



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de membranas de poli (éter imida) sulfonada
para a permeação de cátions**

Daniele do Espírito Santo Loreda da Silva

Rio de Janeiro / 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de membranas de poli (éter imida) sulfonada para permeação de
cátions**

Daniele do Espírito Santo Loredo da Silva

Dissertação submetida ao corpo docente do **Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química** do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de
Janeiro como requisito final para a obtenção do Diploma **de Mestre em Ciências em
Engenharia Química.**

BANCA EXAMINADORA

Dr. Márcio Luis Lyra Paredes/ DFQ/ IQ/ UERJ

Dr. Maria Eugênia Ribeiro de Sena/ DTPB/ IQ/ UERJ

Dr. Alberto Cláudio Habert/ PEQ/COPPE/ UFRJ

Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis./DOPI/ IQ/ UERJ

Dr. Fábio Merçon./ DTPB/ IQ/ UERJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro/2006

SILVA, DANIELE

Desenvolvimento de membranas de poli (éter imida) sulfonada para permeação de cátions [Rio de Janeiro] 2006

xii, 87 p., 29,7 cm (PPGEQ/IQ/UERJ, M..Sc., Engenharia Química, 2006)

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

1. Poli (éter imida), membrana catiônica, diálise, sulfonação.

I. PPGEQ/IQ/UERJ II. Título (série)

Esta dissertação foi apresentada nos seguintes eventos científicos:

- ✓ Este trabalho foi apresentado em dois temas de trabalho na 14^a Semana de Iniciação Científica na Universidade do estado do Rio de Janeiro. Os temas apresentados foram: **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS PARA O TRANSPORTE DE PRÓTONS e PERMEAÇÃO DE GÁS ATRAVÉS DE MEMBRANAS SULFONADAS.** (Outubro/ 2005)

- ✓ 5º Congresso Ibero-Americano em Ciência e Tecnologias de Membranas realizado na Universidade de Valência- Espanha. O trabalho apresentou o seguinte tema: **PERMEAÇÃO DE GASES ATRAVÉS DE MEMBRANAS SULFONADAS: AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E FÍSICO-QUÍMICA.** (Junho/ 2005)

- ✓ 1º Workshop de Transporte Facilitado em Membranas realizado na Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro – Campus Praia Vermelha. O trabalho apresentou o seguinte tema: **MEMBRANAS CATIONICAS EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO: PRÓTONS E METAIS.** (Julho/ 2006)

Dedicatória

Este trabalho é dedicado ao meu Deus que tem sido fiel em todos os momentos da minha vida e aos meus pais Samuel (in memoriam) e Diléa que contribuíram para a minha formação pessoal e intelectual.

Agradecimentos

- ✓ *Ao meu Soberano Deus, dono da minha vida, por ter me dado forças para chegar até aqui e vencer mais uma etapa: Senhor, eu te amo!*
- ✓ *Aos meus pais Samuel (in memoriam) que no início me incentivou a correr atrás dos meus objetivos e a minha mãe Diléa que além de me aconselhar, se sacrificou para que eu conseguisse fazer os dois anos de curso.*
- ✓ *Ao meu irmão Samuel Júnior e a minha cunhada Vanessa que me prestaram todo apoio para que eu não desistisse.*
- ✓ *Aos meus queridos orientadores Maria Eugênia e Márcio Paredes que se tornaram meus “amigos para a vida toda”, pois além de abraçarem o meu projeto, se fizeram presentes nas minhas dificuldades me dando todo apoio moral e encorajador para que eu chegasse até o final: Amo vocês!*
- ✓ *Aos amigos que participaram e participam do grupo de Membranas da UERJ: Bianca Pinto, Ricardo Motta, Luciana Ventura, Danielle Lopes, Vinícius Zambelli e Tayene Martins. Muito obrigada pela contribuição de vocês.*
- ✓ *Ao Professor Alberto Cláudio Habert e todo grupo do projeto Pronex por ter-nos dado apoio financeiro para que a Tese a chegasse a sua conclusão.*
- ✓ *A Professora Maria Izabel da Faculdade de Engenharia Química da PUC-RJ por ter-nos cedido a realização das análises no equipamento de Fluorescência de Raio-X.*
- ✓ *Ao Professor Luís Cláudio Santa Maria pelo suporte preliminar para a obtenção do agente sulfonante sulfato de acetila.*
- ✓ *Aos amigos, da primeira turma de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UERJ, que participaram comigo da construção deste projeto.*

- ✓ *Aos professores do curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UERJ que puderam contribuir para a minha formação intelectual.*

- ✓ *A todos que de forma direta ou indireta puderam fazer parte desta conquista em minha vida. Que Deus abençoe a todos vocês!!!*

Epígrafe

*”O que segue a justiça e a bondade achará a vida, a justiça e a honra.”
(Provérbios de Salomão 21.21)*

Desenvolvimento de membranas de poli (éter imida) sulfonada para permeação de prótons

Resumo:

A crescente busca por materiais alternativos que visem à substituição ou complementação de processos industriais convencionais tem levado ao desenvolvimento de materiais como membranas poliméricas. Sua vasta aplicabilidade vai de processos de separação de gases a tratamentos eletrolíticos (diálise, eletrodiálise, eletrólise, osmose inversa e célula combustível). Membranas poliméricas quando funcionalizadas com grupos sulfônicos, $-SO_3H$, apresentam características hidrofílicas permitindo assim que em um processo de separação de eletrólitos o transporte de cátions seja facilitado. Membranas comerciais com grupos perfluorosulfônico, i.e. Nafion[®], apresentam bons resultados de permeabilidade a metanol, boas propriedades mecânicas, alta estabilidade hidrolítica e alta condutividade (10^{-1} S/cm em meio aquoso). Porém desvantagens como baixa estabilidade térmica e alto custo têm limitado a sua utilização. Polímeros de engenharia como as poli(imidas) têm sido investigados como possíveis materiais substituintes dos polímeros comerciais por apresentarem resistência térmica, química e mecânica. A presença de anéis aromáticos em sua cadeia principal dificulta a rotação das ligações e permite a reação de sulfonação.

Neste trabalho foi desenvolvida a poli(éter imida) sulfonada, SPEI, a partir da obtenção do agente de sulfonação, sulfato de acetila, em diferentes condições reacionais. O polímero sulfonado foi caracterizado através da capacidade de troca iônica (IEC), viscosidade intrínseca, espectroscopia de infravermelho e análise térmica (Tg e TGA), a fim de avaliar a inserção do grupo sulfônico na matriz polimérica. A membrana da SPEI, obtida pela técnica de evaporação do solvente, foi utilizada como membrana de troca catiônica no processo de transporte de prótons. Soluções de HCl e NaCl, em proporções equimolares foram utilizadas para avaliar o desempenho da SPEI e da Nafion[®]. Um modelo termodinâmico e cinético para o transporte de prótons foi desenvolvido, para serem obtidos os coeficientes de difusão dos eletrólitos envolvidos no transporte.

Development of sulfonated poly(ether imide) membranes for proton permeation

Abstract:

The increasing interest for alternative materials aiming the substitution or complementation of conventional industrial processes has led to the development of materials as polymeric membranes. Its vast applicability goes from gases separation processes to electrolytic treatments (dialysis, electrodialysis, electrolysis, reverse osmosis and fuel cell). Polymeric membranes when functionalized with sulfonic groups, -SO₃H, present hydrophilic characteristics allowing a facilitated cation transport in electrolyte separation processes. Commercial membranes with perfluorosulfonic groups, i.e. Nafion[®], present good permeability results to methanol, good mechanical properties, high hydrolytic stability and high conductivity (10⁻¹ S/cm in aqueous solution). However, disadvantages such as low thermal stability and high cost have limited its use. Engineering polymers such as polyimides have been investigated as possible substitute materials for commercial polymers since they present thermal, chemical, and mechanical resistance. The aromatic ring present in its main chain makes difficult the rotation of the bonds and allows the sulfonation reaction.

In this work it was developed sulfonated poly(ether imide), SPEI, from the obtainment of the sulfonation agent, acetyl sulfate, in different reaction conditions. The sulfonated polymer was characterized through ionic exchange capacity (IEC), intrinsic viscosity, infrared ray spectroscopy, and thermal analysis (T_g and TGA), in order to evaluate the insertion of the sulfonic group in the polymeric matrix. The SPEI membrane, obtained from the technique of solvent evaporation, was used as cationic exchange membrane in a proton transportation process. Solutions of HCl and NaCl, in equimolar ratio had been used to evaluate the performance of SPEI and Nafion[®]. A thermodynamic and kinetic model for the transport of protons was developed, in order to be obtained the diffusion coefficients of the electrolytes involved in the transport.

SUMARIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 - Funcionalização de Polímeros através da técnica de sulfonação	7
2.1.1 – Sulfonação de Polímeros	8
2.1.1.1 – Obtenção de Membranas de Troca Iônica	10
2.2 - Processos de Separação por Membranas	14
2.2.1 - Diálise	14
2.2.1.1 - Fundamentos	14
2.2.1.2 - Diálise Difusional	16
2.2.1.3 - Diálise de Donnan	18
2.2.2 - Eletrodiálise	20
2.2.3 - Célula Combustível	21
2.3 - Modelagem do Transporte de Eletrólitos em Membranas Sulfonadas no Processo de Diálise	25
2.3.1 – Termodinâmica de Sistemas Eletrolíticos	26
2.3.1.1 - Critério de Equilíbrio Termodinâmico	26
2.3.1.2 – Potencial Químico e Coeficiente de Atividade de Espécies Iônicas	29
2.3.1.3 – Equilíbrio de Donnan	30
2.3.1.4 – Modelos de Debye-Hückel, Bromley e Debye-Hückel Estendido	31
2.3.2 – Transferência de Massa em Sistemas Eletrolíticos	32
2.3.2.1 - Gradiente de Potencial Elétrico	33
2.3.2.2 - Eletro-neutralidade	34
2.3.2.3 - Integração Numérica	35
2.3.2.4 - Tamanho do intervalo	36
2.3.2.5 - Cálculo do Volume como Função da Concentração	36

Capítulo 3 – METODOLOGIA	37
3.1. Reação de Sulfonação	37
3.2. Testes de Caracterização	37
3.2.1 – Capacidade de Troca Iônica (IEC)	39
3.2.2 – Viscosidade Intrínseca [η]	39
3.2.3 – Termoestabilidade (Tg e TGA)	40
3.2.4 – Análise de Infravermelho (FTIR)	41
3.2.5 – Sorção em Água (%H ₂ O)	41
3.2.6 – Análise Elementar (EA)	41
3.3 – Preparação da Membrana	42
3.4 – Aplicação das membranas no Processo de Diálise	42
3.5 – Aplicação no processo de Permeação de Gases	42
	44
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 – Reação de Sulfonação e Testes de Caracterização	46
4.2 – Diálise das Soluções de NaCl/ HCl	60
4.2.1 – Resultados Preliminares de Diálise da SPEI	61
4.2.2 – Modelagem do Transporte de Prótons	65
Capítulo 5 - CONCLUSÃO	72
Capítulo 6 – SUGESTÕES	75
Capítulo 7 – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	76
Capítulo 8 - APÊNDICE A	81

Capítulo 1 - Introdução

1 – Introdução

Os processos de separação por membranas (PSM) têm assumido um papel muito importante nos dias atuais visto a diversidade de aplicações. Como por exemplo, uso em indústrias petroquímicas, indústrias de alimentos e farmacêuticas, em biotecnologia, e numa variedade de aplicações no meio ambiente, incluindo o tratamento de ar contaminado e efluentes aquosos. Esses processos, em geral apresentam vantagens quando comparados a processos de separação convencionais, como economia de energia, seletividade de íons e/ou gases, simplicidade de operação, separação de termolábeis. Além de poderem substituir ou ser associados a alguns daqueles processos (i.e., destilação, absorção, troca iônica, extração por solvente) e, também podem apresentar menores gastos energéticos e menores volumes de resíduos nocivos ao meio ambiente.

Os processos convencionais de separação de misturas apresentam algumas desvantagens: gastos energéticos elevados, dificuldade no controle dos parâmetros de processo, geração de resíduos nocivos ao meio ambiente, dificuldade no tratamento dos resíduos gerados etc. Esses processos de separação podem apresentar diferentes aplicações industriais, dependendo exclusivamente das características físico-químicas, mecânicas, como também da morfologia da membrana. Os principais processos de separação por membranas estão apresentados na Tabela 1.

O mercado mundial de membranas, incluindo módulos e equipamentos de suporte, pode ser dividido em cinco grandes regiões: América do Norte, Europa, Japão, China e o resto do mundo. Os EUA, Europa e Japão juntamente são responsáveis por 75% do consumo mundial, por 97% da produção de membranas e por 85% da produção mundial de equipamentos. No Brasil, a tecnologia de separação por membranas tem começado a se difundir, ainda que em um ritmo menos acentuado que em alguns países desenvolvidos.

De forma simplificada, uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva que permite o transporte de uma ou várias espécies químicas entre duas fases [HABERT et al, 2000]. A sua utilização em processos de separação visa o fracionamento dos componentes de uma mistura em função da taxa de permeação. Em geral, a membrana é uma película fina feita de uma variedade de materiais, variando de sólidos inorgânicos a tipos de polímeros diferentes. Vários parâmetros podem influenciar na permeação das espécies de interesse.

Como exemplo disso temos o tipo de polímero que constitui a membrana, a morfologia da

membrana, a concentração da solução a ser permeada, a afinidade química do polímero pelas espécies, a espessura da membrana etc. Para tal, os materiais poliméricos são estudados e classificados a fim de posteriormente, serem utilizados em diferentes aplicações.

Podem ocorrer diferentes tipos de transporte ao longo da membrana. Em membranas densas ocorre o transporte difusivo que está relacionado com a solubilidade da substância no polímero, e o transporte facilitado que está relacionado com a presença de elementos na superfície ou estrutura da membrana que irão viabilizar ou impedir a passagem de um componente ao longo da membrana. Em membranas porosas ocorre o fenômeno difusivo e convectivo, neste último ocorre o transporte das moléculas pelos diferentes poros da membrana (Figura 1).

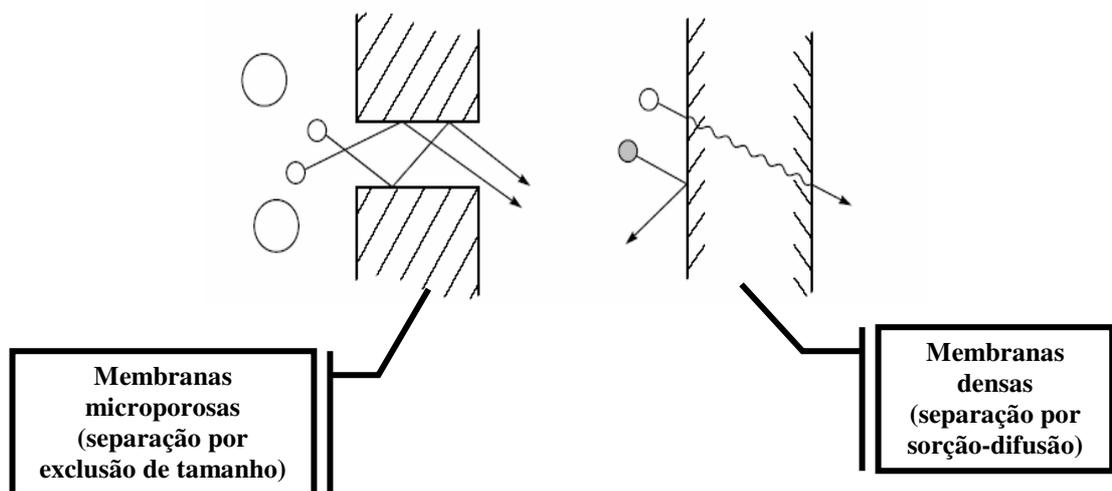


Figura 1 – Mecanismo do transporte de espécies em membranas porosa e densa. [BAKER, 2004]

Dentro desse contexto tem-se buscado o desenvolvimento de materiais que tenham um potencial de separação e que possam, com isso, minimizar danos ambientais e ainda reduzir gastos inerentes aos processos industriais, como gastos energéticos de operação. As membranas de troca iônicas têm sido alvo de grandes pesquisas, devido a sua vasta aplicabilidade em processos industriais desde a hemodiálise à aplicação em célula a combustível.

