

2

Eletrquímica na Nanoescala

Neste capítulo, efetuamos uma revisão sobre materiais de troca iônica, descrevemos os tipos de trocadores de íons e suas principais aplicações. Apresentamos noções elementares sobre resinas de troca iônica, bem como suas características, mecanismos de troca e alguns métodos de estudo.

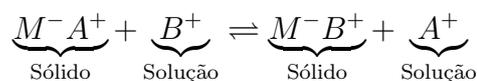
A estrutura polimérica da resina aqui estudada e suas propriedades físico-químicas são apresentadas em detalhe, estabelecendo-se os parâmetros relevantes ao problema e à compreensão da metodologia posteriormente aplicada.

Introduzimos conceitos básicos sobre a Lei de Ação das Massas como lei fundamental aplicada ao estudo do equilíbrio químico em reações reversíveis, assim como a definição das constantes de equilíbrio relativas. Estes conceitos são aplicados no desenvolvimento das equações correspondentes aos equilíbrios químicos associados às reações de ionização (desprotonação) e sorção que acontecem na superfície da resina, assim como na descrição da conseqüente carga elétrica gerada; elementos que posteriormente serão considerados na modelagem do inchamento do polímero. Finalizamos o capítulo, apresentando a dedução da densidade de carga elétrica superficial em função de propriedades características do material e de parâmetros inerentes ao equilíbrio químico decorrente das reações de troca iônica.

2.1

Trocadores iônicos

A troca iônica pode ser definida como uma reação química reversível na qual íons ligados num sólido, o trocador de íons, são intercambiados por íons livres em solução do mesmo tipo e carga iônica. Esse processo acontece constantemente na natureza, tanto na matéria inorgânica como nas células vivas, e a modo geral pode ser descrito pela seguinte reação:



Os trocadores de íons são matrizes sólidas que conforme sua composição podem ser classificados em: trocadores inorgânicos ou orgânicos. Sua estrutura é constituída por uma rede provida de sítios ativos, também conhecidos como grupos funcionais, capaz de permitir a passagem de íons. Tais grupos em contato com soluções aquosas ionizam-se gerando na rede um excesso de carga elétrica superficial negativa ou positiva (Figura (2.1)). O tipo de trocador depende da natureza dos íons que ocupem esses sítios ativos. Quando o sítio é ocupado por cátions o trocador é denominado catiônico e no caso de ser ocupado por ânions recebe o nome de aniônico. Além dos anteriores, existem trocadores que possuem mais de um grupo funcional (polifuncionais) e trocadores que possuem sítios ativos ocupados por ânions e cátions (trocadores anfotéricos). Muitos desses trocadores, independentemente de sua natureza, possuem uma estrutura tridimensional irregular. Embora o comportamento difira entre eles, os trocadores iônicos possuem uma característica comum: todos apresentam um excesso de carga na estrutura que é balanceada por íons ligados à mesma [1, 30].

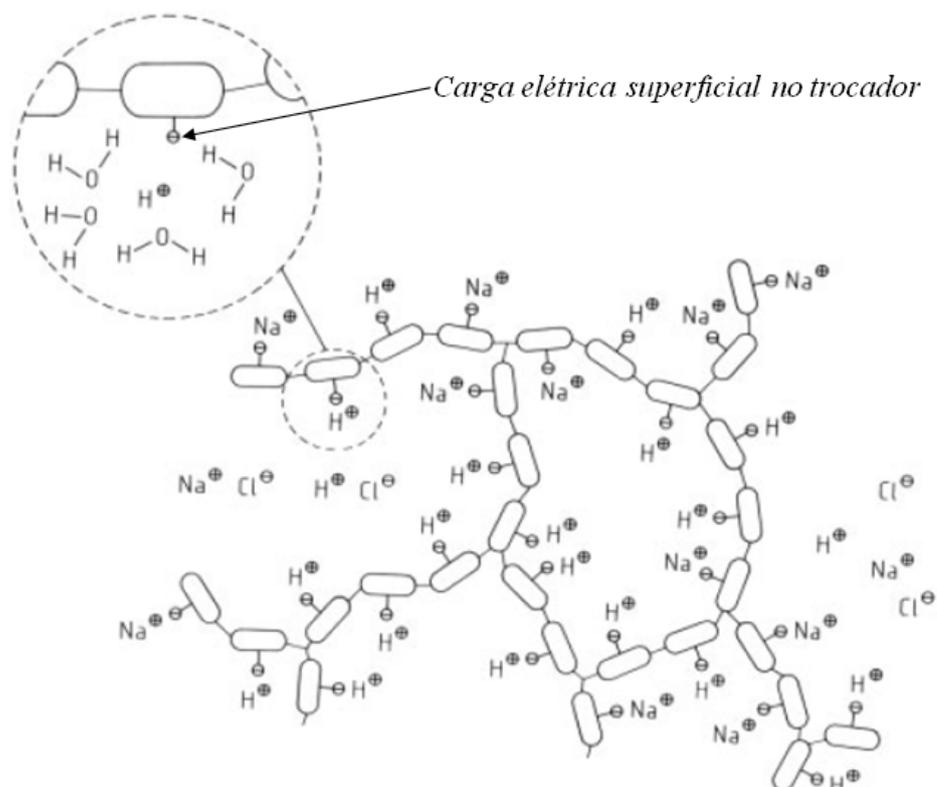


Figura 2.1: Esquema ilustrativo de um trocador catiônico orgânico que intercambia íons H^+ por Na^+ em uma solução aquosa. Fonte: referência [31].

Os trocadores inorgânicos (naturais ou sintéticos) tipicamente apresentam sais de silicatos na sua estrutura, geralmente formados por alumínio, ferro, magnésio ou cálcio. Este tipo de trocadores apresenta propriedades interessan-

tes, tais como resistência à decomposição na presença de radiações ionizantes ou a temperaturas elevadas, o que os torna atrativos para aplicações no tratamento dos resíduos nucleares [32, 33].

Os trocadores naturais inorgânicos, grupo mineral mais abundante por constituir mais do 75% da crosta terrestre, podem ser classificados em três categorias principais: zeólitos, óxidos e sais minerais argilosos (montmorillonita, illita, caulinita, glauconita, etc). Por sua vez, os trocadores inorgânicos sintéticos são basicamente imitações dos seus homólogos naturais e podem ser classificados nas seguintes categorias: zeólitos, óxidos hidratados, sais ácidos de metais polivalentes, e de outros compostos iônicos [34].

Outro tipo de trocadores iônicos naturais são os carvões. Eles contêm grupos carboxílicos ou outros grupos ácidos, mas em contrapartida apresentam pouca estabilidade química e mecânica. A maioria incha excessivamente e se descompõe facilmente em contato com álcalis. Por tanto necessitam ser estabilizados mediante tratamento com soluções de cobre, cromo ou sais de alumínio [1].

Os carvões são ativados através de métodos térmicos de ativação ou tratamento com gases de oxigênio e nitrogênio, ácido nítrico ou fosfórico, gerando trocadores quimicamente estáveis capazes, por exemplo, de extrair metais complexos de soluções em determinados ambientes químicos. Carvões ativados demonstraram ser eficazes na difícil sorção de íons como Cd, Cr, Zn e Cu [35], em águas de esgotos, e no tratamento de águas residuais da indústria metalúrgica. Nas Figuras 2.2(a) e (b) são apresentadas ilustrações das estruturas de dois tipos diferentes de trocadores iônicos minerais.

