

### 3

## Resultados Experimentais

A resina de troca catiônica estudada neste trabalho de tese possui uma estrutura molecular constituída por poli(ácido acrílico) e divinilbenzeno [84–86]. O poli(ácido acrílico) possui na sua estrutura molecular grupos funcionais carboxila ( $-COOH$ ), classificados como grupos fracamente ácidos devido a que na presença de uma solução aquosa podem se dissociar parcialmente [75]. Portanto, a resina na presença de uma solução eletrolítica produz diversas interações de natureza físico-química e eletroquímica entre os sítios carboxílicos e os íons presentes na solução, tais fenômenos dão origem à dissociação do grupo funcional  $-COOH$  resultando na produção de um excesso de carga elétrica negativa na superfície da partícula sólida.

Várias pesquisas demonstram que o excesso de carga elétrica superficial em trocadores iônicos poliméricos está associado a inúmeros fenômenos eletroquímico-mecânicos, tais como: reações de protonação/desprotonação, sorção de superfície, dupla camada elétrica [26–28]; fenômenos de hidrólise, dissociação dos eletrólitos e transporte dos íons [17, 87, 88]; deformação da matriz sólida e inchamento do meio poroso [17–19]. Portanto, descrever a estrutura microscópica da resina e mensurar os fenômenos de sorção e carga elétrica superficial são de fundamental importância para a modelagem acurada de diversos fenômenos eletro-químico-mecânicos existentes neste meios poliméricos. Este capítulo é dedicado à determinação experimental de diversos parâmetros associados ao excesso de carga elétrica da partícula sólida e à estrutura microscópica e molecular da resina.

Entre os principais parâmetros experimentais a serem determinados estimamos os parâmetros tipicamente atinentes ao equilíbrio eletro-químico, tais como: concentração dos íons sódio e hidrogênio na solução *bulk*, capacidade de troca catiônica, constante de equilíbrio das reações de desprotonação e sorção química na superfície; destacamos os parâmetros de natureza puramente estrutural, tais como: área superficial específica, estrutura microscópica e composição molecular da resina; bem como o módulo de elasticidade, parâmetro mecânico associado ao inchamento da resina. No intuito de compreender os fenômenos de sorção eletro-química na interface sólido-fluido e obter in-

formações pertinentes ao comportamento da carga elétrica superficial, inicialmente realizamos o ensaio de titulação potenciométrica. Durante a titulação determinamos a concentração dos íons hidrogênio no *bulk* através de um pHmetro. Considerando a concentração salina constante durante os experimentos quantificamos a concentração dos íons  $\text{Na}^+$  fazendo uso da condição de eletro-neutralidade do *bulk* e do produto iônico da água. Por sua vez, estimamos a capacidade de troca catiônica a partir de ensaios de titulação, e utilizando o programa HYPERQUAD calculamos as constantes de equilíbrio das reações químicas. Finalmente, realizamos medições experimentais do inchamento da resina para as condições experimentais de pH e concentração salina dos ensaios de titulação. Objetivando visualizar a estrutura porosa das partículas sólidas de resina desenvolvemos ensaios de microscopia eletrônica de varredura [89–91]. Além disso, efetuamos experimentos utilizando a técnica de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) [92, 93], no intuito de conferir a composição química da resina.

### 3.1

#### Titulação potenciométrica

O método de titulação potenciométrica é um procedimento clássico da química analítica que possibilita determinar a variação da concentração de uma espécie iônica em uma solução através da diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos: o eletrodo de medição e o eletrodo de referência. O eletrodo de referência possui um potencial elétrico constante conhecido. Por sua vez o eletrodo de medição é sensível à espécie iônica de interesse apresentando mudanças de potencial em função da atividade<sup>1</sup> da mencionada espécie em solução. A metodologia consiste em adicionar uma solução de concentração conhecida, denominada titulante, em uma solução desconhecida denominada titulado. Os íons da solução titulante reagem com a espécie de interesse no titulado alterando sua concentração volumétrica, em quanto que o eletrodo de medição acompanha tais mudanças variando seu potencial elétrico. A diferença de potencial entre os eletrodos de referência e medição é associada a valores de concentração da espécie de interesse através de uma curva de calibração. Em titulações potenciométricas que envolvem reações ácido-base, a espécie de interesse é neutralizada pelo titulante na solução desconhecida, sendo possível quantificar sua concentração em função da variação do pH produzido no titulado como consequência da adição do titulante [94, 95].

A determinação da concentração de íons hidrogênio pode ser realizada

<sup>1</sup>A atividade é definida como a concentração ‘real’ de uma espécie iônica dissolvida em uma solução.

mediante o uso do eletrodo de vidro combinado acoplado ao pHmetro (potenciômetro). O eletrodo é constituído por um tubo de vidro em cuja extremidade situa-se o elemento sensor em forma de bulbo, constituído por uma parede fina de vidro que, hidratada, forma uma camada de gel externa, seletiva do íon hidrogênio. O corpo de vidro do eletrodo possui no seu interior uma membrana de vidro em forma anelar que o divide em dois compartimentos, ambos preenchidos por uma solução eletrolítica de referência (solução tampão<sup>2</sup>). Cada compartimento contém um eletrodo<sup>3</sup>: o eletrodo de referência em cuja célula o potencial elétrico e o pH do eletrólito permanecem constantes, e o eletrodo de medição onde o potencial elétrico é variável (Figura 3.1).

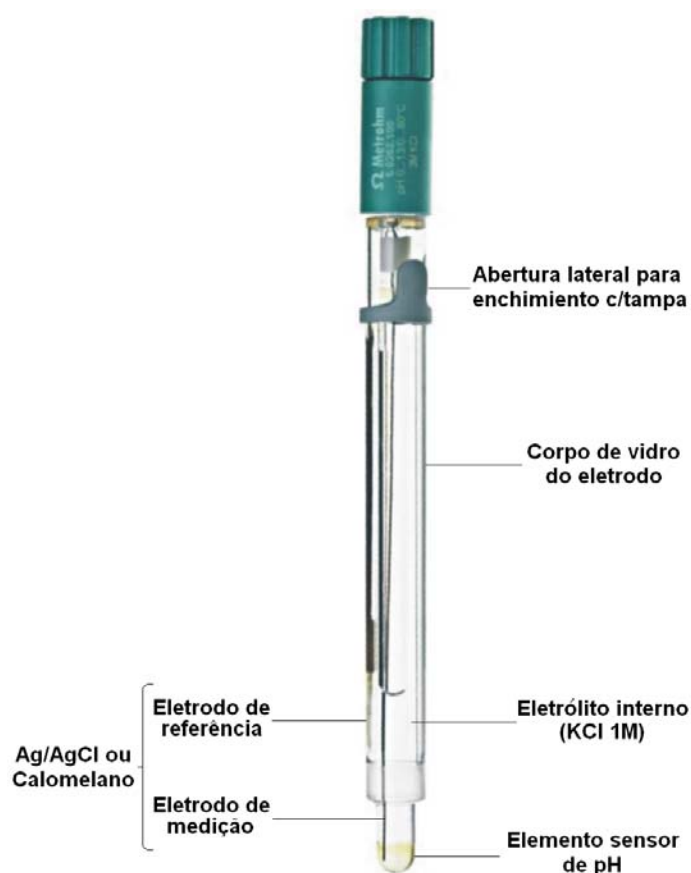


Figura 3.1: Eletrodo combinado de vidro.

Na medida que o corpo de vidro é imerso em uma solução de pH desconhecido uma diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de medição e o eletrodo de referência é estabelecida. A diferença de potencial entre ambos eletrodos é proporcional à diferença de concentração de íons  $H^+$  entre

<sup>2</sup>Solução constituída por um ácido e sua base conjugada (ânion do ácido) cujo pH se mantém praticamente invariável quando diluídas ou face à adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases.

<sup>3</sup>Normalmente os eletrodos são constituídos de prata revestida por cloreto de prata (Ag/AgCl) ou calomelano (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

o eletrólito interno e a solução desconhecida. O potenciômetro converte a diferença de potencial medida em valores de pH através da curva de calibração interna (pH-diferença de potencial elétrico) do equipamento [94, 95].

### 3.1.1

#### Titulação da resina

O polímero aqui estudado consiste em uma resina carboxílica de troca catiônica tipo gel (Purolite C104E), fornecida pelo fabricante na forma ácida, também denominada forma protonada, na qual os sítios reativos carboxílicos encontram-se quimicamente ligados a íons hidrogênio. A resina é distribuída comercialmente sob a forma de partículas esféricas com as seguintes especificações técnicas: diâmetro entre 0,3 e 1,2 mm, gravidade específica de 1,18 g/ml, capacidade mínima de troca catiônica de 4,3 Eq/L (3,6 mEq/g) na forma protonada úmida [85]. Por sua vez, sua estrutura polimérica é constituída por poli(ácido acrílico) (PAA) e 10% de divinilbenzeno (DVB) como entrecruzante [96, 97] (Figura 3.2). Como podemos observar, a resina possui o grupo funcional carboxila ( $-COOH$ ) principal responsável pelas reações de desprotonação e sorção que produzem a variação da carga elétrica superficial e conseqüentemente o inchamento da resina.