Tabela 1 - Processos de Separação por Membranas Comerciais

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MATERIAL RETIDO	MATERIAL QUE PERMEIA	APLICAÇÕES
MICROFILTRAÇÃO	Gradiente de pressão (0,5 a 2 atm)	Material em suspensão, bactérias, massa molar > 500.000 g/mol (0,01 µm)	Água e sólidos dissolvidos	- Esterilização Bacteriana - Clarificação de Vinhos e Cervejas - Concentração de Células
ULTRAFILTRAÇÃO	Gradiente de pressão (1 a 7 atm)	Colóides, macromoléculas, massa molar > 5000 g/mol	Água (Solventes), Sais solúveis de baixa massa molar	- Fracionamento e concentração de Proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
NANOFILTRAÇÃO	Gradiente de pressão (5 a 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500 < massa molar < 2000 g/mol	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	- Purificação de Enzimas - Bioreatores a membranas
OSMOSE INVERSA	Gradiente de pressão (15 a 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (Solvente)	- Dessalinização de águas - Concentração de suco de frutas - Desmineralização de águas
DIÁLISE	Gradiente de concentração	Moléculas de massa molar > 5000 g/mol	Íons e orgânicos de baixa massa molar	- Hemodiálise - Rim Artificial - Recuperação de NaOH
ELETRODIÁLISE	Gradiente de potencial elétrico	Macromoléculas e Compostos não iônicos	Íons	- Concentração de soluções salinas - Purificação de águas - Recuperação de hidrogênio
PERMEAÇÃO DE GASES	Gradiente de pressão ou concentração	Gás menos permeável	Gás mais permeável	- Separação CO ₂ /CH ₄ - Fracionamento do Ar - Separação parafina / olefina
PERVAPORAÇÃO	Pressão de vapor Gradiente de concentração	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	- Desidratação de álcoois - Eliminação de VOC da água

Fonte: HABERT et al, 2000

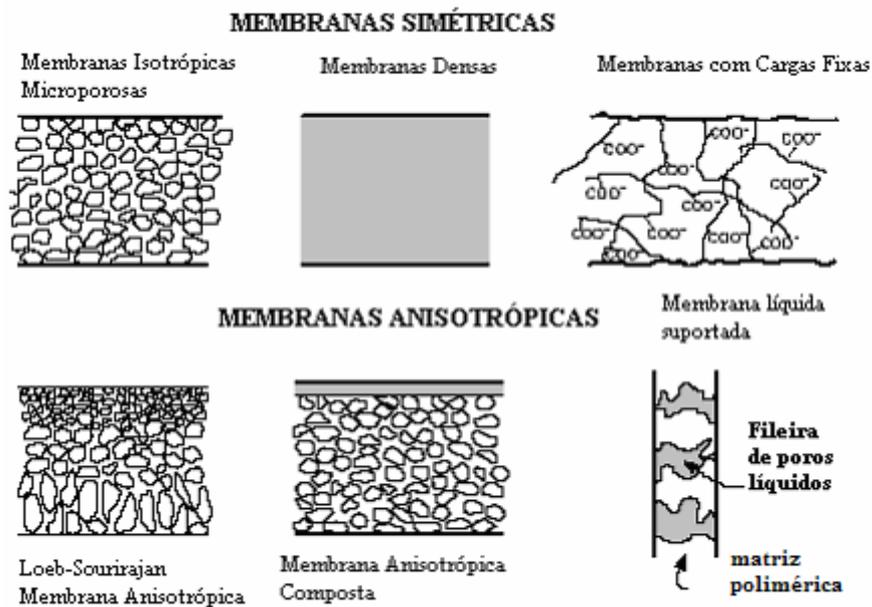


Figura 2 – Morfologia das Membranas Poliméricas [BAKER, 2004].

A Figura 2 apresenta diferentes morfologias de membranas poliméricas. Estas podem ser divididas em simétricas (densas, isotrópica microporosa e de carga fixa, como p. ex., membrana de troca iônica) e assimétricas (anisotrópica, anisotrópica composta e líquida suportada). As membranas de troca iônica podem ser subdivididas em membranas catiônicas, que apresentam grupos fixos negativos e membranas aniônicas, que apresentam grupos fixos positivos na matriz polimérica. Esse tipo de membrana é utilizado no transporte de soluções eletrolíticas onde o gradiente de potencial elétrico é utilizado como força eletromotriz [KROL, 1997].

O mercado de membranas de troca iônica está em expansão e o valor comercial desse material é bastante elevado. A Nafion[®], por exemplo, é uma membrana de troca iônica muito utilizada nos processos de dessalinização, remoção de metais pesados e célula a combustível. A base de sua estrutura química contém grupos perfluorosulfônicos (Figura 3).

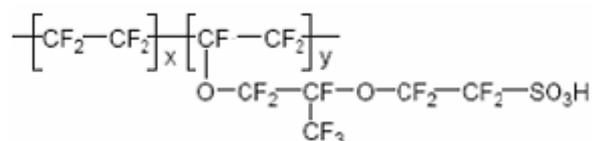


Figura 3 - Estrutura química da Nafion[®]

O grupo sulfônico confere hidrofiliçidade ao polímero, aumentando a permeação de prótons, gases polares e condutividade elétrica. Apesar dessas excelentes características, esse material apresenta desvantagens em algumas aplicações, pois possui baixa condutividade a altas temperaturas (acima de 100°C) e baixa umidade relativa que limita a sua aplicação industrial, além de possuir alto custo [XINHUI YE et al, 2006].

A busca por materiais alternativos que possuam propriedades como alta resistência térmica e mecânica e que possuam um menor custo, tem levado ao desenvolvimento de novas membranas de troca iônica para aplicação em processos eletrolíticos. As poliimidas são polímeros que possuem propriedades interessantes, como boa estabilidade química, térmica e mecânica, devido à presença de anéis aromáticos em sua cadeia principal, que causam rigidez na cadeia dificultando a rotação das ligações. Devido a essas características, diversas classes desse polímero têm sido alvo para o desenvolvimento de membranas de troca iônica.

A poli (éter imida), PEI, pertence à família das poliimidas e possui características peculiares à sua classe (Figura 4).

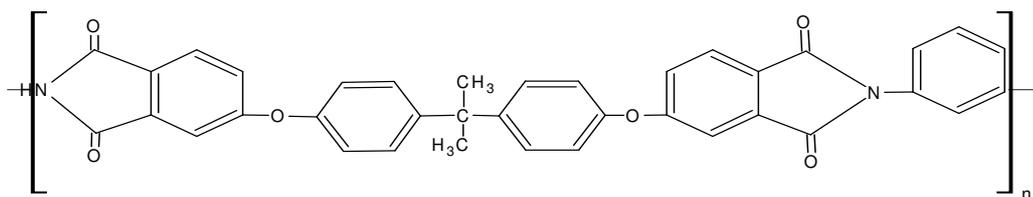


Figura 4 - Estrutura química da Poli(éter imida)

Para que um polímero seja trocador de íons é necessário que em sua matriz polimérica existam grupos funcionais que possibilitem o transporte de íons. Dependendo da aplicação desejada estes grupos podem ser transportadores de prótons como, por exemplo, o grupo sulfônico, -SO₃H. A reação de sulfonação é um método bastante utilizado para a obtenção de resinas de troca iônica e também têm sido a algum tempo investigada para a obtenção de membranas catiônicas, como anteriormente foi falado podem ser usadas em processos eletrolíticos e em célula à combustível [BAKER, 2004]. Este tipo de reação é condicionado pelo tipo de agente de sulfonação utilizado e as condições reacionais utilizadas. A estrutura da matriz polimérica também influenciará no rendimento da reação, pois em uma reação de sulfonação o grupo sulfônico é preferencialmente inserido em anéis benzênicos que em cadeias alifáticas.

Sendo assim, o propósito deste trabalho é desenvolver membranas de poli(éter imida) sulfonadas, SPEI, para que sejam utilizadas no transporte de soluções eletrolíticas. Este trabalho terá como principal objetivo a modificação química da poli(éter imida) através da reação de sulfonação, a caracterização do polímero sulfonado, a preparação das membranas e a aplicação destas em processos de diálise, visando à utilização em processos eletrolíticos. O transporte de prótons será estudado a partir de dados experimentais de diálise e de um modelo de transporte de massa e termodinâmica dos eletrólitos envolvidos.

Este trabalho está dividido em 8 capítulos. Neste capítulo foi feita uma síntese geral de toda a dissertação envolvendo aspectos gerais dos processos de separação por membranas até o objetivo da dissertação. O capítulo 2 apresentará de forma simplificada a funcionalização de polímeros através da técnica de sulfonação, apresentará as aplicações dos processos de separação com membranas troca-iônica e também os fenômenos de transporte em membranas de troca-iônica em soluções eletrolíticas. Neste capítulo será discutida a termodinâmica e a transferência de massa em sistemas eletrolíticos sem a imposição de um campo elétrico.

A metodologia experimental empregada será apresentada no capítulo 3 e os resultados experimentais serão apresentados e discutidos no capítulo 4. A conclusão do trabalho bem como sugestões estão presentes nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Funcionalização de Polímeros através da técnica de sulfonação

A funcionalização de materiais poliméricos tem sido muito investigada visando à obtenção de novos materiais com propriedades desejadas. Em geral, as técnicas de polimerização convencionais só possibilitam a funcionalização do produto final se os monômeros utilizados possuírem a funcionalidade desejada. Neste caso, o volume, a polaridade e a flexibilidade do grupo funcional serão características importantes, mas poderão alterar a cinética da reação, e produzir polímeros com baixa massa molar. Desta forma, o desenvolvimento de polímeros funcionalizados com propriedades especiais depende do controle das condições reacionais, normalmente encontradas para a modificação de moléculas pequenas.

Existem várias formas de se obter polímeros funcionalizados. A Figura 5 mostra esquematicamente algumas destas maneiras. Como já mencionado, a partir de monômeros funcionalizados, da modificação de polímero ou copolímero já existente, ou através da mistura física de polímeros, em diferentes proporções. A modificação química de polímeros pode levar a mudanças na cadeia principal, através da inserção de grupos funcionais na superfície ou no seio (bulk) da matriz.

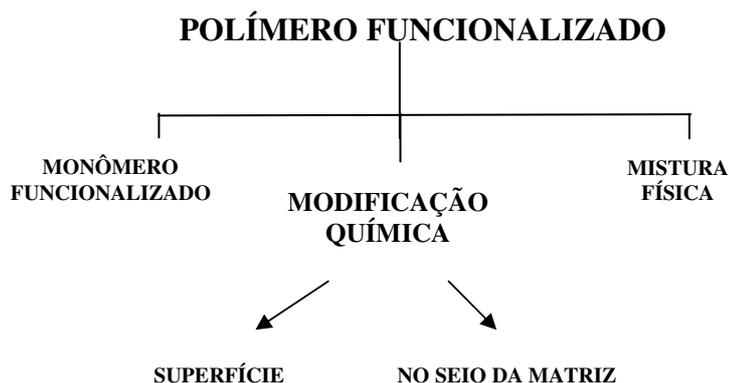


Figura 5: Polímeros funcionalizados e suas diferentes formas de obtenção.

A modificação na superfície do polímero apresentará propriedades diferentes das encontradas no seio da matriz polimérica. O grupo funcional fixo se apresentará de forma mais homogênea ao longo da superfície que poderá modificar as características de sorção;

enquanto que a modificação no seio da matriz ocorrerá de forma aleatória, e que será função das condições de síntese. Neste caso, as propriedades finais do polímero modificado apresentam variações em função desta distribuição aleatória [GUIMARÃES, 2006].

A reação de substituição eletrofílica de moléculas orgânicas, tal como a sulfonação e nitração são uns dos métodos utilizados para a funcionalização de polímeros e produção de membranas de troca iônica. A inserção de grupos sulfônicos tem tido especial atenção no desenvolvimento de membranas para o tratamento de águas e seu reuso, assim como no processo de separação de gases [HANDLÍØOVÁ *et al*, 1999; PIROUX *et al*, 2002]. Membranas funcionalizadas, com grupos sulfônicos fixos, têm sido aplicadas em diversos processos, dentre eles remoção de metais pesados de efluentes industriais [NAGARALE, 2006], dessalinização de águas, processo de diálise [HAMIL, 1982], pilhas a combustível [BAKER, 2004] e outros.

2.1.1 – Sulfonação de Polímeros

A sulfonação é um método versátil para modificação química em polímeros aromáticos [ZAIDI, 2003]. Neste, ocorre a substituição do hidrogênio da cadeia carbônica pelo grupo sulfônico (-SO₃H). Os átomos eletronegativos de oxigênio arrastam a densidade de elétrons do átomo de enxofre passando a se tornar então um centro eletrofílico, conforme Figura 2. Em geral, a presença de vários substituintes nos compostos aromáticos pode resultar em inserção preferencial do grupo sulfônico (-SO₃H) e formação específica de isômeros. Por exemplo, quando os substituintes forem os grupamentos R₃N⁺, R₂S⁺, NO₂, CN, HCO, ClCO, SO₂R, SO₃H, COOR e CONH₂, a inserção do grupo substituinte será predominante na posição meta do anel.

Polímeros aromáticos, em especial os de engenharia, são fortes candidatos para sofrer a reação de sulfonação a partir da adição de agentes sulfonantes, tais como: ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, ácido clorossulfônico, ácido fluorsulfônico, dióxido de enxofre (SO₃) e seus derivados. Outros compostos menos reativos são utilizados com o objetivo de evitar elevado grau de sulfonação, que em geral leva à solubilização do polímero em água. O sulfato de acetila é um produto da reação entre o ácido sulfúrico concentrado e o anidrido acético. A reação de sulfonação de polímeros aromáticos com o agente sulfato de acetila leva a polímeros com baixo grau de sulfonação, porém é possível manter estabilidade térmica e mecânica do filme obtido.

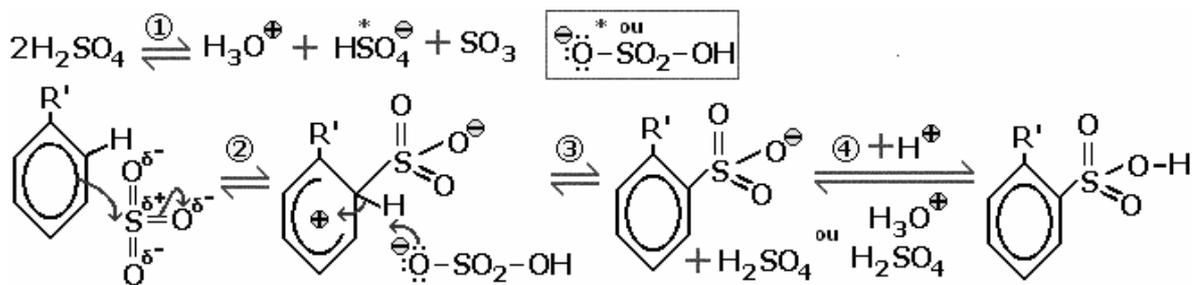


Figura 6 – Mecanismo da Reação de Sulfonação em Aromáticos.

A presença de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) na matriz polimérica aumenta as características hidrofílicas, o que contribui para o aumento da afinidade do polímero pela água. Polímeros com estas características podem ser utilizados em processos eletrolíticos, como, por exemplo, troca iônica, osmose inversa para a remoção de metais pesados, diálise e eletrodiálise para a recuperação de ácidos e utilização na indústria de cloro-soda, célula a combustível para a permeação de prótons e metanol. Por apresentarem elevado fluxo de água são também aplicadas em processos de osmose inversa, nanofiltração, ultra e microfiltração, com a vantagem de apresentar baixo índice de incrustação (fouling) com compostos orgânicos [SHEN *et al*, 2003]. Outra característica importante e desejada em membranas sulfonadas é a condutividade elétrica, propriedade elétrica que aumenta em função do grau de sulfonação na cadeia polimérica. A condutividade do polímero em membranas sulfonadas não é apenas função da estrutura química dos polímeros, mas também é determinada pela morfologia da membrana [WEISS e SHAW, 2004]. Estas características são importantes para aplicação destes materiais em processos de transporte de prótons realizado através de pilhas combustível [SMITHA *et al*, 2003].