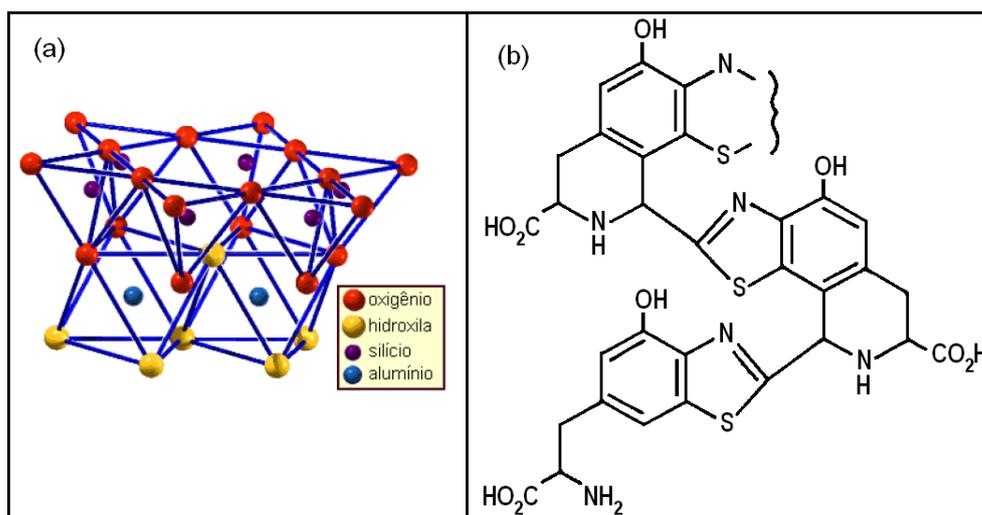


Figura 2.2: Estrutura de dois tipos de trocadores naturais: (a) Caulinita, (b) Carvão.

Embora exista uma fonte infinita de matéria-prima na forma de

polímeros¹ naturais, tais como a celulose, ácido algínico e quitina entre outros, praticamente todos os trocadores orgânicos utilizados em processos de troca iônica têm um polímero sintético como estrutura principal [36]. Uma causa provável para a falta de aplicações dos trocadores orgânicos naturais nestes processos é que estes são polímeros comumente biodegradáveis.

Os hidrogéis, as resinas sintéticas orgânicas e derivados destas com grupos inorgânicos, são os materiais de troca iônica mais utilizados por sua grande versatilidade e estabilidade química e mecânica, características que podem ser aproveitadas em aplicações específicas.

Géis são uma forma de matéria intermediária entre um sólido e um líquido. Os géis insolúveis consistem de longas cadeias de moléculas interligadas que conformam uma rede, por sua vez imersa em um meio líquido. Nos hidrogéis, as cadeias poliméricas entremeadas por uma solução aquosa, dispõem de grupos funcionais ácidos ou básicos cujos íons hidrofílicos podem ser trocados com íons provenientes da solução aquosa [37, 38]. Os hidrogéis podem ser sensíveis a diferentes fatores tais como temperatura, luz, campos elétricos e magnéticos, pH, e concentrações salinas [21, 24, 37–47]. Devido ao fato que podem ser produzidos sob diferentes formas e tamanhos, sua variação de volume como resposta a mudanças no pH de soluções aquosas têm sido aproveitada nos últimos anos, no desenvolvimento de diferentes tecnologias, tais como microválvulas para regular o fluxo de fluidos [39, 46], atuadores em músculos artificiais [47, 48], transportadores de drogas [49–51], sensores de salinidade e pH [52–55], filtragem e separação de compostos [45], sistemas Micro-Eletro-Mecânicos (MEMS) [40, 41] e Bio-MEMS [42] assim como em nanotecnologia [44].

Tanto os hidrogéis quanto as resinas de troca iônica são compostos orgânicos sintéticos macromoleculares². A diferença destas últimas com relação aos hidrogéis, é que as resinas de troca iônica são produzidas apenas sob a forma de pequenas esferas e em pó de grande resistência mecânica, sendo concebidas para serem utilizadas principalmente no processamento de uma grande variedade de líquidos.

Nas resinas, as reações de troca iônica são estequiométricas³ e reversíveis.

Por exemplo, no processo de extração com a resina RSO_3H , os íons hidrogênio do grupo funcional sulfônico ácido (SO_3H) são trocados com os

¹Composto químico de elevada massa molecular conformado por unidades repetitivas moleculares ao longo de suas cadeias.

²Associação de um grande número de moléculas orgânicas para conformar uma molécula de tamanho elevado.

³Nas reações estequiométricas os reagentes se combinam em proporções específicas necessárias para a formação dos produtos tal que o balanço de massa de cada espécie química é preservado em ambos lados da reação.

íons de níquel presentes na solução mediante a reação:

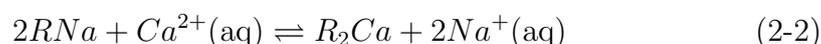


Onde R indica a parte orgânica da resina de unidade estrutural RSO_3H , e SO_3^- a porção fixa na resina do grupo funcional. Notamos que na reação (2-1) os íons de níquel após a troca iônica são retidos na fase sólida do trocador. Podemos observar que são necessários dois sítios ativos na resina para os íons bivalentes do níquel (Ni^{+2}). A troca com íons trivalentes férricos iria requerer três sítios ativos na resina e assim sucessivamente [1, 56].

Aplicações deste tipo de materiais têm sido encontradas em diferentes processos. Muitas reações químicas são catalisadas por resinas trocadoras de íons, por exemplo, na produção de aditivos de combustíveis para a gasolina sem chumbo. No caso das indústrias químicas e nucleares que vertem produtos tóxicos na água, é necessário o retiro de tais contaminantes antes do seu lançamento à rede de esgotos ou vias fluviais. Nessas indústrias, o saneamento da água é geralmente realizado em etapas contínuas de purificação, através do uso de colunas ou leitos empacados com resinas de troca iônica integrados nos processos de produção [1, 32].

Na obtenção de água potável para uso doméstico, o abrandamento⁴ e desmineralização da água são processos de redução da salinidade realizados por troca iônica [1–3]. Entre os compostos mais comumente removidos por resinas catiônicas encontramos sais de cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro, manganês, alumínio, níquel e cobre; enquanto que bicarbonato, carbonatos, sulfatos, cloretos, nitratos, cromatos, silicatos e silicatos ácidos são removidos por resinas aniônicas.

Na reação (2-2) descrevemos um processo típico de troca catiônica em sistemas de abrandamento de água:



Neste caso, uma solução aquosa com $CaCl_2$ (água dura) é tratada com um trocador iônico RNa que dispõe de íons sódio trocáveis. O trocador remove os íons Ca^{+2} da solução trocando-os por íons Na^+ e convertendo-se à forma R_2Ca [1].

Entre outras aplicações das resinas na indústria dos alimentos, salientamos seu uso na depuração do açúcar, assim como no isolamento de substâncias biologicamente ativas dos caldos de fermentação e extratos vegetais [2, 3].

⁴Redução de sais catiônicos de cálcio e magnésio determinantes da dureza da água.

A alta resistência química e mecânica deste tipo de polímeros tem inovado sua aplicação em diferentes áreas de pesquisa, sendo aproveitados no desenvolvimento de novas tecnologias e materiais.

Nas últimas décadas, resinas de troca iônica tem sido utilizadas a escala de laboratório como sensores químicos [57–59], e na área médica como transportadores de drogas e comprimidos desintegráveis [3, 6, 8–12], bem como adsorventes na desintoxicação do sangue e redução do colesterol [4–7], e como sensores de pH [13–16].

2.2 Resinas de troca iônica

Uma resina trocadora de íons é uma rede polimérica tridimensional insolúvel. Suas cadeias poliméricas estão ligadas entre si gerando uma rede ou retículo devido à formação de ligações cruzadas⁵ entre cadeias de hidrocarbonetos de alta massa molecular. Por tanto, pode-se considerar que uma partícula de resina é uma macromolécula reticulada formada por longas cadeias de átomos, cuja dissolução implica no rompimento das suas ligações cruzadas carbono-carbono (ver Figura (2.3)).