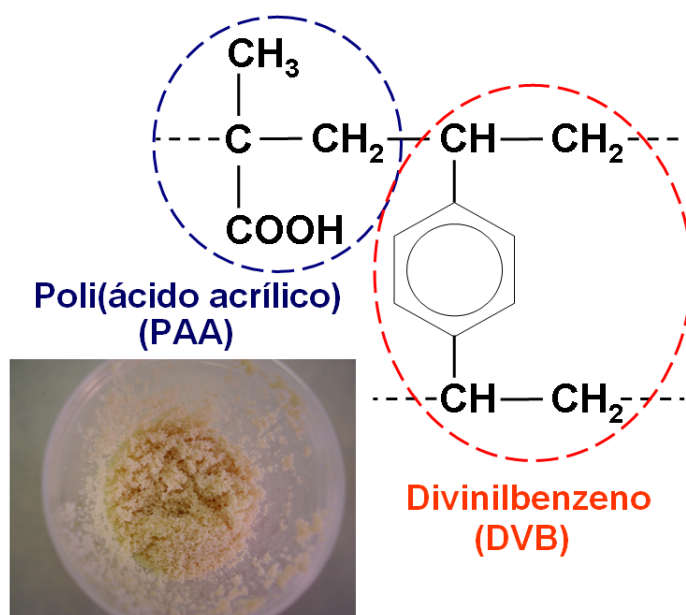


Figura 3.2: Partículas da resina trocadora de íons fracamente ácida C104E, e estrutura química.

Nas últimas décadas, diversas metodologias foram desenvolvidas para realização de ensaios de titulação potenciométrica que envolvem reações ácido-base [74, 98–100]. O ensaio descrito neste trabalho foi conduzido de acordo com o procedimento descrito por Soldatov et al. [67]. Com o intuito de evitar

histerese na resposta dos potenciais nos eletrodos de medição e referência, os ensaios foram realizados mantendo a temperatura em aproximadamente 25 °C. Inicialmente efetuamos uma titulação direta da resina mediante o uso de um titulador automático (Metrohm, Titrando 836), com a finalidade de controlar o incremento da solução titulante empregada e acurar a obtenção dos pontos de equilíbrio da curva. Posteriormente realizamos titulações em batelada, também denominadas titulações *batches*. A titulação em batelada consiste em colocar a mesma quantidade de amostra a ser titulada em vários recipientes (*batches*), e incrementar gradualmente em cada um deles, uma determinada quantidade da solução titulante. O pH da solução *bulk* é mensurado após sucessivos períodos de repouso. O valor do pH registrado será aquele que não apresente variações em medições sucessivas, o qual é indicativo que o equilíbrio químico foi alcançado.

Os ensaios de titulação em batelada foram elaborados para três concentrações de cloreto de sódio seguindo o procedimento desenvolvido em [67], de maneira que ao longo de cada curva de titulação a concentração de NaCl permaneça constante. Considerando essa metodologia, as amostras (titulados) foram preparadas adicionando aproximadamente 1 g de resina a recipientes com 30 ml de solução de cloreto de sódio (solução branco). Um total de 21 amostras foram preparadas e deixadas em repouso na solução branco durante 1 hora. Por outro lado, preparamos três soluções titulantes misturando aproximadamente 1 mol de hidróxido de sódio a 1 litro de solução de cloreto de sódio. Cada titulante foi padronizado com biftalato de potássio mediante procedimento padrão descrito por Buck [95] e Guerchon [101]. Na tabela 3.1 apresentamos as concentrações dos titulados e das soluções titulantes preparadas para cada titulação em batelada.

Tabela 3.1: Concentrações das soluções empregadas nas titulações em batelada da resina.

Titulação em batelada	Titulado	Solução titulante	
	$C_{NaCl}(M) + \text{resina}$	$C_{NaOH}(M)$	$C_{NaCl}(M)$
1	1 + $\approx$ 1g	1,1086	1
2	0,1 + $\approx$ 1g	1,2997	0,1
3	0,01 + $\approx$ 1g	1,0594	0,01

A calibração do eletrodo de pH do titulador automático foi realizada com dois tampões comerciais com valores de pH 4 e 7. Finalizado o período de repouso, iniciamos o processo de titulação nos 21 recipientes contendo a resina saturada pela solução eletrolítica (Figura 3.3). Inicialmente, fazendo uso do titulador automático incrementamos gradualmente a solução titulante

(hidróxido de sódio em NaCl) em cada recipiente (titulado), observando que em cada caso as soluções empregadas possuem a mesma concentração de cloreto de sódio. Em seguida, lacramos cada recipiente com fita teflon para evitar a acidificação dos titulados por contato com o  $\text{CO}_2$  do ar.



Figura 3.3: (a) Titulador automático do Departamento de Química da PUC-Rio. (b) Titulação em batelada ou *batch*. (c) Medida do pH.

O processo descrito acima foi desenvolvido para as três concentrações de cloreto de sódio 1 M, 0,1 M e 0,01 M. Para assegurar o equilíbrio eletroquímico, esperamos um período de 7 dias após a adição do titulante para efetuar as medidas do pH. Finalmente, as curvas de titulação foram obtidas computando a massa de hidróxido de sódio do titulante adicionado em mEq por grama de resina, em função do pH do titulado.

Na Figura 3.4 apresentamos as curvas de titulação da resina de troca catiônica para diferentes valores de concentração salina. O eixo das abcissas (NaOH meq/g) representa a massa adicionada das respectivas soluções de hidróxido de sódio em NaCl (titulante) e o eixo das ordenadas o valor de pH medido uma vez atingido o equilíbrio eletroquímico em cada *batch* (titulado).

Como podemos observar, as curvas de titulação apresentam um comportamento típico de um ácido fraco [75]. Este comportamento é devido à presença dos grupos ( $-\text{COOH}$ ) que em contato com uma solução neutra aquosa dissociam-se parcialmente. Denotando  $R$  as cadeias de hidrocarbonetos na estrutura polimérica PAA-DVB do polímero (Figura 3.2), a dissociação parcial

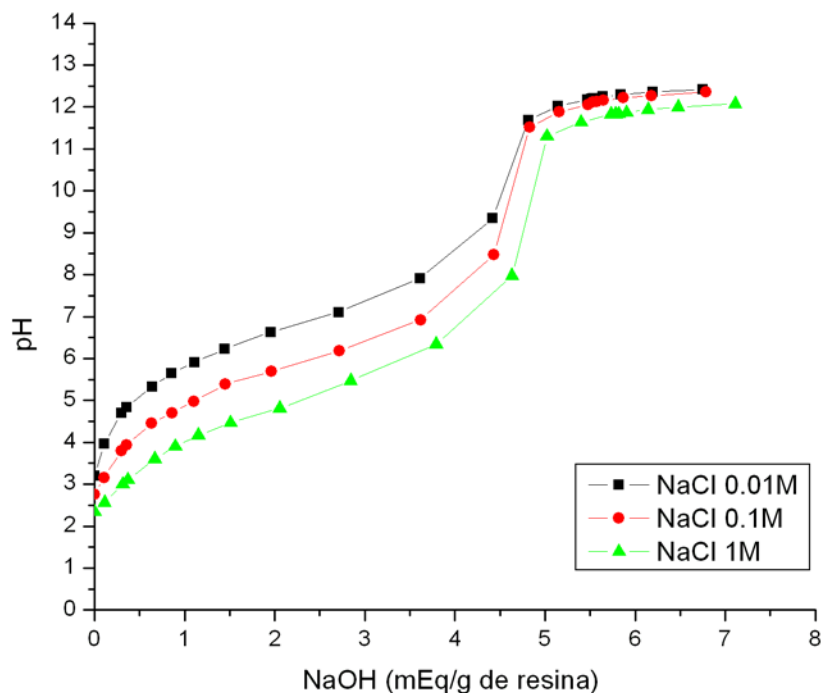
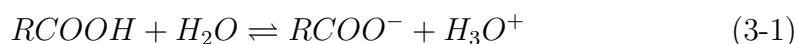


Figura 3.4: Curvas de titulação em batelada da resina para as três concentrações de sal.

do grupo carboxila da resina em uma solução aquosa é representada através da reação de protonação/desprotonação dada por:



Por sua vez na solução aquosa, a completa dissociação dos eletrólitos fortes da solução branco (NaCl) e do titulante (NaOH), geram íons sódio que reagem com os sítios reativos da resina ( $RCOO^-$ ) dando origem à reação de sorção superficial na forma:



No início do processo de titulação, o mecanismo natural de desprotonação da resina em uma solução neutra aquosa e a sorção de íons sódio provenientes da solução branco, gera um meio extremamente ácido ( $pH \approx 2$ ), como mostra os valores iniciais de pH de cada curva de titulação ( $mEq/g$  de NaOH = 0). Durante o processo de titulação, o titulante neutraliza o grupo ácido da resina gerando um excesso de carga superficial no sólido pela desprotonação do grupo carboxila. O excesso de carga elétrica é contrabalançado pela sorção estequiométrica do íon sódio presente na solução. O aumento gradativo das concentrações dos íons  $Na^+$  e  $OH^-$  promove uma maior liberação de íons  $H^+$  através da reação de desprotonação (3-1) e ao mesmo tempo, a sorção do íon

$Na^+$  na superfície da resina representada por (3-2). Por outro lado, os íons  $H^+$  em solução reagem com o grupo hidroxila ( $OH^-$ ) formando a molécula da água conforme a reação:



Conseqüentemente, para valores do pH entre 2 e 6 a curva de titulação mostra uma mudança progressiva do pH frente à adição de titulante devido à gradativa desprotonação do grupo carboxila da resina e à sorção de íons sódio. Resumindo ambas reações na equação (3-4), podemos observar que cada ponto de pH em equilíbrio, consiste em uma série de soluções tampão [64, 75], tipicamente caracterizada pelo ácido, nesse caso o grupo ácido carboxila da resina ( $RCOOH$ ), e sua base conjugada: o mesmo grupo ácido substituído com sódio ( $RCOONa$ ). Cada *batch* constitui uma solução tampão capaz de resistir a mudanças de pH frente à adição de base.