A técnica de sulfonação foi primeiramente utilizada para a obtenção de resinas de troca-iônica. Com o passar do tempo foi-se verificando a necessidade de aplicações em outros processos industriais. A sulfonação em polímeros de engenharia é muito importante para o desenvolvimento de membranas troca iônica. Como mencionado nos parágrafos anteriores, a funcionalização dos polímeros podem acontecer de formas variadas. Apresentaremos a seguir algumas técnicas de sulfonação para a obtenção de membranas de troca iônica.

2.1.1.1 – Obtenção de Membranas de Troca Iônica

Na Tabela 2 será apresentada a um breve histórico sobre o mercado de membranas de troca iônica.

O interesse por este tipo de material em aplicações industriais é confirmado em um número expressivo de publicações sobre este assunto. As necessidades industriais para as membranas de troca-iônica devem obedecer aos seguintes princípios:

- ✓ Alta permeabilidade-seletividade, por exemplo, uma membrana de troca iônica deve ser permeável aos contra íons e impermeável aos co-íons;
- ✓ Baixa resistência elétrica;
- ✓ Boa estabilidade mecânica, por exemplo, uma membrana de troca iônica deve ser mecanicamente forte e ter um baixo grau de inchamento.
- ✓ Possuir alta estabilidade química, por exemplo, a membrana de troca iônica deve ser estável a aplicações em pH na faixa de 0 a 14 e na presença de grupos oxidantes.

Alguns polímeros de engenharia têm sido utilizados na produção deste tipo de material. A Nafion[®], ionômero perfluorado sulfônico, é um bom exemplo de membrana polimérica que apresenta algumas propriedades como alta permeabilidade de metanol, excelentes propriedades mecânicas, alta estabilidade hidrolítica e alta condutividade (10^{-1} S/cm em meio aquoso). A alta condutividade a prótons neste polímero é devido à alta eletronegatividade dos átomos de flúor ligados aos carbonos sulfonados. Isto é, a alta eletronegatividade torna o grupo $-SO_3H$ mais ácido. Apesar disso, este polímero apresenta algumas desvantagens que limitam a sua utilização que são a baixa estabilidade térmica, redução da condutividade com o aumento da temperatura de processo e o seu alto custo.

Tabela 2 – Histórico do Mercado de Membranas de Troca Iônica.

1950 - 1959	
1950	Início das pesquisas em membrana de troca iônica
1960 - 1969	
1961	Início da produção comercial das membranas de troca iônica
1962	Início da primeira planta de produção com membranas de troca iônica no mundo, Shin-Nihon Chemical Industry Co., Ltda. Nome comercial "ACIPLEX"
1965	Construção completa da planta de produção em Kinkai Engyo Co., Ltda.
1967	Início da primeira planta de produção Ako Seawater Chemical Co., Ltda. e em Naruto Engyo Co., Ltda. Adsorção de cátions monovalentes em membranas permseletivas
1970 - 1979	
1972	Planta de dessalinação de água salgada (Hatsushima Island, Ohshima Island)
1973	Conclusão da planta de produção de sal em Sanuki Engyo Co., Ltda.
1974	Construção de um dessalinador do soro do leite. Adsorção de cátions monovalentes em membranas permseletivas.
1975	Entrega da primeira planta de dessalinação de água do mar Lançamento da planta de produção de sal em Taiwan
1979	Lançamento da planta de produção de sal na Coréia.
1980 - 1989	
1982	Início do contrato com a Kuwait PIC na transferência de tecnologia de fabricação de sal e eletrólise
1983	Entrega dos dializadores a Pusan Salt, Korea
1986	Divulgação dos MICRO ACILYZER
1989	Divulgação do EDCORE
1990 - 1999	
1992	Construção da planta de produção de membrana bipolar Estabelecimento da Eurodia Industrie S.A., France
1993	O registro da marca "NEOSEPTA"
1995	Estabelecimento da ASTOM CORPORATION: Uma junção de companhias para a produção de membranas de troca iônica de hidrcarbonetos.
1998	Certificação ISO 14001
2000 – 2005	
2004	Reorganização da ASTOM CORPORATION como uma companhia integrada de produção e venda, herdando os direitos de venda de todas as matrizes.
2005	Certificação ISO 9001

Fonte: Site da Empresa ASCOM Corporation

Diante disso, alguns polímeros aromáticos sulfonados são investigados como fortes candidatos para o preparo de membranas funcionalizadas ou de troca iônica. É esperado que o desempenho da membrana sulfonada seja representado por uma elevada taxa de transporte a

prótons em condições severas de operação, tais como temperaturas superiores a 100 °C. Portanto, espera-se que os novos materiais desenvolvidos apresentem boa estabilidade térmica ($T_g > 200^\circ\text{C}$) e baixo custo, a fim de viabilizar a implementação da tecnologia de célula a combustível.

Materiais como polissulfonas, poli (éter cetonas), policarbonato, poliestireno, poliimidazóis etc. Dentre estes materiais, as poliimidazóis merecem destaque, pois apresentam boa resistência térmica, química e mecânica, devido à presença de anéis aromáticos em sua cadeia principal, que permite a rigidez da cadeia e dificulta a rotação das ligações. As aplicações deste polímero são limitadas devido à dificuldade de processamento e alta temperatura de transição vítrea (T_g). O aumento da solubilidade em água e redução da hidrofobicidade destes polímeros é alcançado com a introdução de grupos funcionais polares (amida, éster, éter ou outros grupos polares e flexibilizadores) na posição “para” ou “orto” dos anéis aromáticos da cadeia principal [KIM *et al*, 2003].

Inúmeras membranas de polímeros aromáticos sulfonados têm sido testadas para aplicação em pilha a combustível. Estes polímeros exigem um alto grau de sulfonação para que apresentem um bom transporte de prótons, devido à baixa acidez dos grupos sulfônicos dos anéis aromáticos. Porém, se a sulfonação do polímero for muito alta, ele se tornará solúvel em água e indisponível para a sua utilização [CHANG *et al*, 2005]. A fim de minimizar problemas causados pelo alto grau de sulfonação do polímero aromático, Chan *et al* [2005] propuseram incluir um agente no polímero que promoveria a ligação cruzada entre as cadeias de carbono. A presença de ligação cruzada no polímero aumenta a condutividade de prótons e a estabilidade mecânica. Porém se a quantidade de ligações cruzadas for muito grande a condutividade de prótons pode diminuir. Para solucionar este problema, foi utilizado um agente que continha em sua estrutura grupos sulfônicos que, além de conferir ao material uma melhor estabilidade mecânica e química, também conferia ao material uma maior condutividade a prótons. O resultado experimental evidenciou um aumento na condutividade ($1,0 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$), porém a permeabilidade ao metanol ($1,63 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) e a estabilidade térmica do polímero foi menor que a membrana Nafion 117 ($7,39 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1,43 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$).

A sulfonação do polímero é afetada por alguns parâmetros como estrutura química, agente de sulfonação, temperatura e tempo reacional. A escolha do agente de sulfonação para um polímero específico determinará as condições reacionais para a reação. Smitha *et al* [2003] avaliaram a sulfonação de diferentes polímeros com agentes de sulfonação específicos

para obtenção de membranas para pilha a combustível. Foi observado por eles que a utilização de pequena quantidade H_2SO_4 (98%), como agente sulfonante promove a dissolução do polímero em água, e que em quantidades maiores o polímero degrada. Foi realizada também a sulfonação da polissulfona (PSf) e poli (óxido de fenileno), PPO, com o ácido clorossulfônico. Para estes polímeros, verificou-se apenas o inchamento em água, não dissolvendo completamente. Para a sulfonação dos polímeros poliestireno e policarbonato foi utilizado o sulfato de acetila, onde os resultados experimentais foram satisfatórios. Nesta última reação, as condições reacionais são mais brandas, permitindo que a distribuição de grupos sulfônicos seja mais homogênea.

A hidrofiliabilidade do polímero causada pela introdução do grupo sulfônico, $-SO_3H$, influenciará na morfologia da membrana. Dependendo da morfologia, as membranas terão aplicações diferenciadas. As membranas de troca iônica podem ser divididas em duas categorias importantes, de acordo com a sua estrutura e procedimento de preparação: homogênea ou heterogênea. [NAGARALE *et al*, 2006].

A poli (éter imida), PEI, é um polímero vítreo da classe das poliimidas que têm sido utilizados como membrana para permeação de gases. Okamoto *et al* [1995] determinaram os coeficientes de permeabilidade, solubilidade e difusão de CO_2 na PEI comparando com as comerciais (BPDA-ODA, BPDA-DDS e PMDA-ODA). Ele observou que a PEI apresentou uma melhor permeabilidade a CO_2 por possuir uma maior T_g , que está associada à flexibilidade da cadeia, e maior volume livre entre as cadeias, facilitando assim a passagem do gás [STERN, 1994]. A introdução de grupos sulfônicos na PEI foi estudada por Li-Qiang Shen *et al* [2004], utilizando como agente de sulfonação o ácido clorossulfônico. Foi verificado que o aumento do grau de sulfonação contribuiu para o aumento de poros na sua estrutura; também foi observado que a hidrofiliabilidade do polímero também aumentou com o aumento do grau de sulfonação.

O efeito da sulfonação nas propriedades térmicas da poli (éter imida) foram avaliadas por Varma *et al* [2006]. Os parâmetros avaliados foram temperatura e tempo reacional, e quantidade de agente sulfonante. Foi observado que um aumento a estabilidade térmica diminuiu com o aumento do grau de sulfonação. A perda de massa do polímero foi observada entre 200 e 400°C. Isto mostrou que este polímero, quando sulfonado, resiste a temperaturas de processamento inferiores a 200°C.

2.2 - Processos de Separação por Membranas

As membranas funcionalizadas e com capacidade de troca iônica podem ser usadas em diferentes processos de separação eletrolíticos, tais como nanofiltração, osmose inversa, diálise, eletrodiálise e célula a combustível (Figura 7). Dos processos de separação envolvendo membranas funcionalizadas, daremos destaque a diálise, eletrodiálise e célula a combustível.

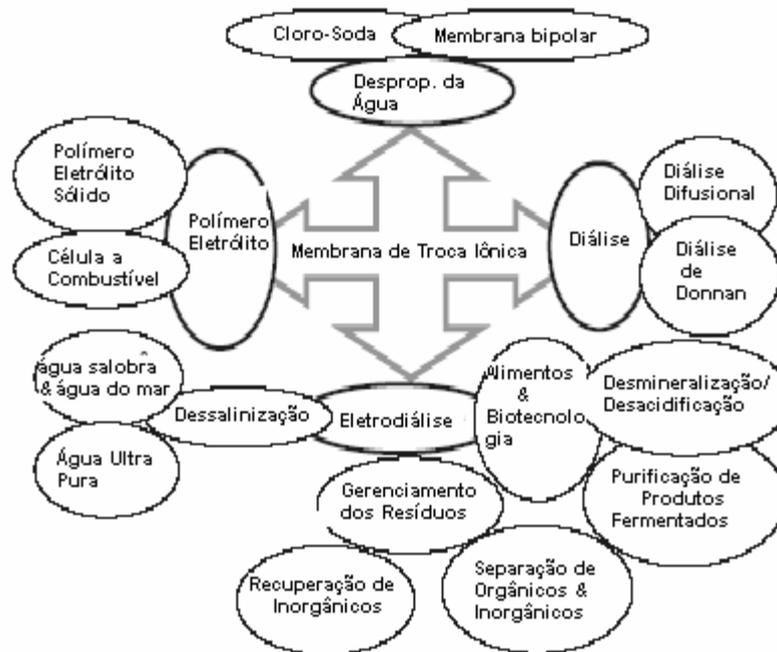


Figura 7 - Representação esquemática de diversas aplicações industriais com membranas de troca iônica [NAGARALE, 2006].

2.2.1 - Diálise

2.2.1.1 - Fundamentos

A diálise foi o primeiro processo industrial realizado com membranas [BAKER, 2004]. A Figura 8 mostra o sistema de diálise usado em laboratório, entre as décadas de 50-60, para a purificação de soluções biológicas e fracionamento de macromoléculas.

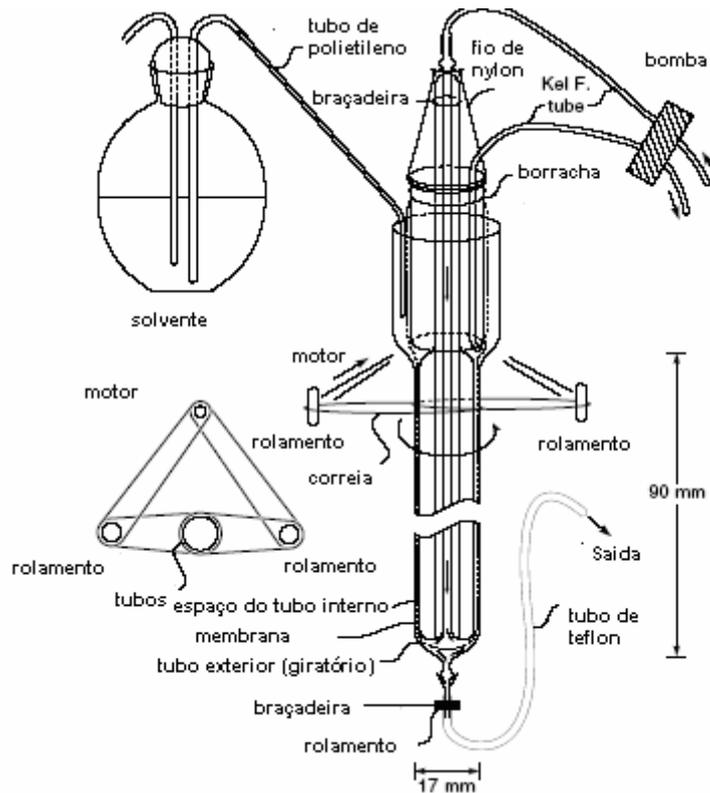


Figura 8 – Esquema do dialisador desenvolvido por Craig para separar impurezas de baixo peso molecular das soluções biológicas [BAKER, 2004].

A maior aplicação da diálise é na área médica, onde as membranas desempenham a função do rim, em procedimento conhecido como hemodiálise. A Figura 9 mostra como o processo ocorre. O sangue é obtido de um acesso vascular e impulsionado por uma bomba até o dialisador, que se constitui do módulo contendo membranas e solução eletrolítica (água ultrapura com Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e outros sais) que irão entrar em equilíbrio com o sangue durante o processo. As membranas de hemodiálise são de celulose modificada (acetato de celulose) e poli(sulfona), com morfologia capaz de eliminar a uréia e creatinina, substâncias indesejáveis no sangue que são excretadas pelos rins com funções normais.

O processo de separação com membranas a diálise é uma tecnologia utilizada na separação de eletrólitos, de uma fase para outra, cuja força motriz responsável pelo transporte é o gradiente de potencial químico das espécies envolvidas. A diálise pode ser dividida em três tipos: Diálise Difusional, Diálise de Donnan e Piezo diálise [BAKER, 2004].

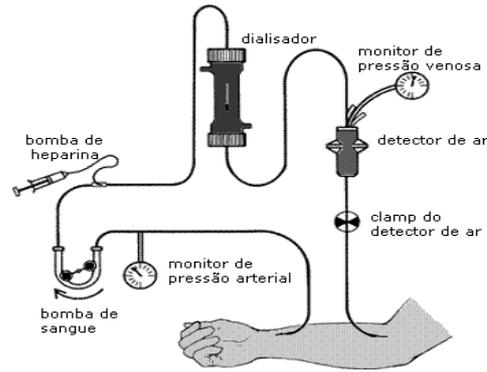


Figura 9 - Processo de hemodiálise

2.2.1.2 - Diálise Difusional

A diálise difusional é uma tecnologia utilizada em membranas de troca iônica, por exemplo, servindo como um método de purificação e recuperação de ácidos contaminados por metais. Esta tecnologia é aplicável a inúmeros ácidos incluindo os ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico, fosfórico, mistura de ácidos etc. Cushnie Jr [1994] listou uma série de aplicações como recuperação de:

- ✓ Mistura de ácidos do banho do aço inoxidável
- ✓ H_2SO_4/HCl ou H_2SO_4/HNO_3 de soluções “pickling” de metais não ferrosos
- ✓ H_2SO_4 e HCl de banhos de “pickling” de aço inoxidável e metais não ferrosos.
- ✓ H_2SO_4 de soluções anódicas .
- ✓ Regeneração de baterias ácidas.

