pode ser avaliada usando termoporometria, microscopia eletrônica ou de força atômica, adsorção e dessorção de gás e permeabilidade de solventes, todos métodos diretos e mais indicados para membranas inorgânicas ou orgânicas com tamanho de poros superior a 2 nm (Schafer, 2005).

A maioria das membranas de NF possui estrutura porosa muito fechada e isso dificulta a medida direta dos poros. Para membranas com poros mais fechados, de forma geral, utilizam-se métodos indiretos adaptados por diversos pesquisadores como Kastelan-Kunst e Matsuura.

Estudos atuais mostram que AFM é uma técnica promissora nesse campo e segundo Bowen (2002) pode ser usada para medir o tamanho de poros e a distribuição destes.

O ângulo de contato, que indica a hidrofobicidade da membrana, pode ser medido por diferentes técnicas. As informações sobre a hidrofobicidade da membrana são usadas principalmente para previsão do comportamento da membrana frente a solução de alimentação. Segundo Schafer (2005) membranas mais hidrofílicas mostram menor tendência ao *fouling* (orgânico/coloidal).

Por fim, com relação à estrutura química da membrana, é importante conhecer o material a partir do qual ela foi produzida pois o equilíbrio e os fenômenos de partição estão diretamente ligados a este fator.

Geralmente a composição química de membranas comerciais não é fornecida pelos fabricantes. A maioria das técnicas utilizadas para determinar a estrutura química destas tem como objetivo encontrar uma relação entre a

incrustação e as características químicas da membrana. As técnicas mais utilizadas são: ATR-FTIR, NMR, Raman e espectroscopia.

2.3.1.3.

Parâmetros de caracterização das membranas de NF relacionados a carga

Carga é um importante parâmetro tendo em vista as características de retenção da membrana bem como sua tendência à incrustação.

Em contato com água ou soluções eletrolíticas as membranas podem adquirir carga elétrica por diferentes mecanismos. Esses mecanismos podem incluir: dissociação de grupos funcionais presentes na estrutura da membrana, adsorção de íons presentes na solução, adsorção de polieletrólitos, adsorção de surfactantes iônicos e adsorção de macromoléculas carregadas.

Em membranas carregadas o efeito Donnan geralmente governa ou pelo menos contribui com a separação. Segundo Schafer (2005) o efeito Donnan aparece quando duas regiões que contém eletrólitos são separadas por uma membrana que seja impermeável à pelo menos um eletrólito. Esse eletrólito (rejeitado) modifica as características iniciais de partição da membrana e o comportamento dos demais eletrólitos.

O efeito Donnan é tipicamente um fenômeno de interface e faz parte da teoria do equilíbrio em membranas semipermeáveis. Na **Figura 2.4** estão representados dois compartimentos, α e β , separados por uma membrana permeável a eletrólitos, mas impermeável a macromoléculas.

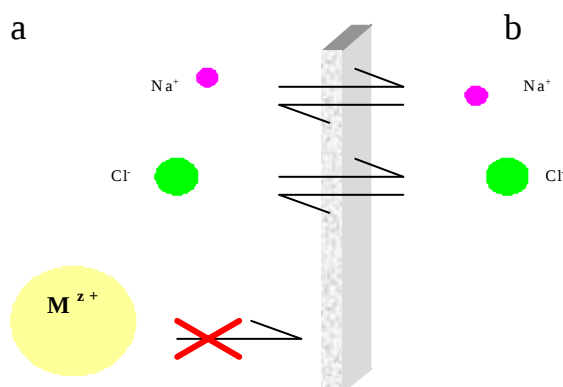


Figura 2.4 - Representação esquemática da origem do efeito Donnan

No momento inicial, o compartimento a contém um sal neutro, como NaCl, que se encontra dissolvido. No mesmo compartimento está presente uma substância coloidal carregada positivamente, indicada como $\mathbf{M}^{z+}$. Tanto os íons sódio quanto os íons cloreto difundem para o compartimento b, através da membrana semipermeável, até atingir um estado de equilíbrio.

A espécie macromolecular $\mathbf{M}^{z+}$, por sua vez, ficará restrita ao compartimento a.

Inicialmente, supondo que a macromolécula $\mathbf{M}^{z+}$ não existisse, a condição de equilíbrio entre as cargas elétricas será uma condição de igualdade, com distribuição eqüitativa de Na^+ e Cl^- em ambos os lados da membrana semipermeável.

A presença da espécie macromolecular origina uma condição de equilíbrio diferente, na qual a distribuição das espécies iônicas não é eqüitativa. A resultante deste fenômeno é denominada Efeito Donnan. Haverá uma distribuição desigual de espécies iônicas, mesmo depois de atingido o equilíbrio. Pode-se dizer, em resumo, que a influência da substância coloidal carregada sobre o equilíbrio, será empurrar o íon de carga igual através da membrana.

Uma das conseqüências do efeito Donnan é uma eventual determinação errônea da pressão osmótica e uma alteração do coeficiente de difusão.

A expressão de equilíbrio químico entre espécies iônicas, móveis, em ambos os lados da membrana, utilizando as concentrações no lugar das atividades, resulta em:

$$RT \ln [\text{Na}^+]_a [\text{Cl}^-]_a = RT \ln [\text{Na}^+]_b [\text{Cl}^-]_b$$

ou seja,

$$[\text{Na}^+]_a [\text{Cl}^-]_a = [\text{Na}^+]_b [\text{Cl}^-]_b$$

e, portanto, o quociente entre as concentrações iônicas será uma constante r

$$\frac{[\text{Na}^+]_b}{[\text{Na}^+]_a} = \frac{[\text{Cl}^-]_a}{[\text{Cl}^-]_b} = r$$

a condição de neutralidade elétrica deve ser cumprida, de modo que,

$$[Na^+]_b = [Cl^-]_b \quad \text{e} \quad [Na^+]_a + zc = [Cl^-]_a$$

onde c é a concentração do colóide e z é o seu número de valência.