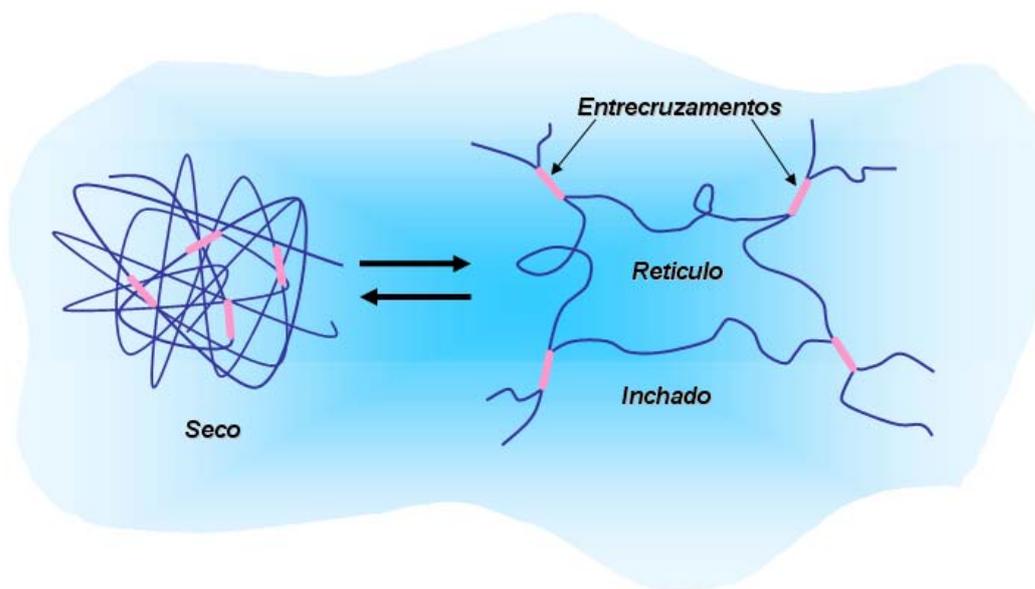


Figura 2.3: Estrutura esquemática de um polímero entrecruzado. Conformações em estado seco e inchado.

A matriz polimérica hidrofóbica possui grupos funcionais fixos eletricamente carregados em sua estrutura. Por sua vez a carga elétrica desses grupos fixos é neutralizada através da ligação química com íons de carga igual mas

⁵As ligações covalentes (por compartilhamento de elétrons) que unem duas cadeias principais de um polímero são denominados *ligações cruzadas* ou *entrecruzamentos*, e o polímero que as une recebe o nome de *entrecruzante*.

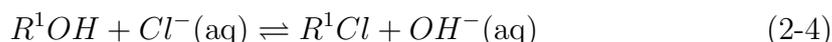
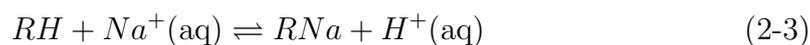
de sinal oposto (contra-íons) presentes na resina e solúveis em água, portanto disponíveis para troca iônica. Tal balanço de carga entre os grupos funcionais e os contra-íons garante a eletroneutralidade do polímero.

As resinas podem ser produzidas com diferentes tipos de grupos funcionais e contra-íons. Cada resina tem um número distinto de lugares para tais íons móveis que definem a quantidade máxima de íons intercambiáveis por massa de resina.

Dependendo do tipo de contra-íon que neutraliza a carga do grupo funcional, a resina pode ser denominada ácida ou básica. Nas resinas catiônicas ácidas os íons que neutralizam a carga dos seus grupos funcionais, e que são liberados no processo de troca iônica, são tipicamente prótons. Caso contrário das resinas aniônicas básicas, que geralmente possuem grupos oxidrila neutralizando a carga positiva do grupo funcional fixo na rede. Desta maneira as resinas são polieletrólitos⁶ capazes de atuar como ácidos ou bases fortes ou fracas dependendo da capacidade de ionização do grupo seu funcional.

Existem resinas com uma grande variedade de grupos funcionais, porém a maioria das resinas trocadoras catiônicas empregadas são as que contêm ligados à sua estrutura grupos funcionais sulfônicos fortemente ácidos ($-SO_3^-$) e grupos carboxílicos ($-COO^-$) fracamente ácidos. A força ácida ou básica de cada grupo funcional está relacionada à capacidade do mesmo para se dissociar em contato com uma solução. O grupo carboxílico é um ácido fraco devido a que libera parcialmente seus prótons em soluções aquosas, contrariamente ao grupo sulfônico que se dissocia completamente. Na Figura 2.4 apresentamos grupos funcionais típicos em resinas trocadoras de íons, tanto catiônicas como aniônicas.

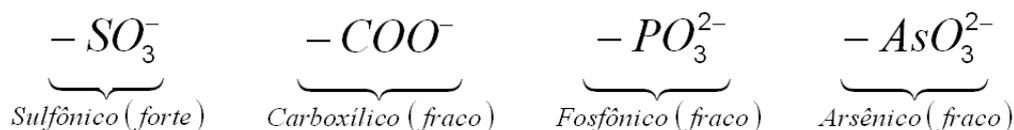
As equações (2-3) e (2-4) descrevem as reações químicas que acontecem em processos de troca, em uma solução aquosa de NaCl, envolvendo misturas de resinas de troca catiônica (reação (2-3)) e aniônica (reação (2-4)) possuindo como contra-íons prótons e oxidrila respectivamente. Embora seus contra-íons sejam íons solúveis em água, não podem ser liberados pela resina a não ser que sejam substituídos por um número equivalente de íons com a mesma carga [1, 60].



Quando uma resina é colocada em contacto com soluções aquosas, sua matriz

⁶Polieletrólitos são longas cadeias entrecruzadas de hidrocarbonetos com grupos ativos ionizáveis que se dissociam ao contato com um solvente.

Trocadores Catiônicos



Trocadores Aniônicos



Figura 2.4: Grupos funcionais típicos em resinas de troca catiônica e aniônica.

elástica adsorve fluido dando lugar ao processo de troca iônica, enquanto que os entrecruzamentos limitam o esticamento entre as cadeias restringindo o inchamento da rede polimérica. Os retículos formados pelas ligações cruzadas restringem o movimento das cadeias poliméricas, conferindo ao trocador de íons insolubilidade assim como estabilidade e resistência mecânica, propriedades que são fortemente dependentes dos materiais e condições experimentais empregados em sua preparação.

As resinas são obtidas através de processos de polimerização, os quais consistem na combinação de monômeros⁷ ou polímeros que sob condições experimentais específicas reagem quimicamente para formar polímeros mais complexos.

O processo de polimerização utilizado para a produção de resinas é chamado polimerização em suspensão ou por pérolas. A técnica consiste na adição dos reagentes sobre uma suspensão estabilizante (gelatina, polivinil álcool, metacrilato sódico, etc.), que sob agitação contínua, produz pequenas gotas do polímero permitindo a obtenção da resina em forma de esferas uniformes e regulares com diâmetros aproximados entre 0,3 e 1mm (Figura 2.5) [1, 60].

Na polimerização de resinas o grau de entrecruzamento⁸ é um fator que deve-se controlar pois o mesmo afeta a rigidez e por tanto a capacidade de inchamento das mesmas. O grau de entrecruzamento é um parâmetro determinante da capacidade de troca bem como das propriedades mecânicas de uma resina ao influenciar na quantidade total de grupos ionizáveis, bem como

⁷Composto químico de baixa massa molecular cujas moléculas são capazes de reagir entre si ou com outras para dar lugar a um polímero.

⁸Parâmetro estrutural que define a densidade de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas em um volume fixo de polímero.



Figura 2.5: Resinas em forma de pérolas. Resina catiônica (parte superior) e aniônica (parte inferior). Fonte: referência [61].

na mobilidade das cadeias poliméricas e dos íons através de seus retículos. Quanto mais reticulado seja o polímero, menor o número de grupos funcionais disponíveis para troca, assim como o número de contra-íons capazes de passar através dos poros estreitos do trocador. O grau de entrecruzamento percentual é determinado pela razão entre a massa do entrecruzante presente na resina e a massa do monômero antes da polimerização (PAA, no exemplo apresentado na Figura 2.6)[31, 62].

Um dos materiais mais empregados como entrecruzante é o divinilbenzeno (DVB), sendo possível encontrar na literatura resinas com conteúdo em peso de DVB de 0,25% a 25%. No processo de preparo de resinas catiônicas fracamente ácidas, entre as quais inclui-se a resina estudada neste trabalho, utilizam-se misturas dos polímeros de divinilbenzeno (DVB) e acrílico (PAA) ou metacrílico (PMA), que já possuem o grupo ácido funcional carboxílico na sua estrutura (ver Figura 2.6). Esse tipo de resinas são altamente seletivas a íons alcalino-térrosos tais como Berílio, Magnésio, Cálcio, Estrôncio, Bário e Radio, sendo de grande utilidade no tratamento de águas.