O processo de diálise difusional separa o ácido de seus contaminantes metálicos via gradiente de concentração entre dois compartimentos de solução (ácido contaminado e água de deionizada) separados por uma membrana aniônica, conforme Figura 10. O ácido é difundido através da membrana até o outro compartimento contendo água deionizada, ao passo que os metais ficam retidos devido a sua carga e a seletividade da membrana. Os grupos funcionais fixos (cátions) na membrana aniônica repelem os metais na solução concentrada, e portanto são incapazes de passar através da membrana. No entanto, os ânions no concentrado (cloretos, sulfatos, azocompostos, fosfatos) são permitidos passar. Também, íons hidrogênio, embora positivos, difundem junto com os ânions. A passagem de hidrogênio, que é chave ao êxito deste processo, é devido ao tamanho dos íons hidrogênio e sua mobilidade. A passagem

dos íons de hidrogênio satisfaz a lei de eletroneutralidade, prevendo uma igualdade de cargas em ambos os lados da membrana.

Este processo apresenta como vantagens como:

- ✓ O reciclo de 80-90% do ácido usado no processo reduzindo o consumo de ácido no processo;
- ✓ Rejeição de 95% dos metais utilizadas em banhos ácidos;
- ✓ Elimina a necessidade de concentração de água ácida de tratamento e disposição;
- ✓ Diminui pela metade a quantidade de energia requerida nos banhos anódicos.

Uma diferença entre diálise difusional e outras tecnologias de membrana tal como eletrodiálise ou osmose inversa é que a diálise difusional não necessita de um potencial elétrico ou diferença de pressão através da membrana. Sendo assim, o transporte de ácido é causado pela diferença em concentração ácida em ambos os lados da membrana. Como tal, os requisitos de energia para esta tecnologia são mínimos.

A diálise difusional, como outras tecnologias de membrana, não é totalmente eficiente; em ambiente industrial a eficiência de recuperação dos ácidos é de 80-90% com 60-90% de remoção de íons metálicos. O ácido recuperado pode ser de concentração insuficiente para permitir a sua reutilização direta. Em tais casos, a evaporação a vácuo pode ser necessária para aumentar sua concentração.

O material da membrana de diálise difusional deve possuir resistência química. No entanto, o contato com solvente pode causar o inchamento da membrana e a ação de agentes oxidantes pode deteriorar a membrana. Não é conveniente a utilização deste processo quando a concentração de metais na solução ácida for acima de 40%. Em alguns casos, devido à formação de complexos metálicos, como o cloreto de zinco, a separação do ácido e os íons metálicos é impossível. Este tipo de tecnologia ainda não foi projetada para funcionar acima de 40°C. Dependendo do tipo de aplicações e requisitos de processo as membranas deverão ser substituídas ocasionalmente a cada três e cinco anos.

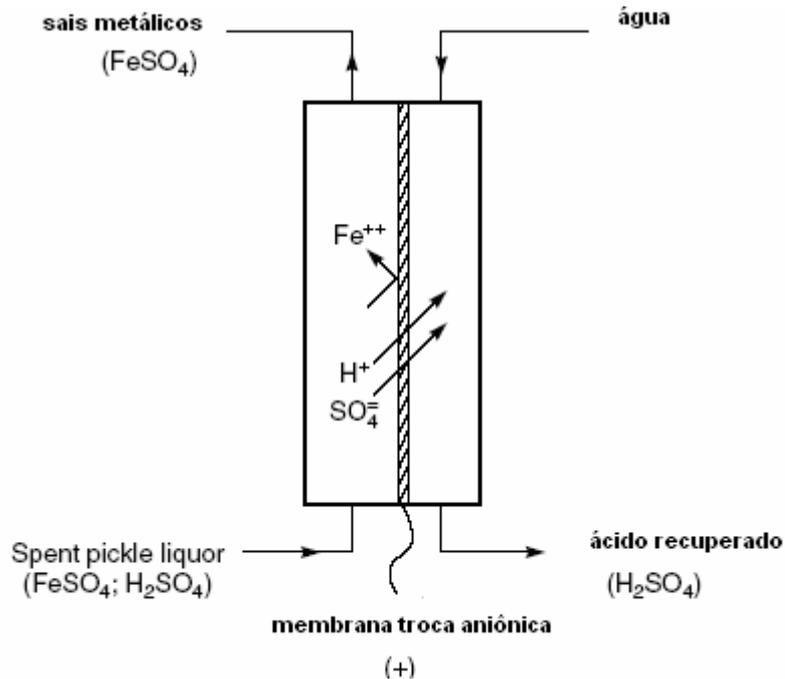


Figura 10 – Esquema do Processo de Diálise Difusional para separar ácidos de metais pesados ou mistura de ácidos

2.2.1.3 - Diálise de Donnan

A Diálise de Donnan é um dos processos que teve sucesso na separação de metais. Seu princípio é ilustrado na Figura 11 e baseia-se na troca de íons entre duas soluções. A principal aplicação deste processo é na recuperação, concentração e separação de íons metálicos. Neste processo, os íons metálicos são transportados ao longo de uma membrana de troca iônica baseada no princípio de equilíbrio de Donnan, onde a solução eletrolítica é separada de uma outra solução receptora de eletrólitos. Se uma solução salina é separada por uma membrana carregada por grupos fixos aniônicos, a distribuição dos dois diferentes cátions M^+ e N^+ que atravessarão a membrana podem ser expressos pela expressão de Donnan:

$$\frac{[\text{M}]_o}{[\text{M}]_l} = \frac{[\text{N}]_o}{[\text{N}]_l} \quad (2.1)$$

onde $[\text{M}]_o$ e $[\text{N}]_o$ são as concentrações dos dois íons na solução de alimentação e $[\text{M}]_l$ e $[\text{N}]_l$ são as concentrações dos íons na solução produto [VISSIER, 2001].

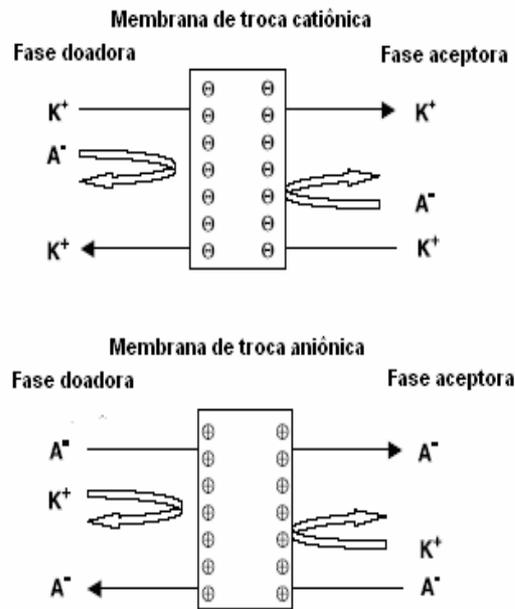


Figura 11 – Representação esquemática da Diálise de Donnan com membranas de troca iônica.

A diálise de Donnan foi primeiramente descrita como uma técnica de separação em Richard Wallace [1967], que tinha o interesse de agrupar uma pequena quantidade de íons metálicos radioativos. Ele utilizou uma membrana de troca catiônica para tratar uma solução neutra contendo pequenos sais metálicos, como o nitrato de uranila $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Devido à presença de cargas negativas fixas, apenas os cátions H^+ e UO_2^{+2} serão permeados na membrana. Para manter a eletroneutralidade da solução, o fluxo de H^+ permeado é igual ao fluxo de UO_2^{+2} . O experimento de diálise de Donnan é apresentado na Figura 12.

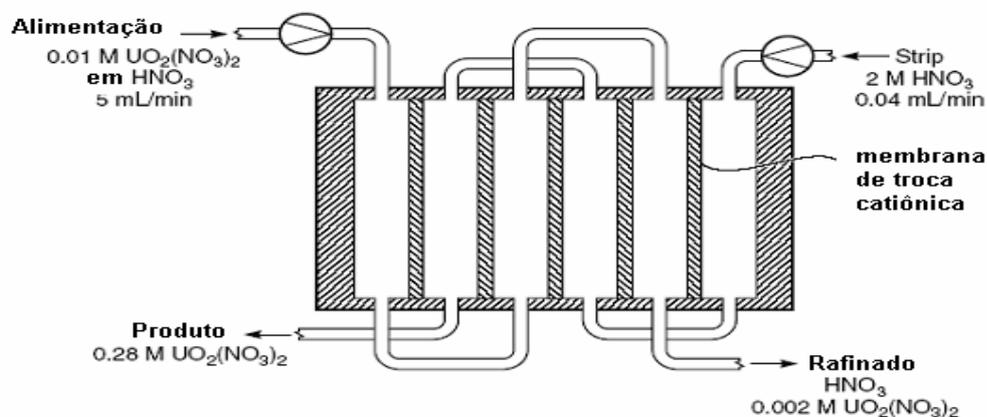


Figura 12 – Ilustração do experimento de diálise de Donnan para separar e concentrar o nitrato de uranila, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ [BAKER, 2004].

Apesar da diálise de Donnan apresentar separações interessantes, estas membranas não oferecem grandes soluções para aplicações industriais importantes. Alguns avanços em pesquisa sobre este tipo de processo tem contribuído para possíveis aplicações industriais.

2.2.2 - Eletrodiálise

A eletrodiálise é um processo de separação com membranas que se baseia na difusão seletiva de íons através da ação de um campo elétrico. A maior aplicação da eletrodiálise é na dessalinização da água do mar, competindo com a osmose inversa. Este processo apresenta a capacidade de concentrar altos níveis de sal com uma quantidade de energia menor que o processo de evaporação. A origem deste processo vem de uma variação da diálise a partir da adição de um par de eletrodos. Apesar disto, estes processos apresentam diferentes aspectos. Na diálise, o processo depende do grau de concentração das soluções e o fluxo passa sempre do lado mais concentrado para o mais diluído, onde a concentração diminui com o tempo devido ao processo de difusão. Na eletrodiálise, a força motriz é a diferença de potencial elétrico, sendo assim, os íons migram para ambos os lados dependendo da carga da membrana utilizada. Neste processo, o potencial elétrico pode ser mantido até que se alcance a separação desejada. As membranas utilizadas neste tipo de processo deverão ser densas e dependendo do tipo de íon a ser transportado poderá ser uma membrana de troca catiônica e/ou aniônica. A membrana utilizada neste processo deve ser permeável, preferencialmente, a um único tipo de íon. A Figura 13 mostra o princípio da eletrodiálise (KROL, 1997).

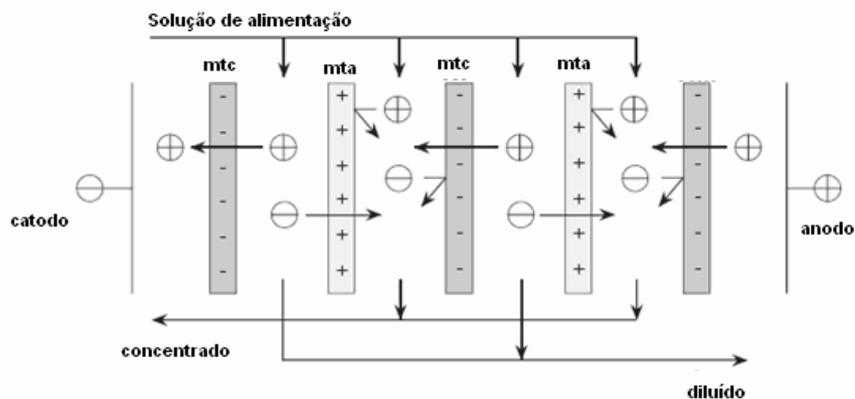


Figura 13 – Princípio da eletrodiálise (*mtc* indica membrana de troca catiônica e *mta* indica membrana de troca aniônica).

Membranas de troca catiônica e aniônica são colocadas alternadamente entre um catodo e um anodo, formando uma célula individual. Os ânions não atravessam as membranas carregadas negativamente, como da mesma forma os cátions não atravessam as membranas carregadas positivamente. Este princípio é chamado de exclusão de Donnan, que é definida como a redução da mobilidade de íons em uma membrana de troca iônica devido à presença de íons fixos com o mesmo sinal que os íons móveis [IUPAC]. O resultado final é o aumento da concentração de íons em compartimentos alternados e uma redução na concentração dos íons nos compartimentos restantes, resultando na formação de duas correntes: uma diluída e outra concentrada.

A eletrodialise é amplamente utilizada na dessalinização de águas salobras e, em alguns países como Estados Unidos, França e Japão, é o principal processo na produção de água potável. É também aplicado no tratamento de efluentes, nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica e na produção de águas ultrapuras.

2.2.3 - Célula a combustível

O conceito de célula a combustível existe há mais de 150 anos, cuja paternidade é atribuída a William Grove. A idéia surgiu durante seus experimentos sobre eletrólise de água, e imaginando como seria o processo inverso. O termo célula de combustível surgiu em 1839, criado por Ludwig Mond e Charles Langer. Grove, que ao colocar dois eletrodos de platina imersos num tubo contendo ácido sulfúrico diluído, e separadamente conectados em tubos fechados com oxigênio e hidrogênio, com uma corrente contínua circulando entre os eletrodos. Os tubos isolados e fechados produziram água e gases, onde foi observado que o nível de água aumentou em ambos os tubos, onde a corrente elétrica passou.

Em seguida, Grove construiu uma fonte de energia usando vinte e seis células em série, mas encontrou algumas dificuldades em produzir altas densidades de corrente elétrica. Este problema vem sendo investigado na época ainda está sendo estudado atualmente por pesquisadores da área.

A primeira célula a combustível bem sucedida aconteceu devido às descobertas do engenheiro Francis Bacon em 1932, problemas técnicos adiaram a sua realização até 1959 por Harry Karl Ihrig.

No final dos anos 50, a NASA precisou pensar em geradores de eletricidade para missões espaciais. O projeto Apollo e as missões espaciais Shuttle fizeram uso das células de combustível. (UTC FUEL CELLS, 2006)

A célula a combustível (Fuel Cell) é uma tecnologia que utiliza um combustível e um agente oxidante para gerar eletricidade com alta eficiência, e também vapor de água, como resultado do processo eletroquímico. Em princípio, funciona como uma bateria de funcionamento contínuo, que produz corrente contínua, pela combustão a frio de um combustível gasoso, geralmente o hidrogênio. Estas células servem para a produção de eletricidade eficiente e praticamente sem emissão de substâncias tóxicas.

O hidrogênio, seu principal combustível, pode ser obtido através de variadas fontes renováveis e também a partir de recursos fósseis. Atualmente, o desenvolvimento de células procura associar a geração de energia com a produção de hidrogênio a partir da reforma catalítica de combustíveis como, por exemplo, o gás natural, metanol ou mesmo etanol. O agente oxidante preferencial é o oxigênio contido no ar atmosférico.

As aplicações da célula a combustível podem apresentar as formas mais variadas e apresentará uma solução para a geração de energia no próprio local de consumo, desde aplicações estacionárias do porte de indústrias em escala industrial, como para centros comerciais e residências, até aplicações móveis para ônibus, caminhões, carros de passeio e motos; e ainda em equipamentos portáteis, como celulares e laptops.

A Figura 14 apresenta o esquema típico do funcionamento de uma célula a combustível. Essa é dividida em três compartimentos, dois deles para contactar gases (hidrogênio e oxigênio) com os eletrodos. No compartimento intermediário há a presença de um eletrólito para a condução dos prótons produzidos.

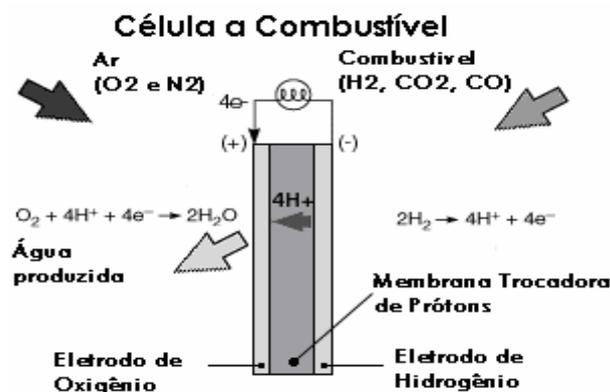


Figura 14 – Esquema simplificado de uma célula a combustível tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Em um lado da célula, próximo ao eletrodo, o hidrogênio é oxidado a prótons liberando elétrons:



Este próton difunde-se ao longo da membrana de troca de prótons em direção ao eletrodo oposto, onde reage com o oxigênio:



As células a combustível podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e temperatura de operação. Atualmente as principais células a combustível são: alcalina, ácido fosfórico, carbonato fundido, óxidos sólidos e membranas poliméricas. A Tabela 3 apresenta os diferentes tipos de células a combustível e suas características.