Entre os valores do  $pH \approx 6$  até o  $pH \approx 12$ , a contínua adição de base favorece o deslocamento do equilíbrio químico na direção da base conjugada, devido ao rompimento da capacidade tampão das soluções tampão e conseqüentemente uma brusca mudança do pH. Nessa faixa de pH, na vizinhança do  $pH \approx 8$  pode-se observar na figura 3.4, a inflexão de todas as curvas. O ponto de inflexão de cada curva é comumente denominado ponto de equivalência e representa o ponto da titulação, no qual a quantidade de base adicionada é suficiente para neutralizar os grupos ácidos carboxilas da resina. A partir deste ponto, a resina tem sido majoritariamente, convertida à forma sódica ( $RCOONa$ ) [75]. Finalmente, para valores de  $pH > 12$ , o excesso da base titulante reprime o caráter ácido da reação (3-4) de tal forma, que o equilíbrio químico e por tanto o pH da solução *bulk* é dominado completamente pelo excesso de titulante [64, 102].

Na seqüência determinamos as concentrações de cada espécie iônica na solução *bulk* durante as titulações potenciométricas da resina. Mensurados os valores de pH para cada curva de titulação, é possível calcular a concentração de hidrogênio na solução *bulk* a partir da definição de Sørensen dada por [64, 95]:

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+}) \quad (3-5)$$



Sendo  $a_{H^+}$  a atividade em unidades de mol por litro (M). Denotando  $C_{H_b}$  a concentração dos íons hidrogênio longe da superfície da resina (*bulk*) e considerando a hipótese de soluções diluídas, a atividade na equação (3-5) pode ser aproximada diretamente por  $C_{H_b}$ . Admitindo tal hipótese a concentração do íon hidrogênio na solução *bulk* pode ser calculada por [102]:

$$C_{H_b} = 10^{-pH} \quad (3-6)$$

A partir dos valores de pH obtidos durante as titulações potenciométricas e fazendo uso da igualdade (3-6) foram calculadas as concentrações do íon hidrogênio no *bulk*  $C_{H_b}$ . Denotando  $C_b$  a concentração total de cátions ou ânions na solução *bulk*, o princípio de eletroneutralidade de tal solução assegura a igualdade das concentrações de cátions e ânions através do seguinte balanço de carga:

$$C_{Na_b} + C_{H_b} = C_{Cl_b} + C_{OH_b} = C_b \quad (3-7)$$

Considerando que os ensaios de titulação foram conduzidos de maneira que a concentração de NaCl na solução *bulk* se manteve constante em 0,01 M, 0,1 M e 1 M em cada experimento, a correspondente concentração do íon cloreto  $C_{Cl_b}$  em cada solução, foi estimada através do balanço de massa em NaCl:

$$C_{NaCl_b} = C_{Na_b} + C_{Cl_b} = Cte \quad (3-8)$$

Por outro lado, o cálculo da concentração dos íons hidroxila  $C_{OH_b}$  foi realizado a partir da definição do produto iônico da água dado por:

$$C_{H_b}C_{OH_b} = Kw \cong 10^{-14} \quad (3-9)$$

Combinando as equações (3-7)-(3-9), estimamos a concentração de sódio no *bulk* na forma:

$$C_{Na_b} = \frac{C_{NaCl_b} + (Kw/C_{H_b}) - C_{H_b}}{2} \quad (3-10)$$

### 3.1.2

#### Determinação da capacidade de troca catiônica da resina

No caso da resina carboxílica, a capacidade de troca catiônica (CTC), corresponde ao número de miliequivalentes de prótons ligados aos grupos carboxila por grama de resina seca. A determinação da capacidade de troca

catiônica da resina foi efetuada para cada concentração salina seguindo o procedimento estabelecido em [1].

Partindo das curvas de titulação em batelada da resina, e realizando a titulação da solução branco, a quantidade de prótons liberados pela resina pode ser estimada através da diferença entre os miliequivalentes de base adicionados em cada titulação para um pH fixo, dada por [68, 71, 82]:

$$mEq H_{liberados}^+ = \left[ mEq NaOH_{tit.resina} - mEq NaOH_{tit.branco} \right]_{pH\ fixo} \quad (3-11)$$

Os miliequivalentes de NaOH adicionados na titulação da resina foram apresentados na figura 3.4 para cada curva de titulação. Para o cálculo dos miliequivalentes de base gastos nas soluções branco, realizamos titulações potenciométricas das soluções de 1 M, 0,1 M e 0,01 M de NaCl com as correspondentes soluções de NaOH empregadas na titulação da resina.

Os valores iniciais de pH medidos na titulação da solução branco estiveram na faixa de pH 6 a 7. Considerando em cada curva o menor valor do pH como o valor de referência, e objetivando comparar as curvas de titulação para valores de pH menores do que 7, titulamos as soluções branco com uma solução de HCl preparada com concentração analítica de 1,1606 M.

A relação equimolar entre o HCl e o NaOH, permite a conversão do volume de HCl adicionado em volume de NaOH através do balanço de massa:

$$C_{NaOH}V_{NaOH} = C_{HCl}V_{HCl} \quad (3-12)$$

Finalmente os miliequivalentes de NaOH associados à titulação das soluções branco são computados através da relação:

$$mEq NaOH_{tit.branco} = (C_{NaOH}V_{NaOH}) \cdot 1000 \quad (3-13)$$

As curvas 3.5(a),(b) e (c) apresentam os resultados da titulação potenciométrica da resina e da solução branco para cada salinidade. Nas curvas obtidas podemos observar o efeito do mecanismo de troca catiônica da resina. Diferentemente da titulação da solução branco, na medida em que é adicionada a base na titulação da resina, ocorre a desprotonação dos grupos carboxila. Os íons hidrogênio de tais grupos reagem com o grupo  $OH^-$  da base na solução *bulk* formando água. Devido a tal fenômeno, para que ambas soluções alcancem o mesmo valor de pH, a quantidade de base adicionada na titulação da resina deve ser muito maior do que a adicionada na solução branco, comportamento que é observado em todas as curvas.

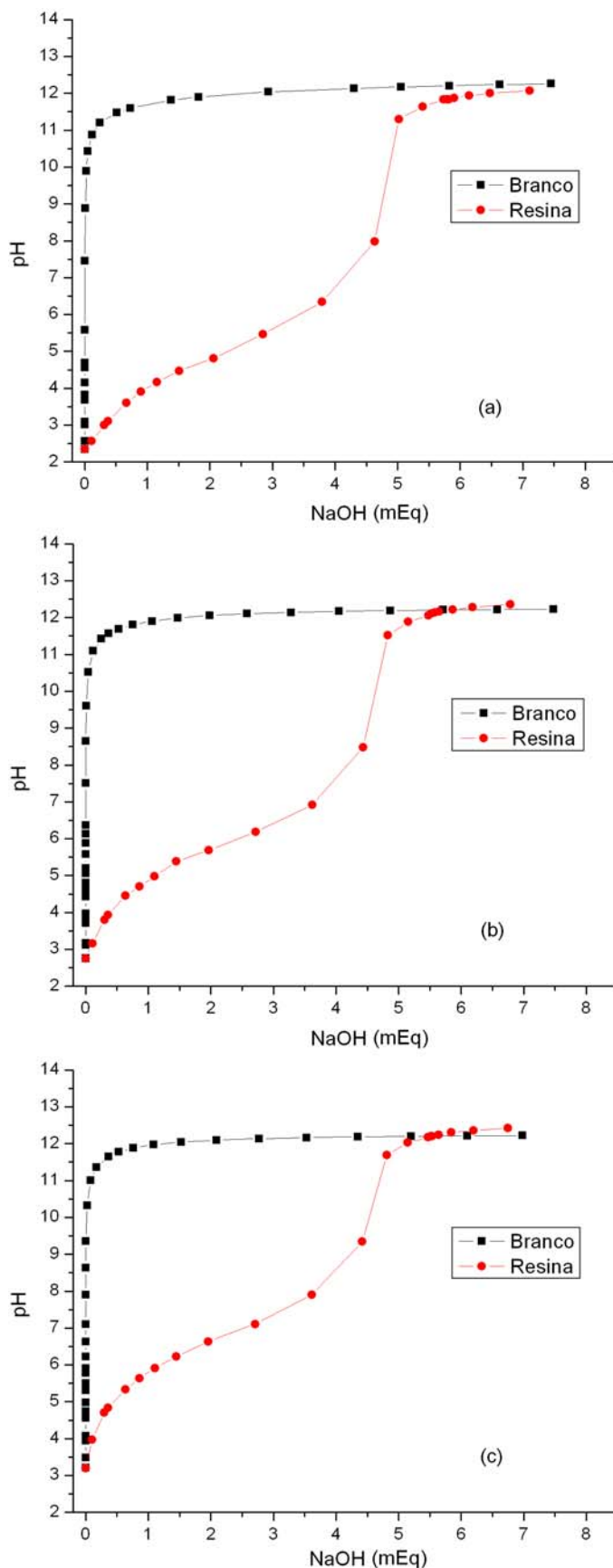


Figura 3.5: Curvas de titulação com e sem resina para as três concentrações de sal: (a) NaCl 1 M, (b) NaCl 0,1 M, (c) NaCl 0,01 M.

Os miliequivalentes de prótons liberados para cada valor de pH, foram calculados mediante a equação (3-11) e divididos pela massa de resina titulada em cada *batch*.

Na figura 3.6 apresentamos as curvas de miliequivalentes de hidrogênio liberado por grama de resina em função do pH para as três concentrações salinas. A capacidade de troca catiônica para cada salinidade, foi calculada a partir desse gráfico como o valor máximo de miliequivalentes de  $H^+$  liberados por grama de resina. Na tabela 3.2, resumimos os valores de capacidade de troca catiônica da resina estimados mediante este procedimento.