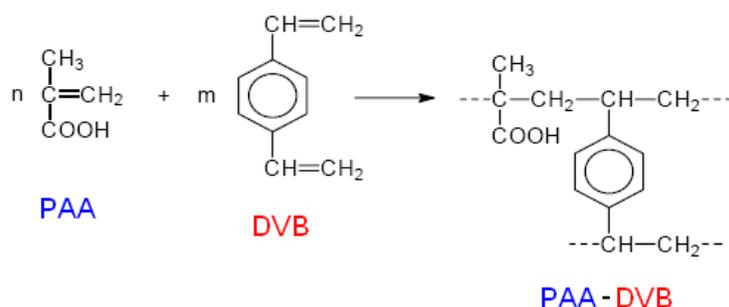


Figura 2.6: Representação esquemática do processo de polimerização do poli(ácido acrílico) (PAA) em presença do divinilbenzeno (DVB).

Segundo sua estrutura, as resinas podem ser classificadas em três tipos [31, 63]:

- Tipo gel: conhecidas como resinas microporosas de tamanho de poro pequeno. São polímeros relativamente homogêneos, e seus sítios ativos

estão distribuídos de maneira uniforme em toda a esfera (caso da resina aqui estudada). Sua estrutura porosa não está bem definida, e seus poros com diâmetros de até 1nm, resultam do processo de polimerização.

- Macroporosa: também conhecidas como macroreticulares. São resinas que contém poros artificiais em forma de canais com diâmetros de até 150nm projetados para evitar incrustações na estrutura da resina durante a sorção de grandes moléculas. O grau de entrecruzamento e a relação área-volume neste tipo de resina são maiores do que nas resinas tipo gel, devido a que em sua síntese é utilizado um solvente que se interpõe entre as cadeias poliméricas e uma vez eliminado gera grandes superfícies internas (poros).
- Isoporosas: Em contraste com as resinas tipo gel ou macroporosas, as resinas isoporosas caracterizam-se por um tamanho de poro uniforme, possuindo, além disso, uma distribuição homogênea das cadeias poliméricas, caracterizada por uma estrutura regular de microporos que permitem uma maior permeabilidade dos íons no interior da resina.

Existe no mercado uma ampla variedade de resinas. Na tabela 2.1 apresentamos as características de alguns tipos de resinas comerciais. Para o estudo aqui realizado empregamos a resina C104E fracamente ácida.

Tabela 2.1: Características de alguns tipos de resinas comerciais disponíveis no mercado.

Tipo	Matriz	Grupo funcional	Forma iônica	Nome	Marca
CFG	PS	$-\text{SO}_3^-$	H^+ e Na^+	Amberlite IR-120	Rohm and Haas Co.
CfG	PAA-DVB	$-\text{COO}^-$	H^+	C104E Amberlite IRC-50	Purolite Rohm and Haas Co.
AFM	PS-DVB	NR_3 NR_4^+	SO_4^- Cl^- OH^-	Lewatit S6368S A500 Amberlyst A26	Sybron Chemicals Inc. Purolite Rohm and Haas Co.
AfM	PS-DVB	NR_3	base livre	Marathon WBA	Dow Chemical Co.
AfG	PAA-PS	$-\text{COO}^-$	base livre	WBACR	ResinTech
BG	PS-DVB	SO_4^- e NR_4^+	H^+ e OH^-	Marathon MR-3	Dow Chemical Co.

Tipo: C = catiônica; A = aniônica; B = mixto; F = forte; f = fraca; M = macroporosa; G = gel

Matriz: PS = Poliestireno; PAA = Poli(ácido acrílico); DVB = Divinilbenzeno

2.2.1

Características de resinas catiônicas

Tal como comentado na seção anterior, existem resinas de troca catiônica com uma grande variedade de grupos iônicos fixos e força ácida. Neste trabalho, selecionamos uma resina carboxílica (grupo funcional COO^-) fracamente ácida.

Muitas das propriedades relevantes das resinas de troca são especificadas na folha de dados técnicos proporcionada pelos fornecedores comerciais. Entre as propriedades características de uma resina podemos mencionar propriedades físicas tais como tamanho de partícula, densidade específica e conteúdo de umidade, propriedades químicas tais como capacidade de troca iônica, composição da matriz polimérica, força ácida ou básica do trocador conforme seu grupo funcional, entre outras.

Existem porém duas propriedades intrínsecas da resina que são de grande importância: a *Capacidade de troca* e a *Seletividade iônica*.

A quantidade máxima de íons que uma resina pode intercambiar é conhecida como *Capacidade de troca*. Sua medida, expressada em miliequivalentes (mEq) de íons trocáveis por grama de polímero seco, é comumente referida como a capacidade de troca catiônica ou aniônica dependendo do tipo de íon trocado pela resina.

As unidades equivalentes (Eq) ou miliequivalentes (1 Eq= 1000 mEq), são muito utilizadas em química analítica e em ciências biológicas para expressar concentrações mássicas, e medem a capacidade que uma substância possui para se combinar com outras. Em uma reação ácido-base, os equivalentes do ácido (Eq), expressos pelo número de equivalentes, podem ser calculados como seu número de moles vezes o número de unidades reativas do ácido, nesse caso o número de prótons [64]. Resinas de troca catiônica com grupos funcionais na forma protonada são consideradas ácidos insolúveis e apresentam comportamentos similares a suas homólogos solúveis [1], sendo sua capacidade de troca associada ao número total de equivalentes de prótons ligados aos grupos funcionais fixos na matriz da resina.

A capacidade de troca depende do grau de entrecruzamento da resina e da natureza dos sítios ativos presentes na sua estrutura; por tanto é uma característica própria do trocador de íons, e independe das condições experimentais empregadas em sua determinação. Tendo em vista que o polímero aqui estudado é uma resina carboxílica capaz de trocar seus prótons por cátions presentes em soluções aquosas, na seqüência deste trabalho nos referiremos a esta propriedade como a *Capacidade de Troca Catiônica (CTC)*.

Considerando a seguinte reação de troca:



observamos que para cada próton liberado pelo trocador iônico uma quantidade equivalente de íon sódio o substitui na resina. A quantidade total de íons trocáveis, chamada então de capacidade de troca catiônica da resina, é cons-

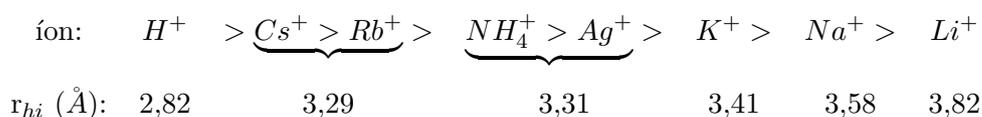
tante, podendo ser caracterizada como qualquer uma das quantidades abaixo mencionadas:

- O número total de equivalentes de Na^+ intercambiados.
- O número total de equivalentes de H^+ liberados.
- O número total de equivalentes de OH^- consumidos.

A *Seletividade* é outra propriedade importante dos trocadores de íons, e corresponde à afinidade que um trocador apresenta para formar ligação com um determinado íon.