Tabela 3 – Diferentes tipos de célula a combustível

Características	Membrana de Troca Protônica (PEM)	Ácido Fosfórico	Carbonato Fundido	Oxido Sólido
Eletrólito	Membrana de Troca Iônica	ácido fosfórico	Mistura de Carbonatos Alcalina	Zircônio estabilizado com Ytrio
Temperatura de Operação, °C	80	200	650	1000
Íons	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Estado do Eletrólito	Sólido	Líquido Estabilizado	Líquido Estabilizado	Sólido
Hardware da Célula	Baseada em Carbono ou Metal	Baseado em Grafite	Aço Inox	Cerâmica
Catalisador	Platina	Platina	Níquel	Penskovites
Calor de co-geração	Nenhum	Baixa qualidade	Alto	Alto
% Eficiência da Célula de Combustível	<40	40-45	50-60	50-60

Na célula de PEMFC, a membrana de troca iônica é usada para o transporte dos íons hidrogênio. As membranas utilizadas para este tipo de célula devem possuir algumas características que irão melhorar o desempenho no transporte de prótons:

- ✓ estabilidade química e eletroquímica nas condições de operação do sistema;
- ✓ resistência e estabilidade mecânica;

- ✓ baixa permeabilidade aos reagentes para maximizar a eficiência;
- ✓ alta condutividade protônica para suportar altas correntes com o mínimo de resistividade e nenhuma condutividade eletrônica;
- ✓ capacidade de absorver água em temperaturas acima de 100°C;
- ✓ estabilidade ao ataque de radicais;
- ✓ custo compatível com a sua aplicação.

Nos dias atuais, as membranas Nafion[®] e Dow[®] têm sido as mais utilizadas, por apresentarem uma melhor eficiência em sistemas práticos. A maior desvantagem destas membranas é o alto custo que é devido ao longo processo de produção e a dificuldade no controle da espessura. Diante disto, outros materiais têm sido utilizados e/ou desenvolvidos para minimizar a problemática atual. Muitos pesquisadores têm se empenhado em desenvolver membranas poliméricas eletrolíticas, a baixo custo, com propriedades características para serem utilizadas neste tipo de processo.

2.3 - Modelagem do Transporte de Eletrólitos em Membranas Sulfonadas no Processo de Diálise

Antes da aplicação de uma membrana de troca iônica em qualquer processo é interessante entender os mecanismos de transporte dos eletrólitos ao longo da membrana.

Basicamente uma solução eletrolítica pode ser definida como uma solução aquosa contendo íons tornando a solução condutora de eletricidade. Em um sistema eletrolítico estuda-se a mobilidade dos íons em solução. O transporte destes íons acontecerá devido a uma força motriz que poderá ser a diferença de potencial químico, diferença de potencial elétrico e diferença de pressão. Processos como eletrólise, eletrodiálise, osmose inversa, diálise difusional, diálise de Donnan e célula a combustível envolvem o transporte de eletrólitos. No processo de separação por membranas a presença de grupos funcionais ligados à matriz polimérica irá conferir ao polímero a possibilidade de transportar íons. Membranas com grupos funcionais aniônicos são chamadas de membranas catiônicas, ou seja, membranas que transportam cátions. O princípio que governa este transporte é chamado de princípio de exclusão de Donnan onde o co-íon tem o seu transporte dificultado por possuir a mesma carga que o grupo funcional ligado à matriz polimérica. A Figura 15 ilustra este conceito.

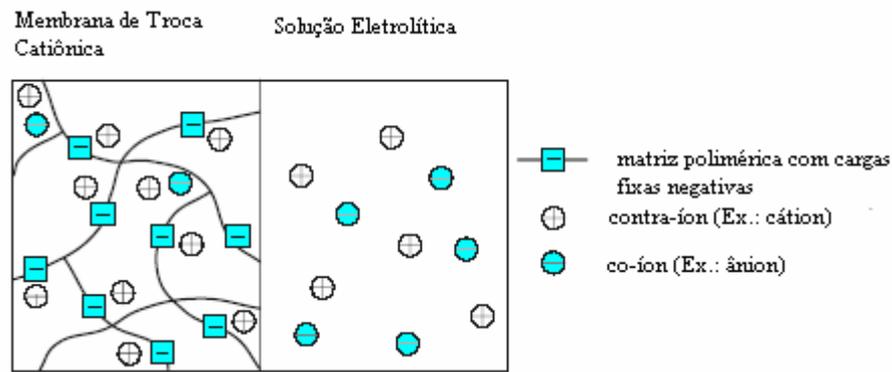


Figura 15 – Princípios de separação das membranas de troca iônica: a exclusão de co-íons na membrana.

Apesar do fenômeno de exclusão de Donnan acontecer nas membranas de troca iônica, ele não é capaz de selecionar o tipo de contra-íon que irá permear a membrana.

Nos itens seguintes serão discutidos a termodinâmica e o transporte de massa em sistemas eletrolíticos.

2.3.1 – Termodinâmica de Sistemas Eletrolíticos

O estudo do transporte de eletrólitos em soluções eletrolíticas é importante para a obtenção de equilíbrio dos eletrólitos. Nas modificações dos modelos de coeficientes de atividade os dados de equilíbrio são requeridos para descrever o equilíbrio de fases em sistemas contendo eletrólitos.

Os principais fatores para a modelagem da termodinâmica dos sistemas eletrolíticos é coeficiente de atividade e o potencial químico de todas as espécies envolvidas.

2.3.1.1 - Critério de Equilíbrio Termodinâmico

Da Primeira Lei podemos escrever, levando em conta apenas o trabalho de expansão volumétrica contra a pressão externa P_{ex} , e o trabalho elétrico (W_{el}), a seguinte expressão na forma diferencial:

$$dU = dQ - P_{ex}dV - dW_{el} \quad (2.4)$$

onde U é a energia, Q o calor, V o volume e o símbolo cortado indica uma diferencial inexata. Pela Segunda Lei,

$$dQ - T dS \leq 0 \quad (2.5)$$

Reescrevendo as equações,

$$dU + P_{ex} dV + dW_{el} - T dS \leq 0 \quad (2.6)$$

- Temperatura e pressão (igual à externa) constantes

Esse par de especificações está associado a equilíbrio térmico e mecânico. Nesse caso,

$$P_{ex} dV = P dV = d(PV) \text{ e } T dS = d(TS) \quad (2.7)$$

Assim,

$$dU + d(PV) - d(TS) + dW_{el} = d(U + PV - TS) + dW_{el} = dG + dW_{el} \leq 0 \quad (2.8)$$

O critério de equilíbrio pode também ser escrito na forma

$$dW_{el} \leq -dG \quad (2.9)$$

- Potencial e Trabalho Elétricos

Potencial elétrico (ϕ) é o trabalho (W) gasto para se levar uma carga (q) unitária positiva do infinito (onde o potencial é nulo) até certo ponto do espaço. Sendo assim,

$$\phi = \frac{W}{q} \quad (2.10)$$

Sendo W_1 e W_2 , respectivamente, os trabalho para levar a carga do infinito até os pontos 1 e 2 e W_{1-2} o trabalho para levar a carga de 1 até 2, tem-se que

$$W_1 + W_{1-2} = W_2 \quad (2.11)$$

Pois o campo elétrico é conservativo. Sendo ϕ_1 e ϕ_2 os potenciais elétricos dos pontos 1 e 2, pode-se escrever que

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{W_{1-2}}{q} \quad (2.12)$$

Definindo a diferença de potencial entre os pontos 1 e 2 por

$$\mathcal{E} = \phi_2 - \phi_1 \quad (2.13)$$

E trabalhando-se com uma carga infinitesimal, o trabalho elétrico W_{el} para transportar essa partícula pode ser calculado por

$$dW_{el} = -dW_{1-2} = -\mathcal{E} dq \quad (2.14)$$

Caso o trabalho elétrico seja devido a um fluxo de elétrons dn ,

$$dq = -Fdn \text{ e } dW_{el} = \mathcal{E} Fdn \quad (2.15)$$

onde F é a constante de Faraday.

- Potencial Químico das Espécies Carregadas

Em um processo reversível de transferência de uma partícula carregada de uma fase para outra, vale a relação (como conseqüência dos tópicos apresentados anteriormente):

$$dG = \mathcal{E} dq \quad (2.16)$$

Define-se o potencial químico do elétron na fase i , considerando-se o efeito elétrico, por $\tilde{\mu}_{e^-}^i$. Seja a transferência de dn moles de elétrons da fase I para a fase II (lembrando que a variação no número de moles de elétrons é negativa para a fase I e positiva para a fase II). Tem-se que

$$dG = \tilde{\mu}_{e^-}^{II} dn - \tilde{\mu}_{e^-}^I dn \quad (2.17)$$

Os dn moles de elétrons transportam uma carga negativa

$$dq = -Fdn \quad (2.18)$$

Combinando-se as equações anteriores, pode-se escrever que

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{II} - \tilde{\mu}_{e^-}^I = -\mathcal{E}F \text{ ou } \tilde{\mu}_{e^-}^{II} - \tilde{\mu}_{e^-}^I = -(\phi^{II} - \phi^I)F \quad (2.19)$$

Sendo o potencial químico dos elétrons na fase I quando o potencial elétrico é nulo dado por $\mu_{e^-}^I$ (para $\phi^I = 0$), tem-se que

$$\tilde{\mu}_{e^-}^I = \mu_{e^-}^I + (\phi^{II} - \phi^I)F \xrightarrow{\phi^I=0} \mu_{e^-}^I = \tilde{\mu}_{e^-}^{II} + \phi^{II} F \quad (2.20)$$

Sendo assim, pode-se escrever que

$$\tilde{\mu}_{e^-}^I = \mu_{e^-}^I - \phi^I F \quad (2.21)$$

ou ainda, retirando os índices superiores,

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - \phi F \quad (2.22)$$

De forma mais genérica, para uma partícula i de carga z_i , tem-se que

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \phi F \quad (2.23)$$

- Equação de Nerst

A aplicação da relação termodinâmica para equilíbrio químico com restrições usuais, na forma finita, acrescida da presença do potencial elétrico, pode ser escrita na seguinte forma (Equação de Nerst):

$$\Delta G = -\mathcal{E} F n = \Delta G^0 + RT \ln(K) \therefore \mathcal{E} = -\frac{\Delta G^0}{n F} - \frac{RT}{n F} \ln(K) = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{n F} \ln(K) \quad (2.24)$$

onde n é o número de moles de elétrons envolvido em um mol de reação, K é o quociente das atividades no equilíbrio e \mathcal{E} é o campo elétrico.

2.3.1.2 – Potencial Químico e Coeficiente de Atividade de Espécies Iônicas

Nesse item é apresentado um formalismo para a descrição do potencial químico de uma espécie iônica, na ausência de campo elétrico, como função da concentração das espécies envolvidas. Para discutirmos a estimação dos coeficientes de atividade primeiramente iremos discutir a atividade das soluções eletrolíticas.

Seja a dissociação de um mol de um eletrólito j em $v_{j,+}$ mols do cátion e $v_{j,-}$ mols do ânion. Os potenciais químicos do eletrólito, do cátion e do ânion são, respectivamente, μ_j , $\mu_{j,+}$ e $\mu_{j,-}$. Sendo válido o equilíbrio químico, tem-se que

$$\mu_j = v_{j,+} \mu_{j,+} + v_{j,-} \mu_{j,-} \quad (2.25)$$

O total de mols produzidos por mol de eletrólito é

$$v_j = v_{j,+} + v_{j,-} \quad (2.26)$$

Em um sistema multicomponente, vale a seguinte relação, que define o *potencial químico iônico médio* μ_{\pm} :

$$v \mu_{\pm} = \mu = \sum_j v_{j,+} \mu_{j,+} + v_{j,-} \mu_{j,-}, \text{ onde } v = \sum_j v_{j,+} + v_{j,-} \quad (2.27)$$

Os potenciais químicos apresentados podem ser escritos como função das respectivas atividades:

$$\mu - \mu^* = R T \ln(a); \mu_{\pm} - \mu_{\pm}^* = R T \ln(a_{\pm}); \quad (2.28)$$

$$\mu_{j,+} - \mu_{j,+}^* = R T \ln(a_{j,+}); \mu_{j,-} - \mu_{j,-}^* = R T \ln(a_{j,-}) \quad (2.29)$$

Sendo a , a_{\pm} , $a_{j,+}$ e $a_{j,-}$, respectivamente, as atividades do eletrólito, a *atividade iônica média*, e as atividades do cátion e do ânion do eletrólito j . Os potenciais químicos μ^* , μ_{\pm}^* , $\mu_{j,+}^*$ e $\mu_{j,-}^*$ correspondem aos potenciais químicos de referência para o eletrólito, o iônico médio, para o cátion e para o ânion do eletrólito j , respectivamente, sendo os potenciais quando as atividades correspondentes forem iguais a 1. Pela relação entre os potenciais químicos do eletrólito e o iônico médio com os potenciais químicos do cátion e do ânion, é conveniente definir

$$v\mu_{\pm}^* = \mu^* = \sum_j v_{j,+}^* \mu_{j,+}^* + v_{j,-}^* \mu_{j,-}^* \quad (2.30)$$

Uma vez que $\mu = v\mu_{\pm}$ e $\mu^* = v\mu_{\pm}^*$, tem-se que

$$a = (a_{\pm})^v = \prod_j (a_{j,+})^{v_{j,+}} (a_{j,-})^{v_{j,-}} \quad (2.31)$$

Os coeficientes de atividade (γ) são definidos a seguir, sendo m a molalidade das espécies (quantidade de mols da espécie por quilo de solvente).

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}; a_{j,+} = \gamma_{j,+} m_{j,+}; a_{j,-} = \gamma_{j,-} m_{j,-} \quad (2.32)$$

Assim, tem-se que

$$(\gamma_{\pm} m_{\pm})^v = \prod_j (\gamma_{j,+} m_{j,+})^{v_{j,+}} (\gamma_{j,-} m_{j,-})^{v_{j,-}} = \prod_j (\gamma_{j,+})^{v_{j,+}} (\gamma_{j,-})^{v_{j,-}} \cdot \prod_j (m_{j,+})^{v_{j,+}} (m_{j,-})^{v_{j,-}} \quad (2.33)$$

Definindo

$$(m_{\pm})^v = \prod_j (m_{j,+})^{v_{j,+}} (m_{j,-})^{v_{j,-}} \quad (2.34)$$

Obtém-se que

$$(\gamma_{\pm})^v = \prod_j (\gamma_{j,+})^{v_{j,+}} (\gamma_{j,-})^{v_{j,-}} \quad (2.35)$$

Uma vez que a molalidade de cada íon está diretamente relacionada à molalidade do eletrólito que o originou, considerando dissociação completa, tem-se:

$$(m_{\pm})^v = \prod_j (v_{j,+})^{v_{j,+}} (v_{j,-})^{v_{j,-}} (m_j)^{v_j} \quad (2.36)$$

2.3.1.3 – Equilíbrio de Donnan

Quando uma membrana de troca iônica é imersa em uma solução eletrolítica, íons e água se movem nas duas fases até que o equilíbrio seja alcançado. Então, para cada espécie, pode-se definir um equilíbrio eletroquímico entre líquido e a membrana a partir da seguinte expressão:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha(T, m^\alpha, P^\alpha) = \tilde{\mu}_i^\beta(T, m^\beta, P^\beta) \quad \therefore \quad (2.37)$$

$$\mu_i^*(T, P^\alpha) + RT \ln(\tilde{a}_i^\alpha(T, m^\alpha, P^\alpha)) = \mu_i^*(T, P^\beta) + RT \ln(\tilde{a}_i^\beta(T, m^\beta, P^\beta)) \quad \therefore \quad (2.38)$$

$$\mu_i^*(T, P^\alpha) + RT \ln(m_i^\alpha \gamma_i^\alpha(T, m^\alpha)) + z_i \phi^\alpha F = \mu_i^*(T, P^\beta) + RT \ln(m_i^\beta \gamma_i^\beta(T, m^\beta)) + z_i \phi^\beta F \quad (2.39)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T,m} = \bar{V}_i^* \quad \therefore \quad \mu_i^*(T, P^\alpha) \approx \mu_i^*(T, P^\beta) + \bar{V}_i^* (P^\alpha - P^\beta) \quad \therefore \quad (2.40)$$

$$\bar{V}_i^* P^\alpha + RT \ln(m_i^\alpha \gamma_i^\alpha(T, m^\alpha)) + z_i \phi^\alpha F = \bar{V}_i^* P^\beta + RT \ln(m_i^\beta \gamma_i^\beta(T, m^\beta)) + z_i \phi^\beta F \quad \therefore \quad (2.41)$$

$$\ln \left(\frac{m_i^\alpha \gamma_i^\alpha(T, m^\alpha)}{m_i^\beta \gamma_i^\beta(T, m^\beta)} \right) = \frac{\bar{V}_i^* (P^\alpha - P^\beta)}{RT} + \frac{z_i F (\phi^\alpha - \phi^\beta)}{RT} \quad \therefore \quad (2.42)$$

Esta é uma descrição termodinâmica do **equilíbrio de Donnan** onde para cada espécie é apresentada a diferença entre a atividade $(m_i^\alpha \gamma_i^\alpha, m_i^\beta \gamma_i^\beta)$, o potencial elétrico $(\phi^\alpha - \phi^\beta)$ e a pressão $(P^\alpha - P^\beta)$. Este último item apresenta pouca influência na distribuição do íon ao longo da membrana sendo portanto, omitida a pressão de inchamento para a análise de sorção do íon [VISSIER, 2001]. Dessa forma, conhecendo-se a diferença de potencial imposta e a relação entre o coeficiente de atividade e a concentração do meio, pode-se obter a diferença de pressão entre as duas fases.