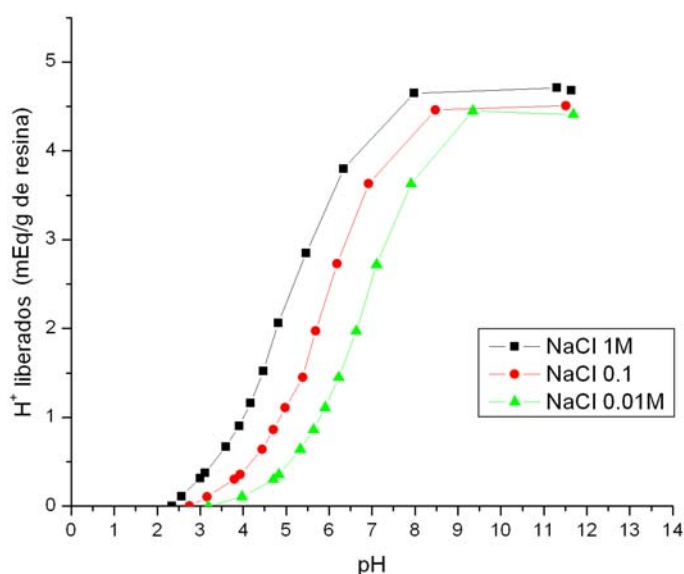


Figura 3.6: Miliequivalentes de hidrogênio liberados nas curvas de titulação da resina para as três concentrações de sal.

Tabela 3.2: Valores de capacidade de troca catiônica (*CTC*) da resina correspondentes a cada titulação em batelada.

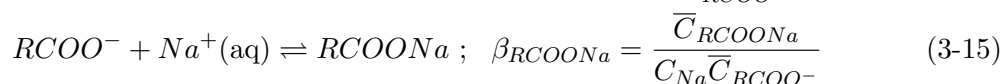
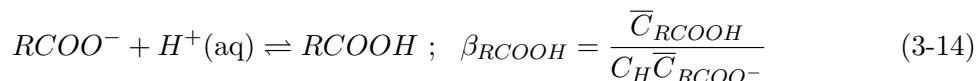
Titulação em batelada	$C_{NaCl}(M)$	CTC (mEq/g)
1	1	4,712
2	0,1	4,516
3	0,01	4,410

### 3.2

#### Determinação das constantes de equilíbrio químico

Os equilíbrios químicos decorrentes das reações de desprotonação e sorção superficial descrevem a dinâmica do mecanismo de troca iônica dos íons  $H^+$  e  $Na^+$  na interface sólido-fluido da resina. Cada equilíbrio é caracterizado através da lei da ação das massas, mediante constantes de equilíbrio químico

[74, 75]. Por tanto invocando a equação (2-9a) e denotando  $\beta_j$  a constante de equilíbrio formação global da espécie  $j = \{RCOOH, RCOO^-\}$ , o equilíbrio químico das reações de desprotonação e sorção superficial da resina podem ser descritas na forma:



A determinação das constantes de formação é uma etapa relevante na quantificação das concentrações das espécies iônicas e moleculares como resultado de reações eletroquímicas. No caso de reações complexas onde são desconhecidas as concentrações das espécies químicas formadas, diversos programas comerciais possibilitam o cálculo das constantes de formação de cada espécie a partir de dados experimentais de titulação potenciométrica [103, 104].

Neste trabalho, as constantes de formação foram determinadas para as três curvas de titulação através do programa HYPERQUAD [103, 105, 106].

Os resultados obtidos pelo programa dependem das condições experimentais, dos reativos empregados e equilíbrios químicos desenvolvidos durante o ensaio de titulação.

No programa, definimos como dados de entrada, as espécies químicas envolvidas nos equilíbrios de sorção e desprotonação; os volumes de base adicionados e os valores de pH obtidos durante cada titulação; bem como os valores iniciais das constantes de formação ( $\beta$ ) de cada espécie e o valor do produto iônico da água ( $K_w \cong 10^{-13,86}$ ). Para os dados do reativo titulante, especificamos a normalidade da base e a concentração total de sódio na solução. Em relação à solução a ser titulada (titulado), fornecemos o volume inicial da solução, bem como os milimoles iniciais de sódio e do grupo  $RCOOH$  da resina. É importante observar que a resina, por se tratar de um polímero, possui uma grande quantidade de grupos carboxila ( $-COOH$ ) ligados às cadeias poliméricas. Cada grupo carboxila pode ser interpretado como um “ácido fraco”. Quando um desses “ácidos” é ionizado ( $-COO^-$ ) num determinado valor de pH, a carga elétrica é compensada através da ligação com cátions, bem seja  $H^+$  ou  $Na^+$ , cuja reação é caracterizada por uma constante de formação. De maneira que para cada grupo ácido da resina, existe uma constante de formação associada a cada reação de sorção. Por tanto a descrição rigorosa das reações químicas consideradas na resina envolve a determinação de um

número considerável de constantes de formação, proporcional ao número de grupos carboxila presentes na matriz polimérica. Na forma em que definimos as constantes de formação nas reações (3-14) e (3-15), todos os grupos carboxilas da resina foram reunidos em apenas um grupo, com uma concentração equivalente à capacidade de troca catiônica da resina. De maneira que a constante de formação das espécies  $RCOOH$  e  $RCOONa$  calculadas pelo HYPERQUAD, correspondem à media aritmética das constantes de formação em cada ponto de titulação. Partindo dessa consideração, os dados das soluções titulante e titulada foram obtidos diretamente dos ensaios de titulação potenciométrica, sendo calculados os milimoles da espécie  $RCOOH$  em função da capacidade de troca catiônica da resina. A partir dos dados de entrada descritos acima, o programa computa as constantes de formação das espécies  $RCOOH$  e  $RCOONa$  definidas nas reações (3-14) e (3-15). Posteriormente, o HYPERQUAD apresenta graficamente o número de pontos da titulação em função do pH calculado pelo programa e do pH experimental. É importante salientar que o HYPERQUAD calcula as constantes de formação de cada espécie devido a ligação química e não incorpora nos cálculos equações de balanço de carga das espécies ionizadas.

Na interface do HYPERQUAD que contem os dados de entrada, o programa permite através das opções *refine*, *ignore* e *constant*, selecionar as espécies químicas e as constantes de formação que serão refinadas, ignoradas ou que permanecerão inalteradas durante o cálculo. Neste trabalho, selecionamos a opção *refine* para que em cada ponto de titulação sejam recalculados novos valores de  $\beta$  da água, das espécies  $RCOOH$  e  $RCOONa$  e dos milimoles de hidrogênio livres.

Inicialmente consideramos os dados da titulação obtidos para a concentração salina de 0,01 M. Nesta primeira estimativa da constante de formação, desprezamos a reação de sorção do íon sódio e consideramos apenas a reação (3-14) correspondente à protonação/desprotonação da resina. O valor obtido pelo HYPERQUAD para a constante de formação neste sistema simplificado foi de  $\beta_{RCOOH} = 10^{6,1714 \pm 0,0464}$ . Na figura 3.7 apresentamos o gráfico comparativo dos valores de pH computados e os valores experimentais para cada ponto de titulação construído pelo programa. Observamos que o programa fornece uma boa aproximação entre as curvas para valores de pH fortemente ácidos ( $pH < 5$ ) e básicos ( $pH > 9$ ). Porém, para valores de pH nas vizinhanças do ponto de inflexão da curva experimental ( $5 < pH < 9$ ) observamos discrepâncias entre os valores computados pelo programa e os valores experimentais.

A diferença visualizada nessa faixa de pH pode estar associada a diferentes fatores. As constantes de formação calculadas pelo programa são valores

médios para cada curva de titulação já que foram determinadas considerando a resina constituída por um único grupo carboxila com uma concentração equivalente à capacidade de troca da resina. No caso real o sistema é muito mais complexo, já que existe uma constante de formação por cada próton adsorvido ou liberado em cada grupo carboxila da resina. Outro fator que poderia estar influenciando tal diferença é que o HYPERQUAD não considera nos cálculos equações para o balanço de carga das espécies iônicas. A ausência desta restrição pode conduzir à propagação de erros sendo provavelmente mais críticos na faixa de pH das curvas onde os efeitos da carga sejam mais acentuados. Finalmente mencionamos possíveis erros de aproximação do programa devido à pouca quantidade de pontos experimentais nessa faixa de pH.