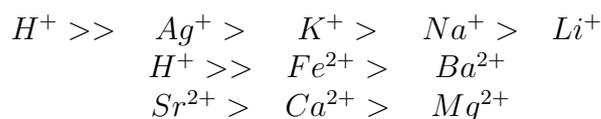
Uma vez que a condição de eletroneutralidade deve ser preservada, a troca iônica implica então numa redistribuição dos íons para garantir a neutralização das cargas de maneira que tanto a superfície da resina como o solvente onde esta encontra-se imersa mantenham-se eletricamente neutros. Na presença de dois ou mais contra-íons, nessa redistribuição iônica pode ocorrer uma concorrência entre os diferentes íons, sendo determinada a sorção de uma ou outra espécie pela afinidade iônica do trocador. Existem vários fatores que afetam esta preferência, mas em geral, o trocador de íons preferirá aqueles com os quais possa formar ligações mais fortes (pares iônicos ou complexos). Na literatura tem sido publicados dados de seletividade iônica de resinas por vários autores [1, 60, 65]. Embora existam algumas inconsistências quanto às regras gerais para a seletividade dos trocadores de íons, podemos concluir que estes tendem a preferir:

1. Íons com valências grandes. A difusão dos íons está sujeita à atração coulombiana pelos grupos ionizados fixos na resina. A força com que o contra-íon é atraído pelo grupo funcional é proporcional à sua carga iônica e conseqüentemente, contra-íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo grupo funcional.
2. Íons com menor raio iônico hidratado (r_{hi}). Os íons em uma solução aquosa são rodeados por moléculas de água (solvatação) aumentando seu tamanho. Quanto maior o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e menor a atração iônica. No caso de cátions monovalentes, a seletividade segue a seguinte seqüência [65, 66]:



3. Íons altamente polarizáveis. A polarização está associada à facilidade com a qual a densidade eletrônica de um íon pode ser distorcida pela presença de outro. De forma geral, quanto maior o tamanho do íon e sua massa molecular, maior é sua polarização devido à existência de um maior número de elétrons que estão mais afastados do núcleo.

No caso da resina Amberlite IRC-50, uma resina carboxílica similar àquela estudada neste trabalho (C104E), a seguinte seletividade iônica é apresentada na referência [66]:



2.2.2

Métodos de estudo

A seleção de uma resina trocadora de íons para uma determinada aplicação requer um estudo exaustivo de suas características físicas e químicas. Existe uma variedade de métodos e procedimentos que podem ser empregados para realizar estas determinações [3].

No estudo aqui apresentado, o fenômeno de inchamento da resina catiônica é atribuído à hidratação do polímero e às interações eletroquímicas decorrentes das reações de ionização, especificamente desprotonação, e sorção que acontecem no grupo funcional carboxila (*COOH*). A somatória de ambas reações constitui o processo de troca catiônica da resina que por sua vez é limitado pela capacidade de troca. Assim, um parâmetro relevante no estudo dos fenômenos responsáveis pelo inchamento da resina é sua capacidade de troca catiônica (*CTC*).

Um dos métodos empregados para a determinação da *CTC* de uma resina é a técnica de titulação potenciométrica ácido-base. Embora o procedimento de titulação pareça simples e rotineiro, vários fatores podem afetar a determinação da *CTC*, tais como: baixas velocidades de intercâmbio, inacessibilidade a todos os sítios de intercâmbio, intercâmbio desfavorável para determinados pares de íons, acidificação do meio pela presença de CO_2 , entre outros.

A titulação ácido-base é um método analítico que permite determinar a quantidade exata de uma espécie química em uma solução (titulado) mediante o registro do pH após a adição volumétrica de uma solução ácida ou básica de concentração conhecida (titulante). Entre os métodos de titulação comumente empregados podemos mencionar, a titulação direta, de retorno, indireta e a

titulação em batelada ou *batch*. Independentemente do método selecionado, o processo requer a pesagem de uma quantidade fixa de resina e sua posterior colocação em um recipiente preenchido de uma solução aquosa. A solução saturará a resina e servirá de solvente dos íons hidrofílicos ligados aos grupos funcionais da mesma, além de meio de propagação dos íons no processo de troca iônica.

Dos métodos de titulação, o de titulação direta é o mais simples, consistindo na medida do pH após a adição da solução titulante. Os resultados obtidos são expressos na curva de titulação, relacionando a quantidade em miliequivalentes de titulante adicionado com o pH.

A forma da curva de titulação fornece informações sobre o número de grupos funcionais ou ionizáveis na resina, a natureza química desses grupos e o ponto de equivalência. Este último corresponde ao ponto no qual todos os equivalentes ácidos do grupo funcional da resina disponíveis para troca catiônica reagiram quimicamente com a base titulante. O ponto de equivalência pode ser diretamente identificado na curva de titulação uma vez que corresponde ao ponto de inflexão nesta curva. A presença de mais de um ponto de inflexão indica a existência de mais de um íon substituível na matriz polimérica. Na figura 2.7 são apresentadas curvas de titulação para diferentes resinas de intercâmbio catiônico.

No caso de polímeros com grupos funcionais fortemente ácidos ou básicos, o método de titulação direta fornece valores confiáveis de *CTC* que podem ser lidos diretamente da curva de titulação. Isto ocorre porque a completa dissociação dos seus grupos funcionais resulta numa grande taxa de intercâmbio iônico, garantindo-se assim o estabelecimento do equilíbrio químico em cada ponto de medição [3]. Porém, para resinas com grupos fracamente ionizáveis, como é o caso da resina estudada neste trabalho, é recomendada a técnica de titulação em batelada ou *batch* [1, 67–70].

Esta técnica basicamente consiste em colocar em frascos separados, a mesma quantidade de resina seca em contato com um volume fixo de solução aquosa, que na seqüência do texto denominaremos *solução branco*, e incrementar em cada frasco a quantidade de titulante adicionada. Os frascos são agitados e reservados. Posteriormente, o pH é medido em cada frasco até registrar um valor constante em leituras sucessivas, o que é indicativo do estabelecimento do equilíbrio [60].

No caso de uma resina fracamente ácida, na titulação com uma base (neste caso com NaOH), os pH registrados contabilizam o efeito da neutralização dos seus grupos funcionais carboxila mediante a liberação dos prótons ligados a este grupo. O processo de desprotonação continuará até ter atingido

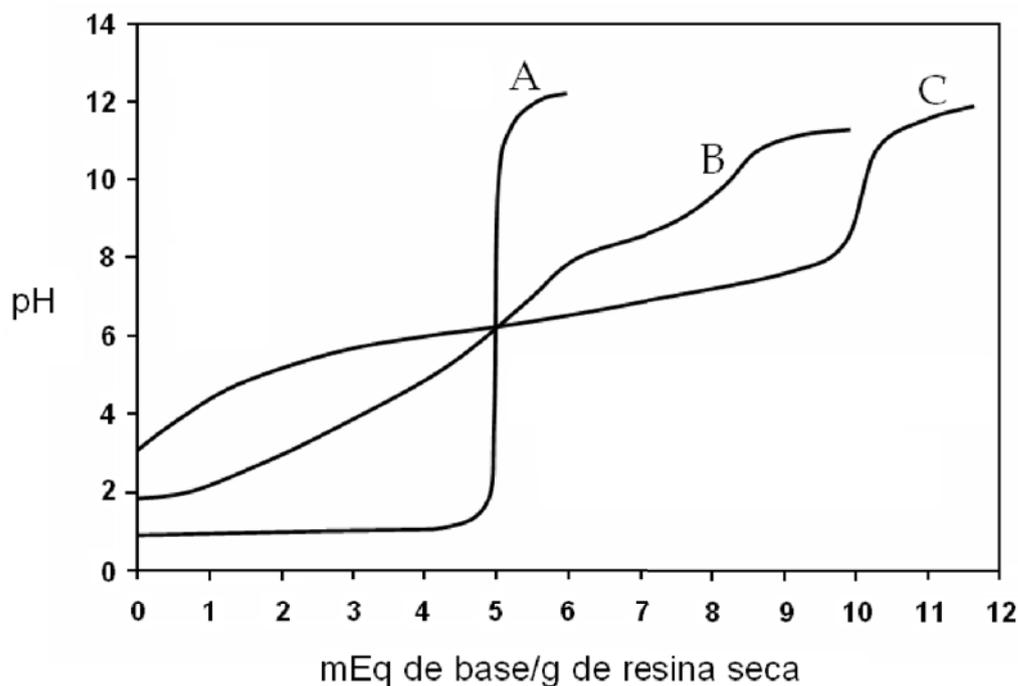


Figura 2.7: Curvas de titulação de três diferentes resinas de troca catiônica: A, Resina sulfônica fortemente ácida em 1M de KCl, grupo funcional SO_3H (Amberlite IR-120). B, Resina fosfônica em 1M de NaCl, grupo funcional PO_3H_2 . C, Resina carboxílica em 1M de KCl, grupo funcional COOH (Amberlite IRC-50).

sua capacidade de troca catiônica, no qual todos os prótons disponíveis para troca foram liberados. O número máximo de equivalentes de prótons liberados corresponde à capacidade máxima de troca catiônica da resina.