Avaliando este equacionamento aos sistemas de diálise discutidos no item 2.2, podemos dizer que para ambos os sistemas, difusional e Donnan, pode-se dizer que a equação de equilíbrio de Donnan é aplicável.

2.3.1.4 – Modelos de Debye-Hückel, Bromley e Debye-Hückel Estendido.

Para a estimação dos coeficientes de atividade nos eletrólitos e na membrana funcionalizada são apresentadas diferentes abordagens que serão descritas no anexo A. Como estimação dos parâmetros do modelo foi escolhido o de Debye-Hückel Estendido por apresentar algumas vantagens relacionadas ao sistema eletrolítico proposto pelo trabalho como a acurácia e a simplicidade de manipulação das variáveis [VISSIER, 2001].

2.3.2 – Transferência de Massa em Sistemas Eletrolíticos

O transporte total de íons em uma membrana de troca iônica pode envolver três contribuições, uma parte convectiva, uma parte difusiva e uma parte por migração:

$$J_i = vC_i - D_i \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F C_i D_i}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad (2.43)$$

Onde J_i é o fluxo do componente i , v é a velocidade do transporte convectivo da solução, D é o coeficiente de difusão, x é a direção do fluxo, z é a valência eletroquímica, F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases, T é a temperatura e ϕ é o potencial elétrico. Quando as membranas de troca iônica são densas, a contribuição convectiva pode ser desconsiderada. Sendo assim, a equação do fluxo de espécies iônicas pode resultar na equação de Nernst Planck na qual o transporte iônico é função da difusão e migração dos íons [KROL, 1997].

A modelagem da transferência de massa em sistemas eletrolíticos segue os mesmos princípios da transferência de massa em sistemas moleculares, porém acrescida de considerações adicionais:

- o potencial da espécie iônica é função do potencial elétrico sob o qual ela se encontra, sendo esse potencial o mesmo para qualquer espécie na região em questão;
- deve ser obedecida a eletro-neutralidade da solução.

Uma outra descrição para a abordagem da transferência de massa é a de Stefan Maxwell [VISSIER, 2001]. Neste caso, as equações de Stefan Maxwell irão representar o balanço de forças de espécies separadas em uma mistura:

Sendo assim, a abordagem de Stefan-Maxwell pode ser utilizada:

$$\frac{d \tilde{\mu}_i}{dz RT} = \sum_j x_j \frac{v_j - v_i}{D_{i,j}} = \frac{d \ln(a_i)}{dz} + z_i F \frac{d \phi}{dz} \quad (2.44)$$

Como hipóteses tem-se que:

- Sistema binário (membrana m e espécie i);
- Não há inchamento da membrana;
- Apenas as espécies iônicas possuem mobilidade em solução aquosa (v_m).

Logo

$$\sum_j x_j \frac{v_j - v_i}{D_{ij}} = x_m \frac{0 - v_i}{D_{i,m}} = \frac{-v_i}{\mathfrak{D}_{i,m}} \quad (2.45)$$

Sendo

$$\mathfrak{D}_{i,m} = \frac{D_{i,m}}{x_m} \quad (2.46)$$

onde $D_{i,j}$ é o coeficiente de difusão de i em j a diluição infinita de i, e v é a velocidade.

Sendo c_i^t a concentração molar total, o fluxo molar N é dado por:

$$N_i = c_i^t v_i = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} \therefore \frac{dn_i}{dt} = A c_i^t v_i = -A c_i^t \mathfrak{D}_{i,m} \left(\frac{d \ln(a_i)}{dl} + z_i F \frac{d \phi}{dl} \right) \quad (2.47)$$

Para a abordagem deste sistema considera-se que o gradiente de potencial químico é linear, a resistência dominante é a membrana e em diálise, o sistema de agitação é perfeito nas células e a concentração em cada célula é constante.

2.3.2.1 - Gradiente de Potencial Elétrico

O gradiente de potencial elétrico não é uma propriedade dependente de uma espécie no meio, mas do resultado da natureza das espécies envolvidas, das forças motrizes e das resistências à transferência de massa. Assim, para toda espécie iônica (as espécies moleculares são excluídas, pois apresentam $z = 0$ e não sofrem influência do potencial elétrico nessa modelagem):

$$-F \frac{d\phi}{dz} = \left[\sum_j x_j \frac{v_j - v_k}{D_{k,j}} - \frac{d \ln(a_k)}{dz} \right] \frac{1}{z_k} \quad \forall k \text{ iônica} \quad \sum_j x_j \frac{v_j - v_k}{D_{k,j}} = \frac{d \ln(a_k)}{dz} \quad \forall k \text{ molecular} \quad (2.48)$$

Sendo conhecidos os coeficientes de difusão e os gradientes de concentração, as incógnitas são as velocidades das espécies iônicas (v_i) e das moleculares (v_m) e o gradiente de potencial elétrico, ou seja, $n_i + n_{m+1}$ incógnitas (sendo n_i o número de espécies iônicas e n_m o número de espécies moleculares). Uma vez que há $n_i + n_m$ equações, fica faltando uma equação: a que garante a eletro-neutralidade.

2.3.2.2 - Eletro-neutralidade

O princípio da eletroneutralidade requer que as soluções sejam eletricamente neutras. Sendo assim, em um sistema eletrolítico o fluxo de uma espécie iônica i para uma fase, deve ser contrabalançado com o fluxo de outra espécie. Este princípio pode ser representado através das equações abaixo:

$$\text{- Somatório de Cargas: } \sum c_i z_i = 0 \quad (2.49)$$

$$\text{- Somatório do Fluxo de Cargas: } \sum_i N_i z_i = 0 \quad (2.50)$$

Assim, tem-se que

$$-\sum_i A c_i^t \mathfrak{D}_{i,m} \left(\frac{d \ln(a_i)}{dl} + z_i F \frac{d\phi}{dl} \right) z_i = 0 \therefore -F \frac{d\phi}{dl} = \frac{\sum_i z_i c_i^t \mathfrak{D}_{i,m} \frac{d \ln(a_i)}{dl}}{\sum_i (z_i)^2 c_i^t \mathfrak{D}_{i,m}} \quad (2.51)$$

2.3.2.3 - Integração Numérica

Uma vez que a resistência ao transporte é considerada como sendo devido à presença da membrana, e considerando ainda que a membrana seja fina o suficiente para poder-se considerar que o potencial químico das espécies apresenta perfil linear como função da

posição na membrana, os gradientes apresentados nas Equações 2.44, 2.47, 2.48 e 2.51 podem ser simplificados como sendo diferenças finitas. Sendo δ a espessura da membrana, tem-se que:

$$\frac{d \ln(a_i)}{dl} \approx \frac{\ln(a_i^{\text{II}}) - \ln(a_i^{\text{I}})}{\delta} \quad (2.52)$$

onde os sobrescritos I e II indicam as semi-células da diálise. Com as equações 2.47 e 2.51 é possível calcular a taxa de variação de quantidade de matéria de cada espécie como função dos gradientes de logaritmo de atividade e dos coeficientes de difusão. Para o cálculo do primeiro termo é necessário apenas conhecer as concentrações das espécies em cada semi-célula. Uma vez que a concentração total é conhecida, conhecendo-se a taxa de variação de quantidade de matéria em um dado tempo t , obtêm-se novas concentrações das espécies em um tempo $t + dt$, e a Equação 2.47 pode ser integrada por diferenças finitas utilizando-se derivadas centrais:

$$\left. \frac{dn_i}{dt} \right|_t \approx \frac{n_i|_{t+dt} - n_i|_{t-dt}}{2 dt} \therefore n_i|_{t+dt} = n_i|_{t-dt} + 2 dt \left. \frac{dn_i}{dt} \right|_t \quad (2.53)$$

Assim, para que a integração possa ser realizada, é necessário conhecer as concentrações do sistema em dois intervalos de tempo anteriores ao tempo no qual se deseja obter as novas concentrações. Esse procedimento é válido para todos os intervalos de tempo, menos para o primeiro (são conhecidas apenas as concentrações no tempo 0). Nesse caso, utiliza-se a derivada para frente até o tempo $dt/2$, como apresentado a seguir:

$$\left. \frac{dn_i}{dt} \right|_0 \approx \frac{n_i|_{dt/2} - n_i|_0}{dt/2} \therefore n_i|_{dt/2} = n_i|_0 + \frac{dt}{2} \left. \frac{dn_i}{dt} \right|_0 \quad (2.54)$$

Com o resultado apresentado na Equação 2.53 é possível realizar um procedimento análogo ao da Equação 2.52:

$$\left. \frac{dn_i}{dt} \right|_{dt/2} \approx \frac{n_i|_{dt} - n_i|_0}{dt} \therefore n_i|_{dt} = n_i|_0 + dt \left. \frac{dn_i}{dt} \right|_{dt/2} \quad (2.55)$$

As equações 2.52 a 2.54 permitem a integração numérica do problema de diálise.

2.3.2.4 - Tamanho do intervalo

O tamanho do intervalo foi definido para cada problema a partir de subdivisões do intervalo de tempo entre dois dados experimentais, de tal maneira que a diminuição do passo de integração não causasse modificação significativa dos resultados. Tipicamente, para o primeiro intervalo, 1000 subdivisões foram suficientes, e para os últimos intervalos, 50 divisões bastaram.

2.3.2.5 - Cálculo do Volume como Função da Concentração

A partir de dados da literatura [LIDE, 1996] de massa específica de soluções de HCl e NaCl em água, e modelando os dados como solução ideal, obteve-se o volume molar de HCl e NaCl como líquidos puros hipotéticos nas condições do problema, para fins de cálculo do volume de cada uma das semi-células. Dessa forma, pode-se calcular as concentrações a partir das quantidades de matéria das espécies em cada semi-célula.

Capítulo 3 - Metodología

3 - Metodologia

Para a preparação das membranas sulfonadas de PEI buscou-se primeiramente na literatura recursos para a obtenção destes materiais. Foram realizadas reações de sulfonação do polímero, seguidas de testes de caracterização do polímero obtido. As membranas foram preparadas através da técnica de evaporação de solvente e foram caracterizadas através de permeação de gases. As membranas sulfonadas foram testadas no processo de diálise de NaCl/ HCl equimolar a fim de serem avaliados os transportes dos íons ao longo do tempo. Este transporte foi estudado através de uma modelagem cinética e termodinâmica em sistemas eletrolíticos sem a presença de campo elétrico.

A metodologia experimental está apresentada nos tópicos a seguir:

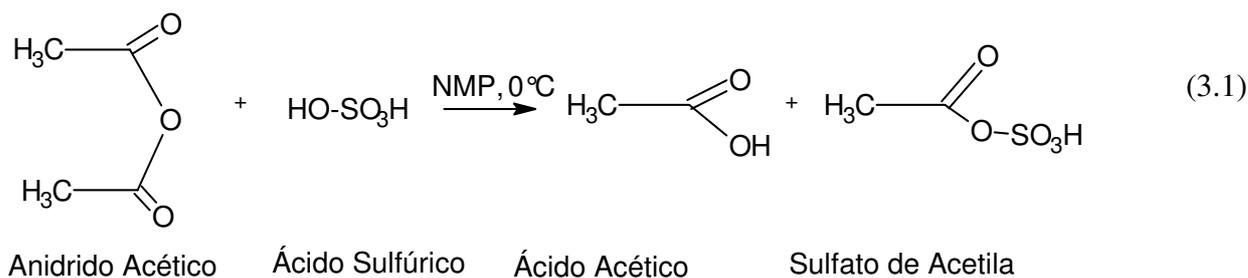
3.1. Reação de Sulfonação

Os reagentes utilizados na reação de sulfonação e algumas de suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados dos reagentes para a Reação de Sulfonação

SOLVENTE	ORIGEM	MASSA MOLECULAR(kg/kmol)
Poli(éter imida), PEI	ULTEM GE	592
N- metil-2-pirrolidona, NMP	VETEC	99,13
Anidrido Acético	VETEC	102,09
Ácido Sulfúrico conc., H ₂ SO ₄	VETEC	98,8

A reação de sulfonação da PEI foi processada através da adição do agente sulfonante, sulfato de acetila, seguindo o exemplo da sulfonação do poliestireno e policarbonato realizado por Smitha et al [2003]. Antes da realização da reação o polímero foi seco a 50°C por 24h, e o solvente n-metil-2-pirrolidona foi submetido à peneira molecular, previamente seca, a fim de ser removida toda umidade. A preparação do sulfato de acetila consistiu na reação do anidrido acético com ácido sulfúrico concentrado (Equação 3.1). Devido à exotermia da reação, o sulfato de acetila permaneceu 30 min em um banho a 0°C e 30 min em temperatura ambiente.



A PEI foi solubilizada em n-metil-2-pirrolidona (NMP) numa proporção 1:5 (g de polímero/ mL de solvente). Depois de montado o sistema reacional de sulfonação (Figura 16), o sulfato de acetila foi adicionado lentamente à reação, sendo controlada a temperatura reacional através de um banho térmico.



Figura 16 – Sistema da Reação de Sulfonação da PEI

A reação de sulfonação ocorreu em atmosfera de nitrogênio a fim de evitar a entrada de umidade. Foram colocados termômetros no meio reacional e no banho de glicerina para que se fizesse um bom controle da temperatura.

A reação de sulfonação da PEI ocorre seguindo a Equação 3.2:



Na Figura 17 são representadas a PEI e os seus possíveis sítios de sulfonação. Como apresentado vê-se que existem quatro sítios preferenciais para a entrada do grupo sulfônico, -SO₃H, sendo as reações de sulfonação serão preparadas para alcançar a substituição de um e de dois sítios de sulfonação. A substituição preferencial se dará na posição orto do anel

benzênico em relação ao grupo éter, devido à ativação do grupo éter ser na posição orto e a ativação do grupo alquil ser na posição meta [ALLINGER *et al*, 1976].

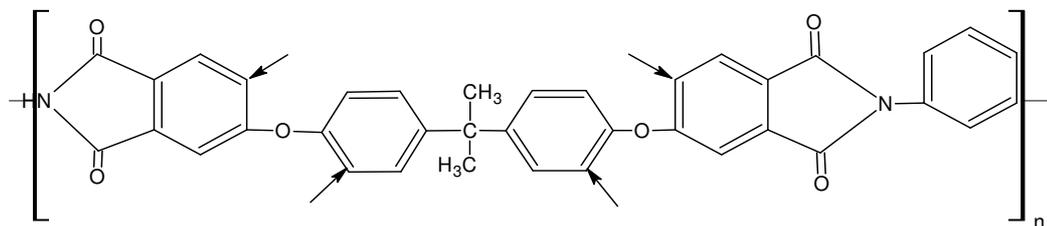


Figura 17 – Poli (éter imida) e os seus possíveis sítios de sulfonação.