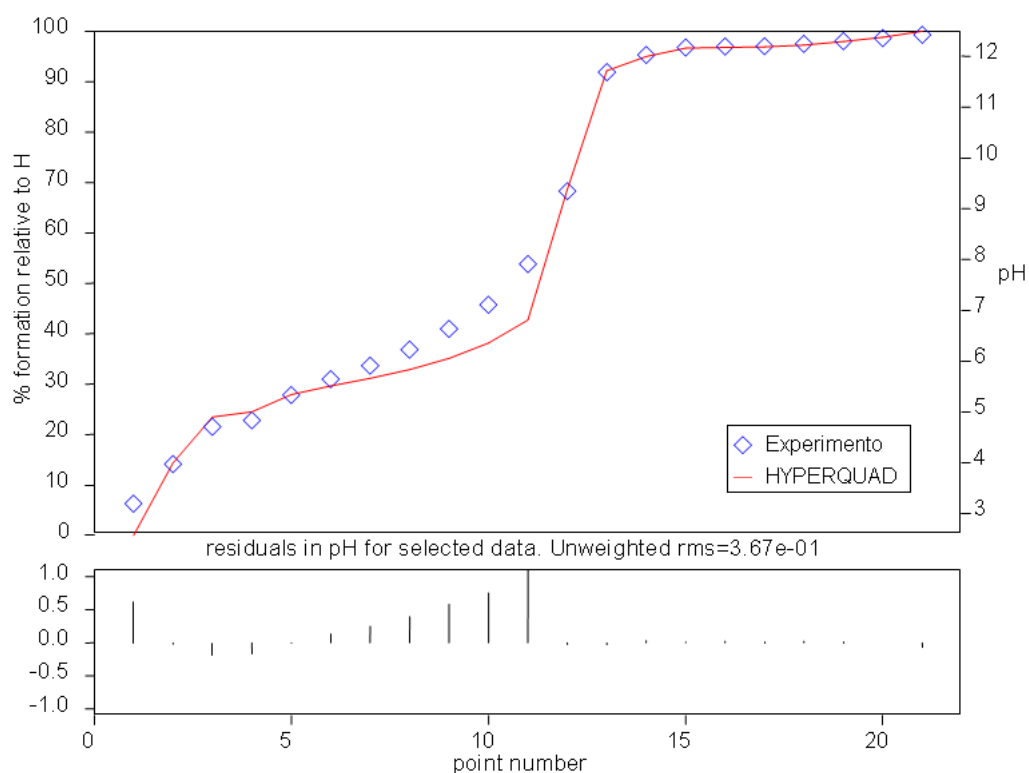


Figura 3.7: Validação dos dados de pH calculados pelo HYPERQUAD, NaCl 0,01 M - Sistema sem considerar a formação da espécie  $RCOONa$ .

Retomando o processo de cálculo, utilizamos o HYPERQUAD para o cálculo das constantes de formação para mesma salinidade (0,01 M NaCl) mas agora considerando as duas reações químicas (3-14) e (3-15). Nesta etapa o valor da constante de formação  $\beta_{RCOOH}$  obtido no experimento anterior foi utilizado como estimativa inicial na determinação das novas constantes. Partindo desta aproximação repetimos o cálculo. Fixando o valor de  $\beta_{RCOOH}$  e refinando o valor computado para  $\beta_{RCOONa}$  obtivemos o valor de  $\beta_{RCOONa} = 10^{-0,0715 \pm 0,05}$ .

Os valores experimentais de pH e os computados pelo HYPERQUAD para NaCl 0,01 M considerando as reações (3-14)-(3-15), são apresentados na figura 3.8.

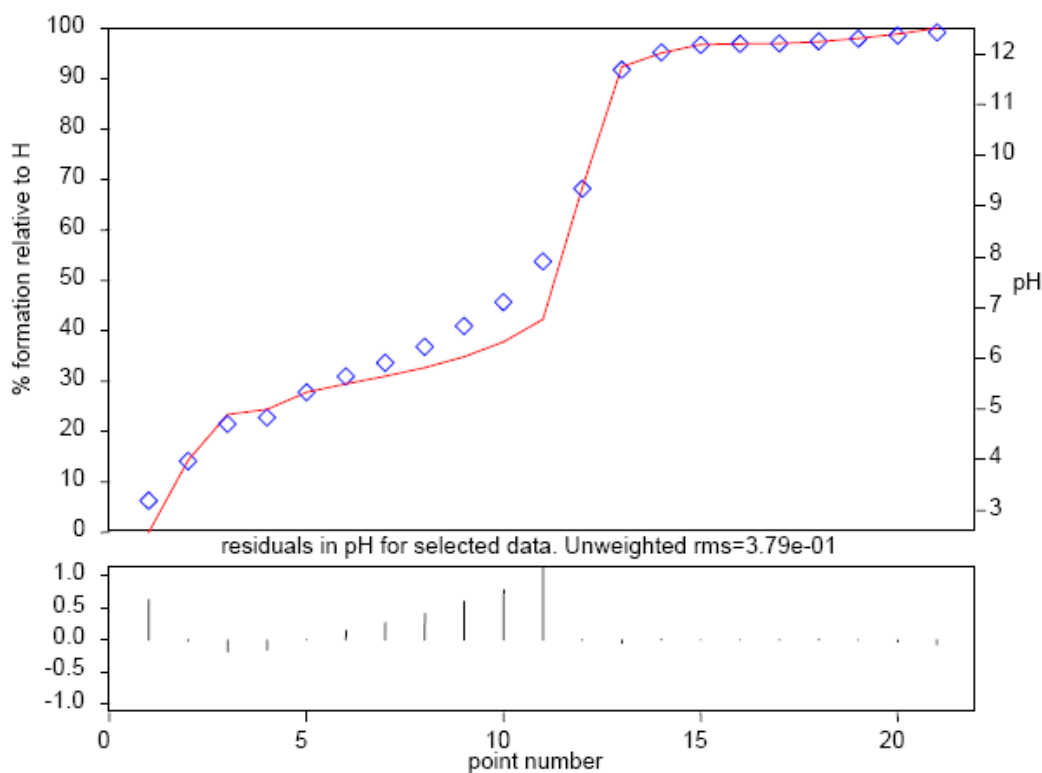


Figura 3.8: Validação dos dados de pH calculados pelo HYPERQUAD, NaCl 0,01 M - Sistema considerando as espécies  $RCOOH$  e  $RCOONa$ .

Analogamente computamos os valores das constantes  $\beta$  para os dados de titulação com salinidades 0,1 M e 1 M. Os valores calculados pelo HYPERQUAD foram  $\beta_{RCOOH} = 10^{5,1893 \pm 0,0049}$  e  $\beta_{RCOONa} = 10^{0,7157 \pm 0,02}$  para NaCl 0,1 M, e  $\beta_{RCOOH} = 10^{5,0084 \pm 0,0037}$  e  $\beta_{RCOONa} = 10^{-0,1557 \pm 0,04}$  para NaCl 1 M. Nas figuras 3.9 e 3.10 apresentamos as curvas construída pelo programa de pontos de titulação em função dos valores de pH computados e experimentais para cada salinidade. Em ambos gráficos podemos observar que a diferença entre as curvas é mais acentuada a medida que aumenta a força iônica da solução salina. Tais resultados sugerem que a diferença observada entre as curvas poderia estar associada à ausência do balanço de carga elétrica no programa.

Computados os valores das constantes de formação, as constantes de equilíbrio  $K_1$  e  $K_2$  associadas às reações químicas do nosso estudo, podem ser calculadas através das definições de  $\beta$ . De posse nas definições (3-14)-(3-15), observamos as seguintes relações:



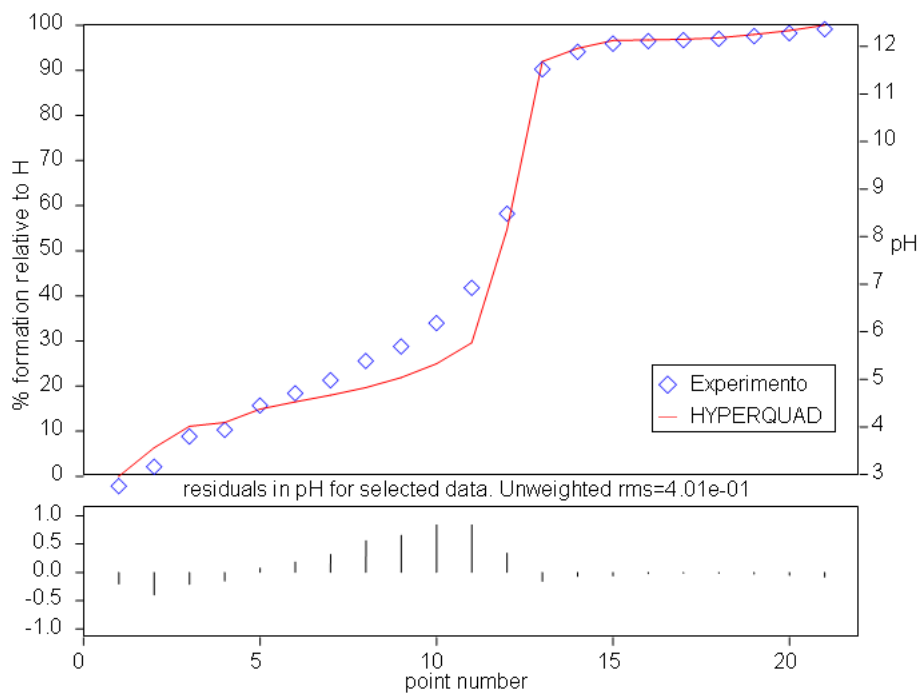


Figura 3.9: Validação dos dados de pH calculados pelo HYPERQUAD, NaCl 0,1 M - Sistema considerando as espécies  $RCOOH$  e  $RCOONa$ .