A resina fracamente ácida saturada por uma solução eletrolítica, pode ser considerada um reservatório de prótons que são liberados e neutralizados pela base adicionada durante o processo de titulação. Uma maneira de obter informações sobre o número de prótons liberados é a través da titulação da solução de saturação desprovida de tal reservatório de prótons. Sendo assim, para contabilizar a quantidade de prótons liberados pela resina, e por tanto sua *CTC*, é necessário que seja também realizada em separado a titulação da solução branco [68, 71].

Uma vez que a reação entre o NaOH e o grupo carboxila da resina ($-\text{COOH}$) é equimolar, podemos computar a quantidade de prótons liberados pela resina durante a titulação através da diferença entre a quantidade de base gasta nas titulações da resina e da solução branco (sem resina). Na figura 2.8, extraída da referência [68], ilustramos este cálculo através dos dados de titulação de uma resina carboxílica e da solução branco (NaNO_3) empregando-se como titulantes NaOH em NaNO_3 e HNO_3 . Como podemos observar na figura, a quantidade de prótons liberados (ΔX) é computada como descrito

acima, através da diferença entre as duas curvas.

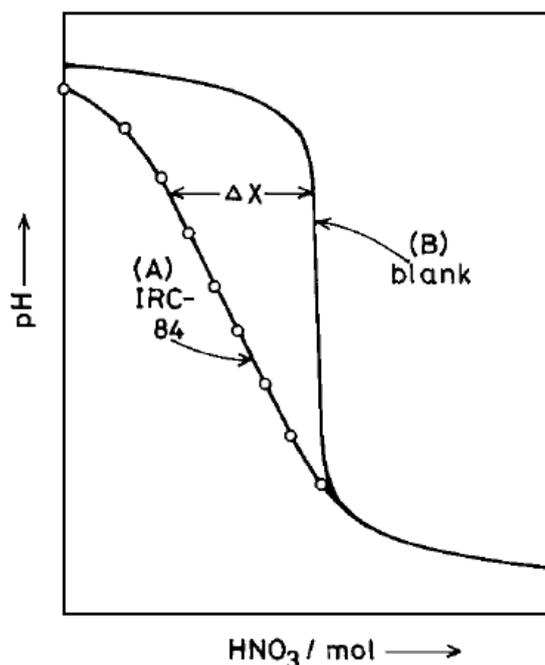


Figura 2.8: Curvas esquemáticas de titulação para as soluções NaOH-NaNO₃ (A) com e (B) sem resina de troca iônica (IRC-84) [68].

Na referencia [68] a curva esquemática de titulação foi expressa em função do pH e dos moles do ácido HNO₃ consumidos. Na figura podemos observar o efeito da troca iônica da resina carboxílica sobre os valores de pH da solução. Para atingir um mesmo valor de pH, a curva (A) requer menos HNO₃ do que a curva (B). Este efeito é devido à liberação de prótons por parte dos grupos carboxila como resultado da troca iônica com Na⁺ [68]. A CTC é quantificada como o valor máximo de íons H⁺ livres, na curva de prótons liberados em função do pH [69].

Devido às interações eletroquímicas decorrentes das reações de troca iônica, o inchamento da resina é alterado para cada valor de pH ao longo do progresso da titulação. O inchamento (I) pode ser definido como a massa de solvente contido no espaço poroso da resina (Δm) relativo à massa seca da resina (m_{RS}). Determinações experimentais do inchamento de partículas de resina são realizadas a partir da diferença entre suas massas nas formas hidratada e seca. Desta maneira o inchamento experimental é calculado através da expressão:

$$I = \frac{\Delta m}{m_{RS}} = \frac{m_{RH} - m_{RS}}{m_{RS}}$$

onde m_{RH} representa a massa da resina hidratada ou úmida. Na pesagem da resina úmida, vestígios de solvente aderidos à superfície das partículas

devem ser previamente retirados através de centrifugação. Já na obtenção do peso seco, para evitar alterações na estrutura da resina é recomendado que a secagem das partículas seja efetuada submetendo-as a vácuo [1, 72].

Os procedimentos descritos acima foram aplicados na determinação da quantidade de prótons liberados, no cálculo da *CTC* e na medida do inchamento da resina estudada. Maiores detalhes dessas determinações são apresentados no capítulo 3 que trata de Resultados Experimentais.

2.2.3

Teoria sobre o inchamento e mecanismo de troca

Alguns autores consideram que *sorção* seria o termo mais abrangente para envolver os fenômenos de troca iônica, pois este inclui tanto as reações superficiais (*adsorção*) quanto volumétricas (*absorção*) [73]. Essa afirmação é válida sempre que o mecanismo de reação considerado seja estequiométrico. Em geral, nas reações de sorção nenhuma espécie é substituída por outra, enquanto que nas reações de troca iônica cada íon removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica com a mesma carga [1].

A adsorção pode ser descrita como a acumulação de íons ou moléculas (absorvato) na interface sólido-líquido (superfície) devido a forças de atração de natureza química ou física. Já no mecanismo de absorção, o absorvato une-se ao volume do adsorvente e não à superfície do mesmo [60].

No fenômeno de adsorção o substrato, que neste trabalho é o grupo funcional ligado à superfície da resina, pode adsorver íons através da formação de ligações químicas (adsorção química ou quimisorção) ou através de interações de Van der Waals ⁹ (adsorção física ou fisisorção)[60]. Independentemente do tipo de ligação formada entre o grupo funcional da resina e os contra-íons presentes na solução, a neutralização dessa espécie carregada na superfície do polímero influenciará grandemente o fenômeno de inchamento.

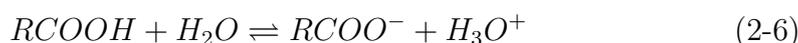
Entre os fatores que influenciam o inchamento em resinas podemos citar a seletividade do trocador de íons, o grau de entrecruzamento, a natureza do solvente (solventes polares tais como água são fortemente atraídos pelos grupos funcionais), a concentração dos íons presentes no solvente (força iônica), a mobilidade dos íons (hidratação), e o grau de ionização dos grupos funcionais entre outros [1, 30].

Dependendo da seletividade da resina, o grupo funcional carregado neutralizará sua carga através da ligação química ou física com os contra-íons presentes na solução aquosa, diminuindo portanto as interações eletrostáticas na superfície do sólido e sua carga superficial. Entretanto, o inchamento

⁹Interações intermoleculares fracas de longo alcance.

da resina devido à adsorção de fluido e aos fenômenos eletroquímicos que acontecem na superfície, é restringido pela força elástica exercida nas cadeias poliméricas que sustentam sua estrutura através dos entrecruzamentos.

O processo de ionização parcial e a conseqüente variação de volume de uma resina fracamente ácida começa no momento em que esta é colocada em contato com qualquer solução aquosa eletrolítica ou mesmo na água pura. Conforme [1] e [60], o processo de inchamento da resina é decorrente de dois fatores: a sua própria hidratação e a ionização dos seus grupos funcionais. A água penetra na resina esticando sua rede polimérica e hidratando parcialmente tanto os prótons quanto o grupo COO^- do grupo carboxila.



A diferença entre as concentrações dos íons dentro e fora da resina resulta na difusão iônica através da entrada de mais água no meio poroso devido ao incremento da pressão osmótica. A resina incha enquanto as ligações entre as cadeias poliméricas e os entrecruzamentos se esticam e dobram para acomodar as moléculas da água (ver Figura 2.9) [60].