Foi estudada a influência do tempo e da temperatura reacional na sulfonação do polímero. Inicialmente, avaliou-se o grau de sulfonação para a proporção reacional equivalente a dois sítios de sulfonação por mero, nas temperaturas 40 e 60°C fixando-se o tempo em 30 minutos; numa segunda etapa fixou-se a temperatura em 60°C e variou-se o tempo reacional em 30 e 60 minutos e em uma última etapa, avaliou-se o grau de sulfonação para um sítio de sulfonação nas temperaturas 40, 60 e 80°C em 30 minutos. Os resultados foram avaliados através dos testes de caracterização.

3.2. Testes de Caracterização

O objetivo dos testes de caracterização realizados foi evidenciar a sulfonação do polímero e verificar a influência do tempo reacional no grau de sulfonação. Os testes realizados serão apresentados nos tópicos a seguir:

3.2.1 – Capacidade de Troca Iônica (IEC)

Foi empregada a metodologia de Shen *et al* utilizando a técnica de Fisher e Kunin [SHEN *et al*, 2004], onde 1 g de PEI sulfonada (SPEI) foi lavado em 50mL de NaOH 0,1 mol/L por 1 dia, posteriormente foram tituladas alíquotas de 25 mL da solução em HCl 0,1 mol/mL com fenolftaleína como indicador. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25°C). A expressão para o cálculo da capacidade de troca iônica utilizada é apresentada abaixo (Equação 3.3):

$$\text{IEC}(\text{meq/g}) = \frac{50 \cdot N_{\text{NaOH}} - Y \cdot N_{\text{HCl}}}{m_{\text{polímero}}(\text{g})} \quad (3.3)$$

onde Y é a quantidade de HCl consumida e N_{NaOH} e N_{HCl} as normalidades das soluções de NaOH e HCl, respectivamente.

3.2.2 – Viscosidade Intrínseca [η]

Para a determinação da viscosidade intrínseca primeiramente foram preparadas soluções de SPEI em NMP de 1,25 kg/m³, 2,50 kg/m³ e 5,00 kg/m³. Foi utilizado para as medidas de viscosidade um viscosímetro de Ostwald nº 75 submerso em banho de água a 25,9 °C. A viscosidade específica foi calculada a partir da média do tempo de escoamento de cada solução. A partir daí as medidas de viscosidade foram plotadas em gráfico tendo a concentração como abscissa. A viscosidade intrínseca é a extrapolação da concentração a zero dos dados de viscosidade inerente pela concentração. A metodologia para o cálculo da viscosidade intrínseca está descrita no livro Introdução aos Polímeros [MANO; MENDES; 1999] onde primeiramente calcula-se a viscosidade inerente (η_{inh}). A expressão está descrita abaixo (Equação 3.4):

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{2,303 \log(t/t_0)}{c} \quad (3.4)$$

A viscosidade intrínseca é coeficiente linear da curva η_{inh} pela concentração. Pode ser expressa da seguinte forma (Equação 3.5):

$$\eta = \lim[\eta_{\text{inh}}]_{c=0} \quad (3.5)$$

Onde η é a viscosidade absoluta da amostra (centipoise), c a concentração da amostra(g/dL) e t é o tempo de escoamento(s).

3.2.3 – Termoestabilidade (Tg e TgA)

A estabilidade térmica das membranas de SPEI foi investigada através da análise termogravimétrica (TgA) e temperatura de transição vítrea (Tg). Estas análises foram realizadas no equipamento Differential Scanning Colorimeter (DSC7) e Thermogravimetric Analyse (TgA), ambos da Perkin Elmer, sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min. As membranas foram tratadas termicamente a 100°C onde a água sorvida pelo

polímero sofreu evaporação. A perda de massa do polímero mais significativa foi entre 350° a 550°C. A estabilidade térmica do polímero foi avaliada e comparada com a do polímero comercial Nafion[®].

3.2.4 – Análise de Infravermelho (FTIR)

A sulfonação da PEI foi verificada através da análise de infravermelho qualitativa. A análise foi feita em solução onde foram comparados os espectros do solvente clorofórmio, PEI a 25% p/V e SPEI 25% p/V. As medidas foram feitas no instrumento Perkin Elmer Spectrum One FTIR com faixa de absorção entre 4000 a 450 cm⁻¹, onde a amostra foi analisada líquida através de uma janela de KBr.

3.2.5– Sorção em Água (%H₂O)

A quantidade de água absorvida pelo polímero sulfonado foi medida gravimetricamente secando e umidificando as membranas. As membranas foram cortadas em círculo com um diâmetro de 0,10 m, e em seguidas foram secas em dessecador por 24hs a temperatura ambiente. Depois disso as amostras foram pesadas e colocadas em água deionizada por 24hs. Com um papel absorvente foi removida a água superficial das amostras para novamente serem pesadas. O cálculo para a determinação do teor de água absorvida é expresso na equação abaixo (Equação 3.6):

$$\%H_2O = \frac{m_{\text{inchado}} - m_{\text{seco}}}{m_{\text{seco}}} \times 100\% \quad (3.6)$$

Onde m_{inchado} é a massa da membrana úmida e m_{seca} é a massa da membrana seca.

3.2.6 – Análise Elementar (EA)

A análise de enxofre foi realizada através do equipamento de fluorescência de Raios-X (Shimadzu EDX-700, energia dispersiva) em atmosfera de Hélio.

3.3 – Preparação da Membrana

As membranas de PEI e PEI-SO₃H foram preparadas primeiramente a partir de soluções contendo 15 a 30% (p/v) do polímero dissolvido em clorofórmio, previamente desidratado. A solução polimérica foi espalhada em uma placa de vidro em ambiente fechado, contendo atmosfera saturada com solvente e sílica, a 30°C por 24hs. O filme obtido foi removido da placa em banho de água e etanol. Em seguida, os polímeros sulfonados foram secos a temperatura ambiente (25°C) e a vácuo.

Outra forma de preparação da membrana polimérica foi a dissolução dos polímeros em NMP a 10% (p/v). A solução polimérica foi espalhada em placa de vidro a 50°C por 24h. Os filmes obtidos foram removidos da placa com água e em seguida foram secos em temperatura ambiente (25°C).

3.4 – Aplicação das membranas no Processo de Diálise

As membranas produzidas foram utilizadas em um processo de permeação de prótons (diálise). No processo empregado, uma membrana é colocada entre dois compartimentos onde em cada um deles existe uma solução aquosa, uma de HCl e outra de NaCl. O controle do fluxo de prótons foi feito monitorando-se a queda do pH da solução neutra (NaCl) ao longo do tempo. Foram utilizadas soluções inicialmente a 0,01; 0,1 e 1N de HCl e NaCl (as concentrações nominais foram idênticas nos dois compartimentos). O sistema de diálise é mostrado na Figura 18.

As diálises foram realizadas nas membranas de PEI, Nafion e SPEI e em seguida foram avaliados os fluxos em relação a cada polímero.



Figura 18 - Sistema de diálise.

3.4.1 – Modelagem da Diálise de Prótons

No Capítulo 2 foi abordado o fenômeno de transporte envolvido na permeação de prótons em membranas de troca iônica.

Para a modelagem do transporte de prótons foram considerados os seguintes itens:

- ✓ Termodinâmica dos Sistemas Eletrolíticos: Potencial químico elétrico e utilização do modelo estendido de Debye-Hückel.
- ✓ Transferência de Massa: Potencial elétrico é o mesmo para qualquer espécie na região em questão, e eletro-neutralidade da Solução.

Para a simulação da diálise no programa Scilab, foram feitas as seguintes considerações:

- ✓ Integração por Diferenças finitas
- ✓ Derivadas centrais (no início, derivada para frente)
- ✓ Número de intervalos entre os tempos selecionados é variável
- ✓ A estimação minimizou somatório dos quadrados dos desvios no número de moles das espécies, com função penalidade para coeficiente de difusão negativo
- ✓ Método Numérico na Otimização: Simplex

Para a estimação de parâmetros foram obtidas estimativas iniciais para os coeficientes de difusão das espécies com o objetivo de se obter um mínimo da função objetivo. O procedimento adotado foi o seguinte:

- ✓ Estimativa inicial: Assumiu-se que os valores das difusividades das espécies na membrana como os mesmos encontrados em solução aquosa.
- ✓ Variação da estimativa inicial: Verificando a conversão dos valores, foi-se variando aleatoriamente os valores de difusividade de cada espécie. Estimando as difusividades das quatro espécies (H^+ , Na^+ , Cl^- e H_2O), foi verificado que a função objetivo possuía mínimos locais com valores bem próximos e difusividades diferentes.
- ✓ 1ª hipótese simplificadora sobre as difusividades: Como as concentrações das soluções utilizadas em cada compartimento da célula de diálise são iguais, não há força motriz para o transporte de água e cloreto, e logo a sensibilidade da estimação a esses parâmetros é baixa. Assim, considerou-se que $D_{Cl^-} = 0$ e $D_{H_2O} = 0$. Apesar desta consideração, continuou a presença de mínimos locais, encontrando-se mínimos onde a difusividade de prótons é consideravelmente

maior do que a do sódio; onde o oposto ocorre; e onde ambos os valores eram próximos.

- ✓ 2ª hipótese simplificadora sobre as difusividades: Considerou-se que a relação entre as difusividades de H⁺ e Na⁺ em água e na membrana deve ser igual, ou

$$\text{seja, } \frac{D_{H^+, H_2O}}{D_{Na^+, H_2O}} = \frac{D_{H^+}}{D_{Na^+}}. \text{ Esta hipótese foi a menos conservadora, porém foi}$$

a que permitiu a presença de um único mínimo local.

3.5 – Aplicação no processo de Permeação de Gases

A permeação de gás foi medida utilizando a técnica detalhada em literatura [HABERT et al, 2000]. Foram realizadas medidas de permeação de N₂ e CO₂ a partir do aumento de pressão no lado permeado. A permeabilidade da membrana foi medida verificando-se a variação do transdutor de pressão, através de um miliamperímetro, por unidade de tempo. Através da curva de calibração o sinal foi convertido em pressão. O cálculo do coeficiente de permeabilidade foi feito utilizando-se a seguinte expressão (Equação 3.7):

$$\frac{P}{l} = \frac{dp}{dt} \left(\frac{V_{\text{sistema}}}{A * \Delta p} \right) \left(\frac{T_{\text{CNTP}}}{T_{\text{amb}} * P_{\text{CNTP}}} \right) \quad (3.7)$$

onde $\frac{P}{l}$ é a permeabilidade por unidade de comprimento, dada em bar (1 bar = 10⁻¹⁰

cm³(CNTP)/cm².s¹.cmHg), $\frac{dp}{dt}$ é a inclinação da curva de pressão em função do tempo,

V_{sistema} é o volume da célula de permeação, Δp é a diferença de pressão, T_{amb} é a temperatura do sistema (aproximadamente 25°C). O processo de separação de gases é apresentado na Figura 19 e o sistema montado no Laboratório de Membranas da UERJ pode ser visto na Figura 20.

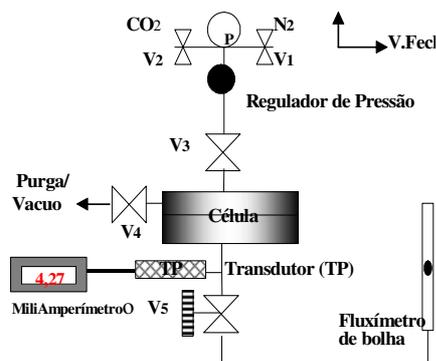


Figura 19 – Esquema do Processo de Permeação de Gases.



Figura 20 – Sistema de Permeação de Gases do Laboratório de Membranas UERJ

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4 - Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão abordados os resultados da sulfonação da poli(éter imida) através do agente de sulfonação, sulfato de acetila, em diferentes condições reacionais. A caracterização estrutural do polímero foi realizada através da análise de infravermelho. A extensão da sulfonação do polímero foi verificada através da análise elementar, capacidade de troca iônica e percentual de perda de massa na análise termogravimétrica (TGA). O efeito da sulfonação nas propriedades do polímero foi verificado através das propriedades térmicas (Temperatura de transição vítrea, T_g , e degradação térmica dos grupos sulfônicos presentes na cadeia principal), condutividade elétrica e permeação de gases.

Também serão abordados os resultados de diálise, tanto experimentais quanto de modelagem, obtidos com a membrana comercial e com membranas preparadas a partir dos diferentes polímeros obtidos. São apresentados os coeficientes de difusão estimados para prótons em cada membrana, obtidos por correlação entre previsão do modelo e dados experimentais, após serem utilizadas hipóteses simplificadoras.

Nos parágrafos a seguir apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos na síntese de sulfonação da poli(éter imida).

4.1 – Reação de Sulfonação e Testes de Caracterização

A explicação para o mecanismo da reação de sulfonação da poli(éter imida) pode ser verificada através da avaliação da reação de sulfonação em aromáticos. A sulfonação da poli(éter-imida) é esperada ocorrer no anel benzênico, por exemplo, no segmento anel benzeno com a ligação éter, presente no grupo funcional difenil-éter. Após a introdução de um grupo sulfônico ($-SO_3H$), o anel é desativado e depois disto é pouco provável que ocorra a inserção de outro grupo sulfônico, no mesmo anel benzeno [ALLINGER *et al*, 1976]. Em condições brandas de reação, assim como razão molar entre os reagentes (mol do agente sulfonante/ mol de polímero), controle do tempo e temperatura reacional, espera-se que um ou dois grupos sulfônicos ($-SO_3H$) poderão ser introduzidos por unidade repetida (mero) do polímero [VARMA *et al*, 2006].

Para este trabalho, não foi avaliada a cinética da reação, mas preliminarmente foram verificadas diferentes condições reacionais. Na etapa exploratória da síntese, foram verificadas as melhores condições reacionais de sulfonação, considerando-se que o aumento

da temperatura (0°- 60°C) e do tempo reacional (30-120 min) poderá levar à degradação da cadeia polimérica em presença de meio ácido forte (ácido sulfúrico). A Tabela 5 apresenta as condições preliminares adotadas e os comentários sobre as observações visuais do sistema reacional.

Tabela 5: Etapa Exploratória de Condições de Síntese de Sulfonação da Poli(éter-imida)

Condições Reacionais	Observação
25°C / 2h	Precipitação da solução polimérica ao adicionar o agente sulfonante.
60°C / 2h	Degradação do polímero, com mudança de coloração alaranjado-marrom claro, após 1,5h de reação.
40°C / 50°C / 60°C 30 min.	Todas soluções mantiveram a coloração alaranjada. Não houve precipitação nem degradação do polímero no tempo reacional adotado.

A partir desta análise preliminar pode-se verificar que a melhor condição a ser trabalhada, a fim de minimizar a degradação do polímero, foi no tempo de 30 minutos.

O efeito da temperatura reacional foi avaliado através de algumas propriedades físico-químicas, tais como a temperatura de transição vítrea (Tg), viscosidade intrínseca (η) e seletividade (α) CO₂ / N₂ na permeação de gases a 25°C. A Tabela 6 compara as propriedades dos polímeros sulfonados com a PEI e a membrana comercial Nafion[®].

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas da Nafion[®], PEI e SPEI

Propriedades	Polímeros				
	Nafion [®]	PEI	Temperatura reacional da SPEI		
			40°C	50°C	60°C
Tg(°C)	110	212,6	206,3	168,5	145,1
η (dL/g)	n.a	0,37	0,28	0,24	0,20
P _{CO2} (GPU)	0,56	1,53	117	162	12,9
P _{N2} (GPU)	0,07	0,03	145	n.a	9,2
$\alpha_{CO2/N2}$	8,0	51,0	0,8	n.a	1,4

n.a. - não analisado

A Tabela 6 mostra que os polímeros sulfonados apresentaram temperatura de transição vítrea (T_g) maior que o polímero comercial Nafion[®] e menor que o precursor PEI. O aumento da temperatura reacional promoveu a redução na T_g do polímero indicando que apesar de a poli(éter-imida) apresentar T_g maior do que a Nafion[®], o aumento do grau de sulfonação contribuiu para a redução da rigidez da cadeia pois o grupo sulfônico em baixas concentrações pode atuar como um plastificante do polímero, que conseqüentemente leva à redução na temperatura de transição vítrea [BILLMEYER, 1984].