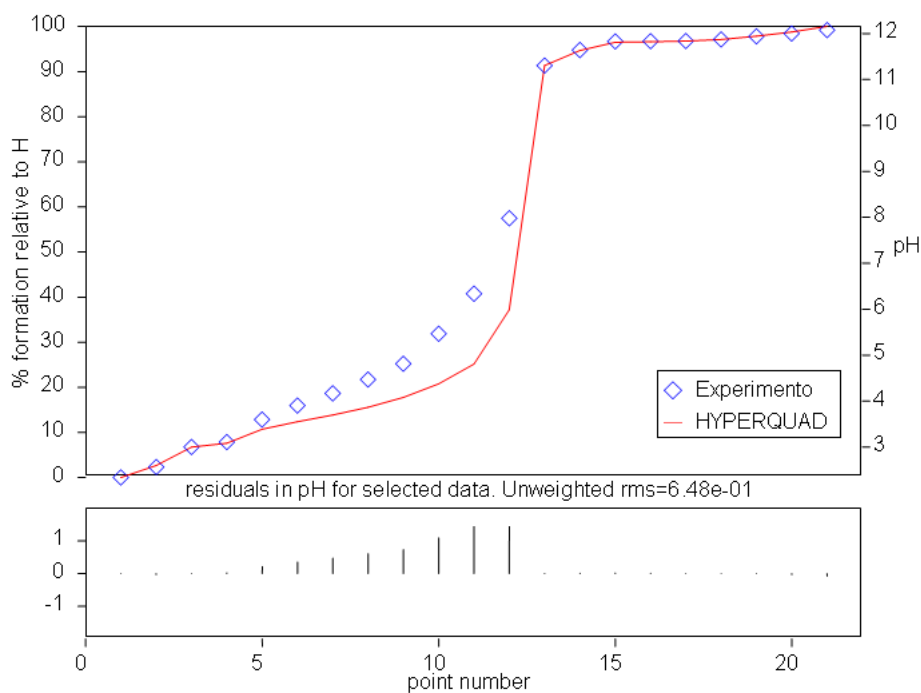


Figura 3.10: Validação dos dados de pH calculados pelo HYPERQUAD, NaCl 1 M - Sistema considerando as espécies  $RCOOH$  e  $RCOONa$ .

$$K_1 = \frac{C_H \bar{C}_{RCOO^-}}{\bar{C}_{RCOOH}} = \frac{1}{\beta_{RCOOH}} \quad (3-16)$$

$$K_2 = \frac{\bar{C}_{RCOONa}}{C_{Na} \bar{C}_{RCOO^-}} = \beta_{RCOONa} \quad (3-17)$$

Na tabela 3.3 apresentamos os valores das constantes de formação e equilíbrio computadas mediante (3-16)-(3-17) para cada salinidade.

Tabela 3.3: Constantes de formação e de equilíbrio obtidas mediante HYPERQUAD para as três titulações

[NaCl] M	$\beta_{RCOOH}$	$K_2=\beta_{RCOONa}$	$K_1=1/\beta_{RCOOH}$
1	101953,00	0,6987	$9,8084 \times 10^{-6}$
0,1	154632,22	5,1963	$6,4669 \times 10^{-6}$
0,01	1483884,16	0,8482	$6,7390 \times 10^{-7}$

Na tabela 3.3 podemos notar que os valores de  $\beta$  da espécie sorvida  $RCOONa$  são em todos os casos, muito baixos comparados com os valores de  $\beta$  obtidos para  $RCOOH$ . O valor baixo de  $\beta_{RCOONa}$  implica na formação em quantidades muito pequenas da espécie  $RCOONa$  mediante ligação química durante a titulação. Por outro lado, os valores elevados das constantes  $\beta$  correspondente à formação da espécie  $RCOOH$  confere a grande estabilidade da resina na forma ácida e a pouca afinidade da resina para se desprotonar facilmente, comportamento típico dos materiais que apresentam em sua estrutura grupos funcionais fracamente ácidos [75]. É de se esperar que os valores das constantes de equilíbrio encontradas estejam próximos dos valores observados em ácidos e poliácidos que possuem o mesmo grupo funcional carboxila [107]. Na tabela 3.4 apresentamos o valor das constantes de equilíbrio para diversos polímeros e resinas comerciais carboxílicas, alguns reportados inclusive para diferentes concentrações de NaCl. Comparando as constantes de equilíbrio  $K_1$  calculadas com os dados reportados para materiais semelhantes, percebemos que os valores computados pelo HYPERQUAD encontram-se na faixa dos valores reportados na literatura.

### 3.3

#### Investigação da composição da resina mediante espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIV)

Com a finalidade de confirmar a composição química da resina de troca catiônica empregada no nosso estudo, realizamos ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

O termo espectroscopia refere-se a toda técnica que permite levantar dados físico-químicos de um material através da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante que se faz incidir em uma amostra. Uma técnica de análise química amplamente utilizada, é a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (espectroscopia IV)[92].

Tabela 3.4: Constantes de equilíbrio reportadas para polímeros e resinas de troca iônica carboxílicas

Polímero [Ref]	K	[NaCl] M	Reação
Fiban K-4 [108]	$1,41 \times 10^{-5}$	-	$RH + Na^+ \rightleftharpoons H^+ + RNa$
KB-4 [108]	$1,73 \times 10^{-5}$	-	$RH + Na^+ \rightleftharpoons H^+ + RNa$
PAA [109]	$2,08 \times 10^{-5}$	0,005	-
PAA [109]	$1,90 \times 10^{-5}$	0,01	-
PAA [109]	$2,95 \times 10^{-5}$	0,1	-
PMA [110]	$8,87 \times 10^{-8}$	0	-
PMA [111]	$1,4 \times 10^{-6} - 1,5 \times 10^{-7}$	0,1	-
PMA [111]	$2,1 \times 10^{-6} - 2,4 \times 10^{-7}$	0,4	-
PMA [111]	$4,2 \times 10^{-6} - 3,8 \times 10^{-7}$	1	-
PBMA [112]	$4,16 \times 10^{-6}$	0,005, 0,01, 0,05	$RH \rightleftharpoons H^+ + R^-$
IRC-50 [26]	$5,62 \times 10^{-9}$	-	$R^- + H^+ \rightleftharpoons RH$

$RH = RCOOH$ ;  $RNa = RCOONa$ ;  $R^- = RCOO^-$

A técnica de espectroscopia IV, utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético para investigar a composição de uma amostra através da identificação dos grupos funcionais presentes na sua composição. Baseia-se no fato de que as ligações químicas entre os átomos que conformam a substância possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula e que dependem, entre outros fatores, da geometria molecular, do tipo específico de ligações e das massas dos átomos na composição química. Por tanto, quando uma amostra é submetida a uma fonte de energia, a luz interage com as moléculas da amostra, alterando seu comportamento vibracional e rotacional. Como resultado de essa perturbação a amostra pode emitir ou absorver radiação em determinado comprimento de onda cuja correlação fornece informações sobre a geometria molecular e composição química da amostra [93].

O princípio de medição da técnica de espectroscopia de IV, consiste na produção de um feixe de luz infravermelho que é passado por um monocromador<sup>4</sup> e posteriormente dividido em dois raios, um deles passa pela amostra desconhecida e o outro por uma amostra de referência. Os feixes de luz refletidos são recapturados pelo detector onde os dois sinais são comparados e os dados de quantidade de luz absorvida coletados. A operação é repetida para uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), e finalmente os dados são coletados e apresentados em forma gráfica [113].

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV)

<sup>4</sup>Equipamento que permite separar os comprimentos de onda da luz.

é uma variação desta técnica que permite obter o espectro infravermelho mais rapidamente. A diferença da técnica clássica que coleta os dados mediante a sucessivas variações na frequência da luz infravermelha monocromática, o ensaio FTIV permite a obtenção de todo o espectro em uma única medição. A luz com todos os comprimentos é guiada em direção à amostra desconhecida através de um interferômetro<sup>5</sup>. Realizando uma transformada de Fourier no interferograma com as informações espectrais da amostra, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia convencional. A interpretação do espectro é realizada através da comparação com dados empíricos acumulados que relacionam bandas de absorção infravermelha com grupos estruturais típicos [113].

Os espectros de infravermelho de uma amostra da resina Purolite C104E foram obtidos mediante o equipamento de FTIV Varian, Modelo Excalibur 3100. Os dados foram coletados a cada  $4\text{ cm}^{-1}$  no intervalo de comprimento de onda de  $600$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Na figura 3.11 apresentamos a intensidade de luz absorvida pela resina (absorbância) para cada frequência de absorção.

Para a identificação dos componentes da resina realizamos comparações dos picos de absorbância observados na figura 3.11, com as faixas dos espectros de absorbância típicos de diversos grupos funcionais reportados na literatura [114–117]. Nos resultados obtidos observamos uma absorbância moderada na faixa de  $900$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , banda indicativa da presença do anel aromático. Na região de frequência entre  $1600$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  podemos observar uma banda de absorção atribuída ao estiramento da ligação dupla  $\text{C}=\text{C}$  no anel aromático, espectro que unido ao anterior confirmam a presença do grupo divinilbenzeno (DVB) na resina. Estas faixas de absorbâncias observadas para o DVB foram conferidas com resultados experimentais reportados em [118] e [119] para polímeros com componentes aromáticos similares.

Evidenciamos a presença do ácido acrílico na estrutura da resina através de uma forte banda de absorção indicativa da ligação  $\text{C}=\text{O}$  registrada na frequência de  $1703\text{ cm}^{-1}$ , valor de comprimento de onda que encontra-se na faixa observada para a decomposição do PAA nas referências [118] e [120].

As bandas encontradas no espectro de infravermelho por transformada de Fourier confirmam a composição química da resina especificada pelo fabricante, cuja matriz polimérica é constituída pela associação do poli(ácido acrílico) (PAA) com o divinilbenzeno (DVB).

<sup>5</sup>Dispositivo no qual duas ou mais ondas de luz interferem gerando um padrão de luz denominado *interferograma*, como resultado da interferência construtiva e destrutiva de todos os componentes de onda.