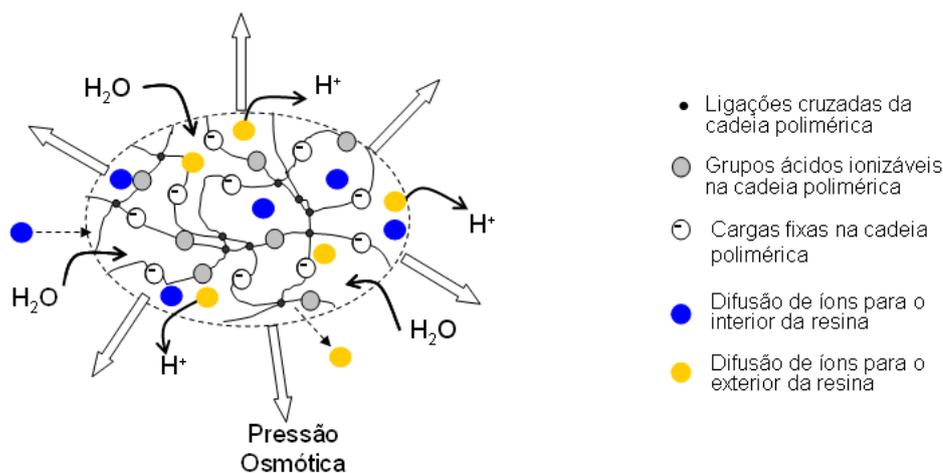


Figura 2.9: Processo de inchamento da resina de troca iônica.

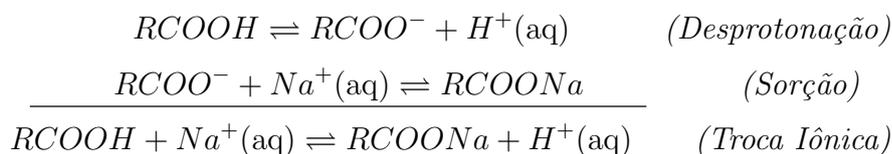
Na interface sólido-fluido, acontece a hidrólise do grupo ácido e a conseqüente geração de carga elétrica, dando lugar a interações eletrostáticas entre os sítios eletricamente carregados ($RCOO^-$) e os íons do fluido, assim como interações entre os mesmos grupos funcionais ionizados. Portanto a energia de interação na interface pode ser interpretada como uma função resultante da somatória de forças repulsivas e atrativas. Entre os principais tipos de forças envolvidas podemos mencionar:

- Químicas: forças que atuam sob distâncias muito curtas. As ligações

covalentes e iônicas podem ser formadas apenas pela intersecção das nuvens eletrônicas dos íons.

- Elétricas: forças que atuam em grandes distâncias.
- Outras forças: forças resultantes de campos magnéticos ou momentos dipolares onde não há transferência ou compartilhamento de elétrons. Entre elas podem-se mencionar: dipolo-dipolo; atração entre dipolos de moléculas covalentes polares (pontes de hidrogênio) ou entre dipolos instantâneos ou induzidos (forças de London), íon-íon; responsável pela formação de redes iônicas devido à atração entre dipolos de sinais contrários, forças de Van der Waals; atrações que apresentam unicamente as moléculas em estado gasoso, entre outras.

O processo de troca de uma resina carboxílica em contato com uma solução aquosa com íons Na^+ descrito a seguir pode ser resumido em 5 estágios [3, 33]:



1. O íon sódio, inicialmente presente na solução externa também denominada solução *bulk*,¹⁰ deve difundir-se através desta solução para alcançar a partícula de resina.
2. O íon sódio deve difundir-se através de um filme de solução estacionária, localizado ao redor da superfície sólida da resina. A espessura deste filme é da ordem de 10 a 100 μm (a agitação da solução é recomendada para ajudar no atingimento da interface e diminuir a espessura do filme hidratado que envolve a partícula).
3. Os prótons hidratados são liberados dos locais de troca na superfície da resina. Conseqüentemente, o sódio deve difundir-se através da partícula de resina em direção a um local ionizado.
4. Ocorre a troca química efetiva.
5. Os prótons liberados devem difundir-se a partir da superfície da resina em direção à solução externa através da camada estacionária.

Porém, para que seja satisfeito o princípio de eletroneutralidade os passos (2) e (5) devem acontecer simultaneamente e com a mesma velocidade; de

¹⁰Solução eletricamente neutra i.e., solução onde as concentrações de cátions e ânions são iguais.

maneira que para cada íon sódio que difunde-se através da camada estacionária em direção à interface da resina, um próton deve difundir-se no sentido contrário. Analogamente, a difusão destes dois íons dentro da resina deve acontecer com a mesma velocidade em direções contrárias. Assim, os cinco estágios do processo de troca descritos acima podem ser resumidos em três: difusão do íon pela camada estacionária, difusão dentro da partícula (grão) de resina e troca iônica [3].

2.3

Equilíbrio químico

Quando em uma reação química, após um tempo característico, os reagentes não são completamente convertidos a produtos (reação incompleta), estabelece-se um equilíbrio químico entre os mesmos (equação (2-7)). A flecha dupla para a direita e para a esquerda na equação da reação indica que as reações ocorrem nos dois sentidos, mas também que as concentrações de todas as espécies permanecem constantes.



O equilíbrio químico é dinâmico e reversível. Uma vez que o equilíbrio é atingido, as reações continuam ocorrendo nos dois sentidos mas com mesma velocidade. Todo equilíbrio químico pode ser expresso mediante a *Lei de Ação das Massas* [74, 75]. Esta lei proposta por Guldberg e Waage em 1864, estabelece que para cada reação química em equilíbrio, a razão das concentrações molares dos reagentes e dos produtos obedece uma relação, caracterizada pela constante de equilíbrio K , que por sua vez depende apenas da temperatura [76]. Para o equilíbrio químico estabelecido na reação (2-7), a constante de equilíbrio é dada pelo quociente das concentrações molares dos reagentes e produtos C_i ($i = AC, B, AB, C$) na forma:

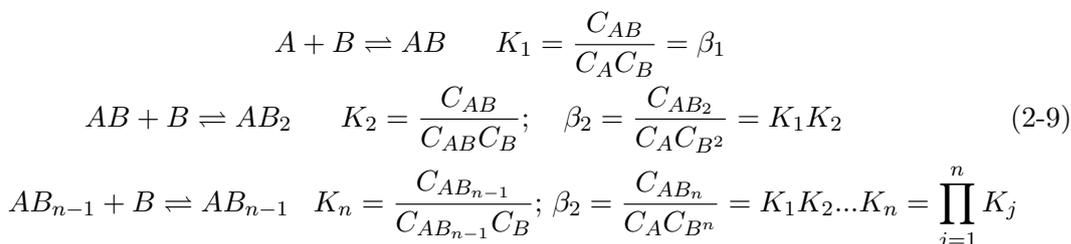
$$K = \frac{C_{AC}C_B}{C_{AB}C_C} \quad (2-8)$$

A equação (2-8) representa o caso mais simples, no qual os reagentes reagem com coeficientes estequiométricos¹¹ iguais à unidade. Porém, existe um grande número de reações complexas que envolvem equilíbrios progressivos em forma consecutiva, por exemplo, a dissociação de ácidos polipróticos ou de polieletrólitos, ou a formação de complexos metálicos do tipo AB_z .

Na reação reversível (2-9), por exemplo, o equilíbrio estabelecido pode ser ca-

¹¹Proporção molar entre reagentes e produtos presentes em uma reação química.

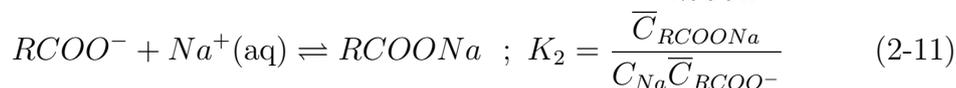
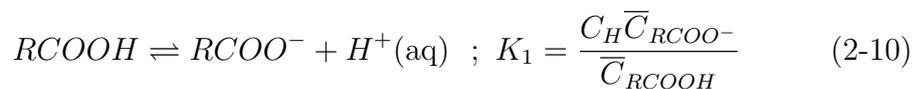
racterizado por dois tipos de constantes de equilíbrio: a constante de equilíbrios consecutivos K_j ($j = 1, 2, \dots, n$) e a constante de equilíbrio global β_j ($j = 1, 2, \dots, n$) [77, 78].



Como visto em (2-9), as duas constantes de equilíbrio estão relacionadas mas é recomendável por razões de simplicidade, em algumas reações optar-se por apenas uma delas [77].

Analogamente às reações descritas acima, as reações de intercâmbio de íons entre um material sólido de troca iônica e uma solução eletrolítica são reações tipicamente reversíveis. A troca é realizada entre os íons solúveis na resina e os íons presentes na solução *bulk*. No caso da resina carboxílica, o trocador ou fase sólida $RCOOH$ contém cátions trocáveis H^+ . Ao ser imersa em uma solução *bulk* contendo íons sódio dissolvidos, os cátions Na^+ difundem-se para o trocador ao passo que os prótons H^+ tomam seu lugar na fase aquosa. Após um intervalo de tempo, não serão mais observadas mudanças no pH, fato indicativo do estabelecimento do equilíbrio químico.

No caso da resina carboxílica aqui estudada consideraremos que as duas reações químicas acontecem na fase sólida ao mesmo tempo: desprotonação (2-10) e sorção (2-11), sendo assim, a distribuição de substâncias (espeiação) na fase aquosa e no sólido (resina) pode ser descrita através da Lei de Ação das Massas na forma [79].



Onde,

K_i : Constantes de equilíbrio de cada reação

\bar{C}_i : Concentração da espécie i na fase sólida (mol/l)

C_i : Concentração da espécie i na fase aquosa dentro da resina (mol/l)

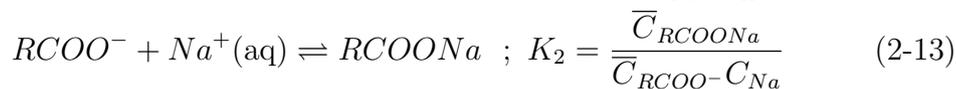
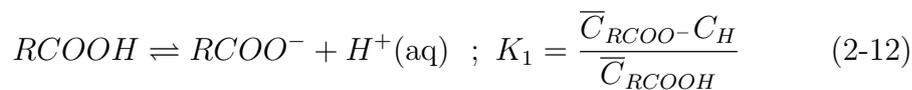
2.3.1

Descrição da carga elétrica

Como mencionado anteriormente, quando o trocador de íons é imerso em uma solução *bulk*, inicia-se em sua superfície um processo difusivo, onde os íons ligados à sua rede são liberados, gerando um excesso de carga negativo ou positivo em sua estrutura. A força ácida ou básica dos grupos funcionais influencia a magnitude desse excesso de carga. Grupos ácidos fracos como COO^- , por exemplo, são ionizados apenas em altos pH, enquanto que em soluções com baixos valores de pH, combinam-se com os íons H^+ formando $RCOOH$, deixando nestes casos de atuar como cargas fixas. Como o princípio da eletroneutralidade deve ser preservado, este excesso de carga elétrica é compensado por uma quantidade estequiometricamente equivalente de contra-íons livres na solução capazes de unir-se à estrutura da resina [1].

Entretanto, as interações eletrostáticas entre os contra-íons e o grupo iônico fixo da resina não envolvem necessariamente a formação de ligação química. O contra-íon pode simplesmente localizar-se em torno do grupo iônico fixo, neutralizando sua carga por atração meramente eletrostática [1].

Invocando as reações apresentadas na seção anterior que descrevem o equilíbrio químico do processo de troca catiônica, observamos na reação (2-12) que a carga elétrica na superfície da resina é produto das reações de desprotonação dos grupos funcionais ionizáveis ligados a sua superfície e convertidos à forma $RCOO^-$. Por sua vez, como podemos observar na equação (2-13), a concentração de tais grupos carregados é diminuída pelas reações de sorção dos íons sódio. Desta maneira, a carga superficial da resina torna-se dependente do grau de ionização (perda de prótons) e conseqüentemente do pH do meio [80], assim como da concentração dos íons sódio dissolvidos na solução dentro do polímero.



Sendo assim, definimos a densidade de carga elétrica superficial (C/m^2) da resina na forma:

$$\sigma = zeN_i \quad (2-14)$$

Onde $z = -1$ é a valência do grupo carregado, $e = 1,602 \times 10^{-19}C$ a carga

elementar, e $N_i = N_{RCOO^-}$ o número de sítios carregados por unidade de área [81]. Para expressar σ em termos do número de moles dos sítios carregados, fazemos uso da definição da constante de Faraday, $F = N_A e = 96485 C/mol$, e reescrevemos a equação (2-14) na forma:

$$\sigma = -\frac{F N_{RCOO^-}}{N_A} \quad (2-15)$$

onde $N_A = 6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$ é o número de Avogadro. Denotando $\gamma_i = N_i/N_A$ (mol/m^2) a densidade superficial da espécie i na resina, e expressando a equação (2-15) em termos da densidade superficial da espécie carregada temos:

$$\sigma = -F \gamma_{RCOO^-} \quad (2-16)$$

Por outro lado, a densidade máxima de sítios ativos, Γ_{max} em (mol/m^2), corresponde ao número total de sítios ativos na superfície sólida da resina, e pode ser descrita em função da capacidade de troca catiônica CTC , e da área superficial específica do sólido A_s (área superficial total por grama de resina em m^2/g) [73] como:

$$\Gamma_{max} = \frac{CTC}{A_s} \quad (2-17)$$

Conforme as reações de troca iônica na resina (2-12)-(2-13), esses sítios ativos podem encontrar-se em três formas diferentes: protonados ($RCOOH$), ionizados ($RCOO^-$), ou substituídos ($RCOONa$). Partindo da expressão para γ_i definimos Γ_{max} como o somatório das densidades superficiais de cada espécie na resina:

$$\Gamma_{max} = \gamma_{RCOOH} + \gamma_{RCOO^-} + \gamma_{RCOONa} \quad (2-18)$$

Previamente, através da aplicação da Lei de Ação das Massas, obtivemos a expressão das constantes de equilíbrio para as duas reações na resina em função das concentrações molares das espécies na superfície do sólido e na solução dentro da resina. Por conveniência, para o cálculo de σ , optamos por expressar as concentrações das espécies no sólido \bar{C}_i , em forma adimensional $\{C_i\}$:

$$\bar{C}_i = \{C_i\} = \frac{\gamma_i}{\Gamma_{max}} \quad (2-19)$$

Inserindo as concentrações superficiais de cada espécie conforme (2-19) nas

equações (2-12) e (2-13), as constantes de equilíbrio podem ser reescritas na forma:

$$K_1 = \frac{C_H \gamma_{RCOO^-}}{\gamma_{RCOOH}} \quad (2-20)$$

$$K_2 = \frac{\gamma_{RCOONa}}{C_{Na} \gamma_{RCOO^-}} \quad (2-21)$$

Logo, colocando em evidência as densidades superficiais γ_{RCOONa} e γ_{RCOOH} nas equações (2-20)-(2-21) e substituindo-as na equação (2-18), obtemos a expressão para a densidade superficial dos sítios ionizados γ_{RCOO^-} :

$$\gamma_{RCOO^-} = \frac{K_1 \Gamma_{max}}{K_1 + C_H + K_1 K_2 C_{Na}} \quad (2-22)$$

Finalmente, inserindo as igualdades (2-22) e (2-17) na equação (2-16), obtemos a expressão final para densidade de carga elétrica superficial na resina σ :

$$\sigma = -\frac{FCTC}{As} \left\{ \frac{K_1}{K_1 + C_H + K_1 K_2 C_{Na}} \right\} \quad (2-23)$$

É importante ressaltar que as concentrações dos íons sódio e dos prótons apresentadas na equação (2-23), correspondem às concentrações dessas espécies *dentro* da resina, especificamente na solução que preenche o espaço poroso da mesma. Como será detalhado no capítulo 4 que trata da Modelagem em Duas Escalas, estas concentrações podem ser descritas em função da concentração da solução *bulk* através do uso da distribuição de Boltzmann [82, 83].