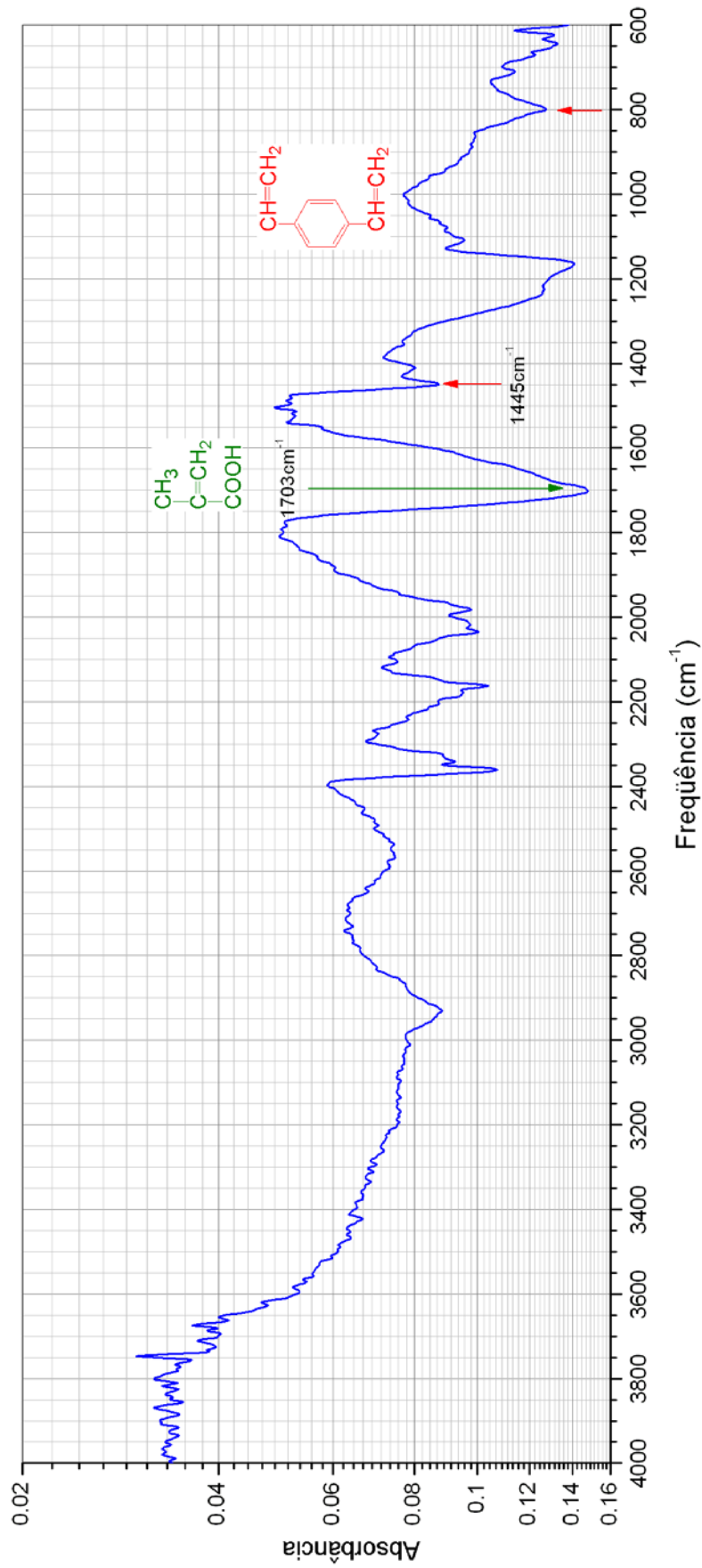


Figura 3.11: Espectro de infravermelho da resina Purolite C104E.

### 3.4

#### Microestrutura da resina

Com a finalidade de obter informação sobre a estrutura porosa da resina realizamos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura, consiste na obtenção de imagens eletrônicas da superfície de uma amostra mediante sua incidência com um feixe de elétrons, sob condições de vácuo. A amostra é varrida por um fino feixe de elétrons que é refletido pela superfície originando elétrons secundários e retroespalhados. Os sinais eletrônicos são captados por detectores especiais que o ampliam e modulam gerando imagens com diversos tons de cinza que fornecem informações sobre a amostra, tais como, topografia da superfície, composição, cristalografia, etc. Os elétrons secundários são responsáveis pela formação e obtenção das imagens de alta resolução da geometria superficial da amostra, enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição do material [89–91].

O preparo das amostras para a realização de ensaios MEV consiste na desidratação e posterior cobertura da superfície da amostra com uma fina camada de ouro para garantir a integridade do feixe de elétrons e a condutividade elétrica. No caso da resina, para observar sua microestrutura em forma úmida sem alterá-la pela desidratação, foi utilizado o método de liofilização. Esta técnica consiste na eliminação da água por congelamento da amostra úmida e posterior sublimação do gelo a condições de vácuo.

Para tanto foi utilizado o liofilizador de bancada Thermo Electron Corporation modelo ModulyoD Freeze Dryer. As partículas da resina foram congeladas rapidamente mediante submersão em nitrogênio líquido e imediatamente colocadas na câmara do liofilizador onde o gelo foi sublimado a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  em  $-250\text{ mbar}$  de vácuo durante 3 dias. Após este período, a câmara foi lentamente retornada a pressão e temperatura ambiente. As partículas da resina foram retiradas do equipamento e imediatamente colocadas e seladas com fita teflon em um recipiente disposto de uma câmara com sílica-gel, com o intuito de minimizar qualquer absorção de umidade nas partículas de resina.

Para observar a morfologia interna da resina foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Quanta 200 (Figura 3.12). Várias partículas de resina liofilizadas foram cobertas com ouro. A fim de observar a estrutura interna das partículas, algumas delas foram cuidadosamente fraturadas antes da deposição do metal. Seguidamente realizou-se a observação da microestrutura mediante MEV. Na figura 3.13 apresentamos as microfotografias das partículas obtidas mediante esta técnica.

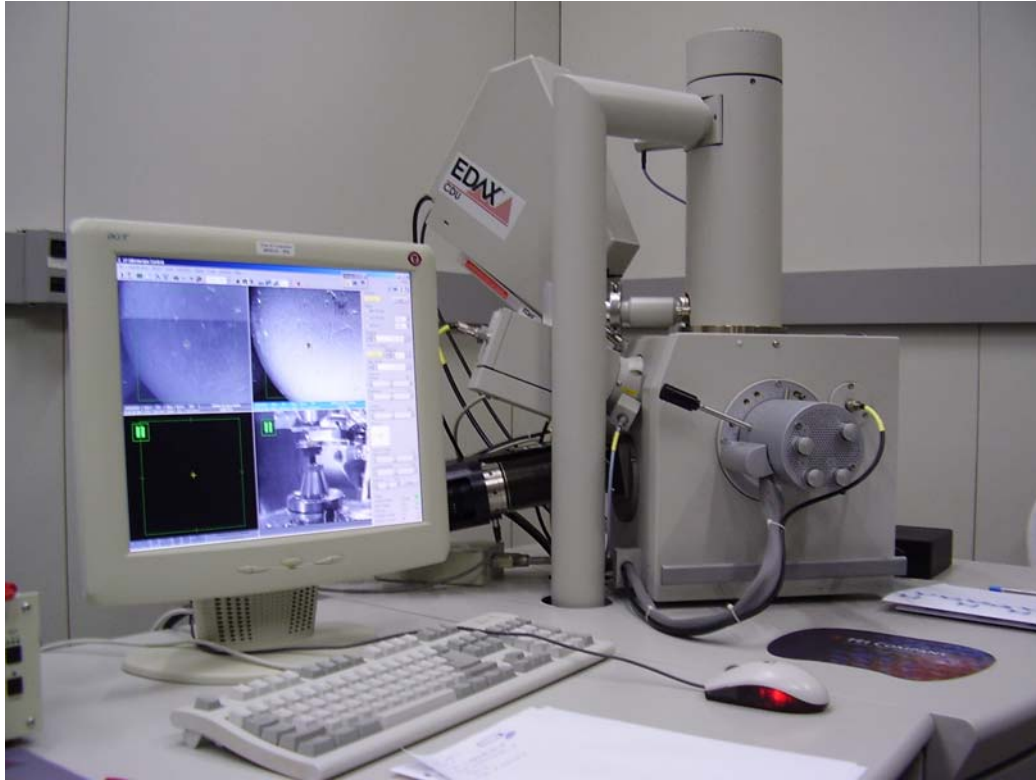


Figura 3.12: Equipamento de microscopia eletrônica de varredura utilizado.

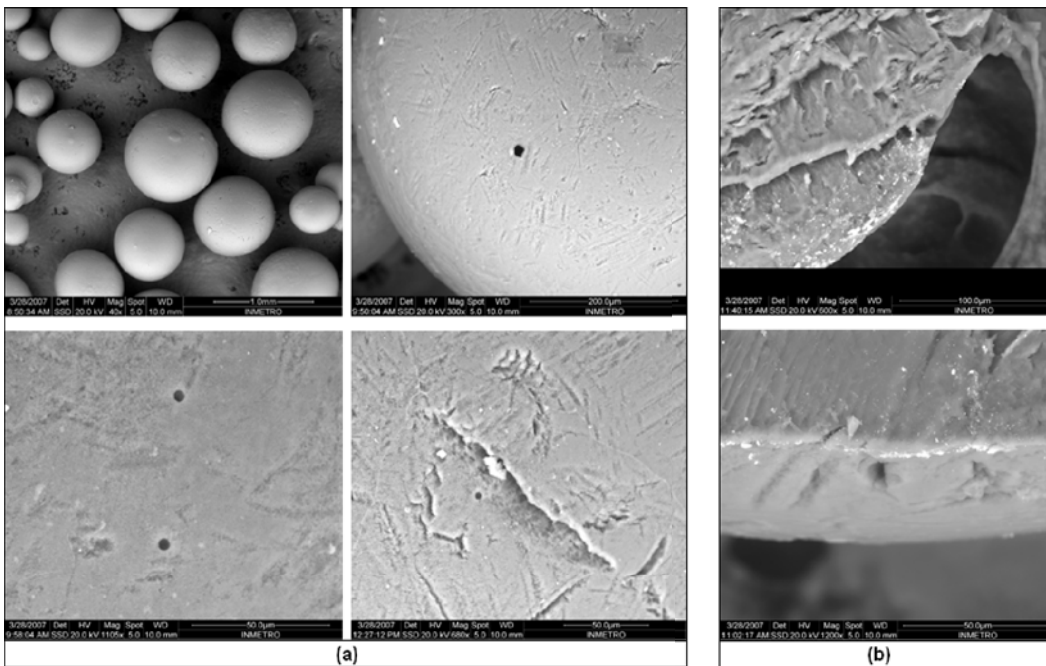


Figura 3.13: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da resina: (a) superfície e (b) seção transversal.

Nas imagens eletrônicas mostradas na Figura 3.13 podemos observar a presença de dois tipos de porosidade: primária; dentro de cada partícula de resina, e secundária; entre as partículas de resina. Podemos notar que toda

a superfície das partículas de resina está coberta por cavidades ou riscos observando-se poucas estruturas em forma de canais ou poros. Confirmamos na superfície da resina a presença de riscos com diferentes profundidades, de ai que seja possível considerar alguns deles como porosidade primária (intrapartícula) da resina. Na seção transversal da resina, figura 3.13b, podemos observar a extensão do que seria uma das cavidades analisadas pelo equipamento.

### 3.5

#### Medida do inchamento

Uma importante consequência macroscópica que evidencia a evolução de fenômenos eletro-químicos na escala microscópica em trocadores iônicos poliméricos é o inchamento da matriz porosa. A absorção de fluido e as interações eletrostáticas que acontecem na escala de poro entre os sítios carregados na superfície do polímero e os íons no fluido, desencadeia mudanças no arranjo espacial das cadeias poliméricas, resultando em um aumento de volume da amostra. A relação causa-efeito entre os fenômenos na escala micro e macroscópica da resina é evidenciada através do inchamento da partícula sólida que a diferença dos parâmetros dominantes na escala microscópica, constitui uma grandeza física de grande importância por se tratar de um fenômeno além de observável, mensurável. Na seqüência, descrevemos a determinação experimental do inchamento de cada amostra de resina empregada nos ensaios de titulação em batelada.

Em trocadores iônicos, o inchamento é geralmente expresso em função da massa de água (ou outro líquido) absorvida por grama ou miliequivalente de resina seca. Sua determinação consiste na pesagem de uma determinada quantidade de resina em estado úmido (em equilíbrio com o líquido de estudo) e em estado seco (após secagem a vácuo). Obtidos os dois valores, o inchamento é calculado como a razão entre a massa da resina úmida e a massa da resina seca.

Na determinação efetiva da massa úmida da resina, a água aderida na superfície das partículas deve ser removida antes da pesagem. Para tanto, é recomendada a centrifugação da resina em um tubo provido de um disco de filtragem [60, 72].

Com o intuito de retirar a água superficial das amostras, utilizamos seringas graduadas de 100ml de capacidade e colocamos como meio filtrante uma pequena quantidade de lã de vidro devido a sua leveza e impermeabilidade. Determinamos a massa do conjunto (lã de vidro, seringa) mediante pesagem e em seguida preenchemos as seringas com amostras de resina saturada retiradas de cada recipiente da titulação em batelada. Na seqüência cada seringa foi



selada e cuidadosamente distribuída nos porta tubos da centrífuga, para evitar trepidações, possíveis perdas de amostra e desbalanceamento do equipamento.

O processo de centrifugação foi realizado utilizando uma centrífuga de bancada HERMLE modelo Z-360K (Figura 3.14). As seringas com as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos a temperatura constante (19 °C) e posteriormente pesadas. A massa da resina úmida  $m_{RH}$ , foi calculada através da diferença entre a massa inicial do conjunto (resina úmida, seringa, lá de vidro)  $m_{HSL}$ , e a massa deste último após a centrifugação (resina centrifugada, seringa, lá de vidro)  $m_{CSL}$ .

$$m_{RH} = m_{HSL} - m_{CSL} \quad (3-18)$$

Por sua vez, para o cálculo da massa da resina seca, as seringas com a resina previamente centrifugada e pesada foram colocadas em um dessecador. A secagem foi realizada durante três dias sob condições de vácuo utilizando uma bomba MasterCool modelo 90057 7CFM . A massa da resina seca ( $m_{RS}$ ) foi calculada pela diferença entre a massa do conjunto (resina seca, seringa, lá de vidro) após secagem a vácuo  $m_{SSL}$ , e a massa do conjunto (seringa, lá de vidro)  $m_{SL}$ .

$$m_{RS} = m_{SSL} - m_{SL} \quad (3-19)$$

Para o estudo da dinâmica do inchamento da resina nas condições experimentais de cada curva de titulação, adotamos como estado de referência, a massa da resina determinada no primeiro ponto de pH relativo a cada curva de titulação ( $m_{RS_{ref}}$ ). Com base nessa convenção, definimos o inchamento da resina  $I$ , para cada ponto de pH, como a diferença entre as massas da resina úmida e seca, relativa à massa da resina seca calculada no primeiro ponto de pH:

$$I = \frac{(m_{RH} - m_{RS})}{m_{RS_{ref}}} \quad (3-20)$$

O procedimento de cálculo descrito acima foi repetido para cada recipiente utilizado nas titulações em batelada. Na figura 3.15 apresentamos os resultados experimentais do inchamento da resina  $I$  em função do pH para cada curva de titulação.

Os resultados experimentais demonstram que a partir do  $pH \approx 5,7$ , a resina saturada com a solução de menor salinidade (NaCl 0,01 M) apresenta um maior inchamento, seguida pela curva de NaCl 0,1 M, encontrado-se os



Figura 3.14: Processo de medida do inchamento da resina. (a-c) Centrifugação. (d) Secagem a vácuo.

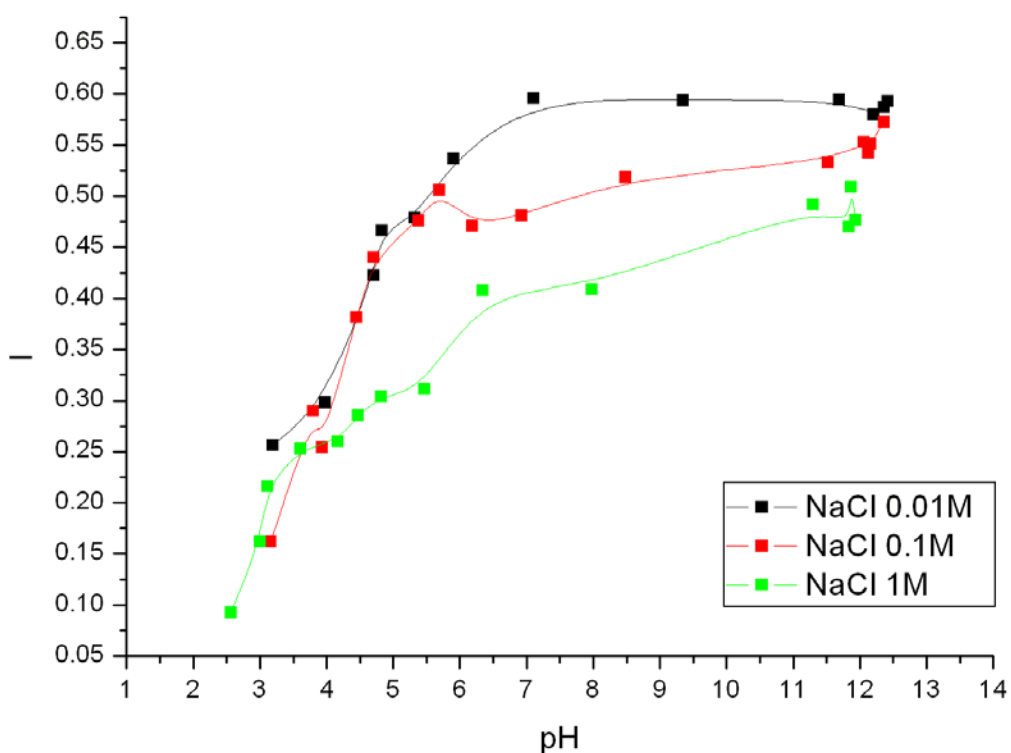


Figura 3.15: Valores experimentais do inchamento mássico da resina para cada curva de titulação.

menores valores de inchamento para a curva com maior salinidade (1 M NaCl). Tal comportamento é reproduzido em resultados experimentais de inchamento reportados para diferentes polímeros carboxílicos submetidos ao aumento da concentração de NaCl [121–123].

Por outro lado, observamos o cruzamento das curvas com salinidade 0,1 M e 0,01 M para valores de pH inferiores a 5, e o cruzamento das curvas de NaCl 0,1 M e 1 M na vizinhança do  $\text{pH}=3,6$ . Esses cruzamentos poderiam estar associados a possíveis diferenças na distribuição espacial da densidade superficial de carga nas amostras de resina. Para  $\text{pH}<5$ , o incremento da força iônica na solução é traduzido num aumento das interações eletroquímicas entre a superfície carregada da resina e os íons em solução. Tal fenômeno produz o aumento da densidade superficial de carga na resina e o conseqüente inchamento. Uma análise mais detalhada da influência da força iônica da solução externa e da densidade de carga superficial no mecanismo de inchamento da resina é apresentada na seção de Simulações Numéricas.