Na Tabela 5, também se observa que a viscosidade intrínseca do polímero diminui com o aumento da temperatura reacional. Se houver degradação da cadeia polimérica, a diminuição da massa molar do polímero acaba por levar à diminuição da viscosidade intrínseca [BILLMEYER, 1984]. Outros trabalhos da literatura também são interessantes nessa avaliação. Em geral, a viscosidade intrínseca de polieletrólitos é afetada pelo grau de ionização do polímero, que depende do tipo e concentração do solvente utilizado, assim como do tamanho e arranjo do novelo polimérico [BILLMEYER, 1984]. A literatura informa que um aumento no grau de sulfonação do polímero promove um aumento na viscosidade intrínseca do mesmo [LOBATO et al, 2006]. Sabe-se ainda que a viscosidade intrínseca é proporcional ao volume hidrodinâmico efetivo (arranjo geométrico) da macromolécula em solução dividido pela sua massa molar. Desta forma, a viscosidade é fortemente afetada pela expansão da cadeia. Logo, o aumento do grau de ionização do polímero pode aumentar a viscosidade quando a concentração da solução diminui [TAGER, 1980]. Analisando a revisão anterior, é possível inferir que a diminuição da viscosidade intrínseca, contrária ao esperado, deve estar correlacionada com a diminuição da massa molar do polímero.

A permeação de gases mostrou que a seletividade da PEI a CO_2/N_2 está próxima à encontrada na literatura [OKAMOTO, 1995], que é 37,4 (a 35°C). É sabido que a presença de grupos polares pouco volumosos na cadeia polimérica pode levar ao aumento da densidade de empacotamento das cadeias, levando ao aumento das interações intermoleculares, o que conseqüentemente diminui a permeabilidade e aumenta a seletividade. Esta característica foi observada na permeação nas membranas Nafion[®] e PEI onde a permeação de gases do CO_2 é maior que para N_2 . Esta propriedade está relacionada com as características do polímero. As membranas de SPEI desenvolvidas em laboratório apresentaram alta permeabilidade para ambos os gases. Espera-se que a introdução do grupo sulfônico proporcione aumento na permeabilidade do polímero aos gases, devido ao aumento do volume livre entre as cadeias e o aumento das características polar e hidrofílica do polímero sulfonado [HABERT *et al*,

2000]. O aumento da polaridade e hidrofiliçidade é função do grau de sulfonação, características importantes para promover interações intermoleculares (entre as cadeias poliméricas) e aumento da umidade no filme, respectivamente.

A partir destes resultados buscou-se controlar o grau de sulfonação através das condições de sulfonação da poli(éter-imida). O controle da temperatura reacional passou a ser rígido, utilizando termopar no interior do sistema reacional e no banho.

Seguindo a mesma metodologia para a reação de sulfonação foram obtidos oito polímeros sulfonados com diferentes condições reacionais. A Tabela 7 apresenta de forma sistemática os polímeros obtidos.

Tabela 7 – Poli (éter-imida) sulfonada em diferentes condições reacionais

Amostra	PEI(mol)/NMP(mL)		Sulfato de Acetila (mL)/	T (°C)	t (min.)
			NMP (mL)		
SPEI 16	0,05	150	15/150	60	30
SPEI 17	0,05	150	15/150	60	60
SPEI 18	0,05	150	15/150	60	60
SPEI 19	0,17	500	50/500	60	30
SPEI 20	0,17	500	50/500	60	30
SPEI 21	0,05	100	6,6/100	60	30
SPEI 22	0,05	100	6,6/100	80	30
SPEI 23	0,05	100	6,6/100	40	30

Os polímeros codificados como SPEI 16, 17, 18, 19 e 20 foram obtidos com concentração de agente sulfonante proporcional a inserção de grupos sulfônicos em dois sítios, por mero. Já os polímeros codificados como SPEI 21, 22 e 23 foram obtidos com inserção para um sítio. Cada mero da PEI permite a inserção de grupo sulfônico, no máximo em dois sítios; isto é, em anéis benzênicos distintos e ligados ao grupo funcional éter. Como discutido no Capítulo 2, dependendo do grupo ligado ao anel aromático a dirigência da substituição do grupo sulfônico será orto, meta ou para. No caso da PEI, o grupo imida desativará o anel benzênico ligado a ele, porém o grupo éter (R-O-R'), que é um grupo orientador orto-para, permitirá que a sulfonação aconteça em uma destas posições. No mesmo anel é muito pouco provável sulfonar duas vezes devido a efeitos estéricos (desativação devido à presença do primeiro grupo sulfônico). Portanto, para que ocorra a sulfonação em

dois sítios, os grupos sulfônicos entrarão nas posições orto em relação ao grupo difenil-éter, na unidade monomérica da PEI.

A sulfonação com um sítio reacional possibilitou verificar o efeito da sulfonação na viscosidade. A variação da temperatura reacional serviu para avaliar a influência do grau de sulfonação. A adição do NMP, solvente do polímero, ao agente sulfonante foi feita com o objetivo de evitar a precipitação do polímero durante a adição do agente sulfonante ao meio reacional.

Os resultados experimentais foram expressos através dos testes de caracterização que mostraram a influência do grau de sulfonação nas propriedades físico-químicas do polímero.

Para quantificar os grupos sulfônicos presentes nos polímeros sulfonados foram realizadas análises como capacidade de troca iônica (IEC) e teor de enxofre, determinados por técnica de titulação e fluorescência de Raio-X, respectivamente. O teor de enxofre, inserido na cadeia polimérica, pode ser correlacionado com o IEC assim como a hidrofobicidade do polímero sulfonado, que pode ser quantificada pela capacidade de sorver água.

A Tabela 8 apresenta os resultados da capacidade de troca iônica (IEC) e o teor de enxofre dos polímeros sulfonados. Pode-se observar que a Nafion[®] possui IEC (0,84 meq.H⁺/g pol.) dez vezes maior do que a PEI, polímero de engenharia muito hidrofóbico. À medida que o grau de sulfonação aumenta há um aumento do IEC. O teor de enxofre avaliado pela técnica de fluorescência de Raio-X serviu para reforçar os resultados obtidos por IEC, mostrando que um aumento de grupo sulfônico está correlacionado com a inserção de enxofre na cadeia.

Observa-se que a relação tempo e temperatura reacional não apresentaram uma relação linear quanto ao grau de sulfonação do polímero, ou seja, não se pôde relacionar a influência do tempo reacional no grau de sulfonação. Pela literatura observa-se que quanto maior a temperatura e o tempo reacional, maior será o grau de sulfonação do polímero [ZAIDI, 2003].

Em nosso caso, a influência das condições de preparo para o agente sulfonante, sulfato de acetila, puderam contribuir para uma variação no grau de sulfonação do polímero. Parâmetros como tempo e temperatura de reação podem influenciar na cinética da reação. Apesar disto, pode-se observar que a introdução de grupos sulfônicos foi evidenciada com o aumento da capacidade de troca iônica (2 sítios), conforme apresentada no Figura 21.

Tabela 8– Capacidade de Troca Iônica e Análise Elementar dos polímeros

Reação	IEC	%S	[η]	T _g (°C)	% W _{250°C} (% massa perdida a 250°C)	Início da T _{deg} (°C)	Sorção em água (%H ₂ O)
Nafion [®] ™	0,84	0,79	n.a.	112	1,49 (+3,4) ^c	452,0(460,0)	14
PEI	0,08	n.a	0,37	212,6	0,89	526,3(527,7)	0
SPEI-16 ^{*a}	0,77	0,74	0,08	204,7	8,53	520,4(X)	9,80
SPEI-17 ^{*a}	0,44	0,021	0,38	214,7	3,6	528,9(539,0)	1,50
SPEI-18 ^{*a}	0,62	0,25	0,24	214,9	4,1	531,7(543,3)	2,29
SPEI-20 ^{*a}	0,35	0,025	0,36	214,5	3,36	522,1(525,7)	0,91
SPEI-21 ^b	n.a	0,184	0,31	209	7,61	528,0 (529,1)	n.a
SPEI-22 ^b	n.a	0,083	0,14	217	3,47	531,8(535,9)	0,10
SPEI-23 ^b	n.a	0,062	0,41	205,6	2,79	526,1(534,8)	n.a

n.a– não analisado

*a- Reagentes de sulfonação em razão molar para dois sítios de sulfonação;

b- Um sítio de sulfonação.

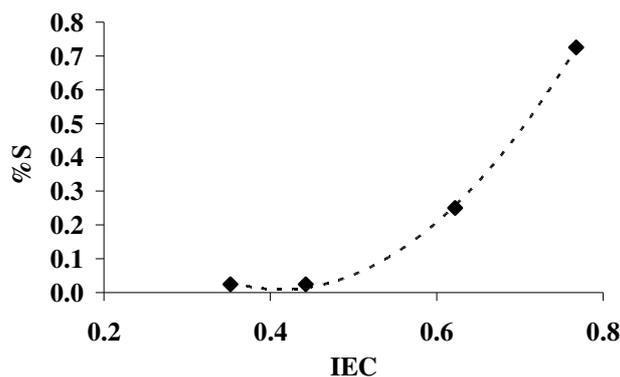


Figura 21 – Correlação da Capacidade de Troca Iônica (IEC) com o teor de enxofre para a reação em proporção estequiométrica de dois sítios por mero

A Figura 21 mostra que a capacidade de troca iônica aumenta com o teor de enxofre. Isto indica que a troca iônica está relacionada com a introdução de grupos sulfônicos na cadeia, conforme esperado.

A Figura 22 mostra a correlação da sorção em água com o aumento do grau de sulfonação. A presença do grupo sulfônico permite que o polímero possua um maior caráter hidrofílico. A água em contato com o polímero sulfonado permite que os grupos sulfônicos sejam envolvidos por moléculas de água, permitindo que o filme fique mais inchado quando aumenta o teor de grupos aniônicos, $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ [FIMRITE, 2002].

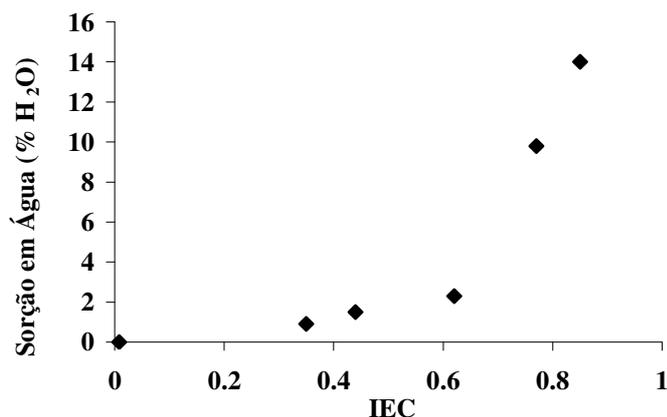


Figura 22: Efeito do teor de grupos sulfônicos na sorção de água da amostra

O modelo apresentado na Figura 23 representa a conformação das moléculas de água em torno de um grupo sulfônico.

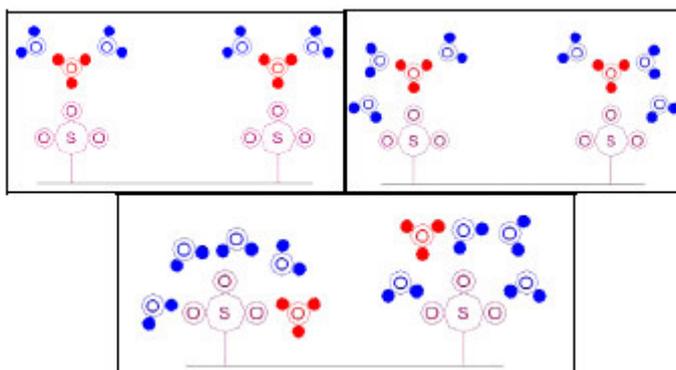


Figura 23 – Esquema do Diagrama de hidratação da Nafion[®] para diferentes quantidades de moléculas de água por grupo sulfônico (3 – 5). Os íons hidroxônio estão em vermelho, moléculas formando uma “concha” de hidratação primária são apresentadas em azul e o grupo sulfônico em roxo [FIMRITE, 2002].

A análise estrutural da poli(éter imida) sulfonada foi realizada através da espectrometria na região do infravermelho. Esta técnica avalia a estrutura química da amostra através da radiação infravermelha situada entre as regiões do visível e das microondas, na faixa de frequência entre 4000 e 400 cm^{-1} . A radiação infravermelha, quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular (responsável pela deformação angular e axial), onde a frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas

dos átomos, das constantes de forças das ligações e da geometria dos átomos [SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000].

A sulfonação que ocorre prioritariamente no anel aromático, tendo a ligação éter como grupo funcional vizinho, pode ser identificada no FTIR através de novas frequências de vibrações, principalmente quando se compara com o polímero precursor, a PEI. Os espectros de absorção no infravermelho mostram que os polímeros sulfonados, em solução, apresentam picos mais definidos do que na forma de filmes. Primeiramente, foram feitas análises dos respectivos solventes, tais como NMP, clorofórmio e dimetilsulfóxido (DMSO), a fim de observar qual menos interferiria na leitura das absorções características do polímero precursor, PEI, e do modificado, SPEI. Baseado nas absorções, três solventes foram analisados no FTIR. Dentre eles, o clorofórmio apresentou absorções que não se sobrepõem às do polímero em estudo. A Figura 24 mostra o espectro do clorofórmio, que apresenta dois picos intensos na região de 1215 e 754 cm^{-1} , característico das deformações de ligação C-Cl e C-H, respectivamente.

Desta forma, o clorofórmio foi considerado o solvente ideal para caracterizar os polímeros sulfonados, devido à presença de poucas absorções na região de 1800- 1300 cm^{-1} , o que possibilita tanto a análise qualitativa como quantitativa.

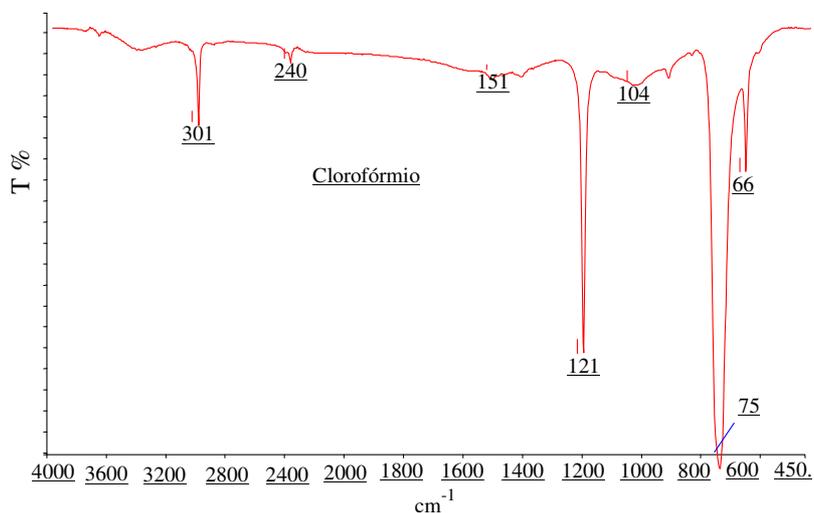


Figura 24 – Espectro de FTIR do Clorofórmio

A Tabela 9 mostra uma relação de absorções importantes para o presente trabalho.

Tabela 9 - Principais absorções de solvente e polímeros sulfonados

Amostra	Região, cm^{-1}	Grupos Funcionais	Ref.
Clorofórmio	3000	CH aromático	[SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000]
	1200	CCl, deform. angular	
	750	CH	
Ácidos Sulfônicos	1350- 1342	S=O, deform. Axial;	[SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000]
	1165-1150	S=O, defor. simétrica	
Nafion [®]	1060	S-O, deform.	[QIN XIN, 2004]
	1058-1014	Simétrica;	
		SO ₃ H	
SPEI	1780	C=O	[IN-CHUL KIM <i>et al</i> , 2003]
	1680	C=O (----SO ₃ H)	[ZAIDI, 2003]
	1370	C-N	[PINTO <i>et al</i> , 2006]
	1028	SO ₃ H	
SPEI	1724	C=O	Este trabalho
	1673	C=O (----SO ₃ H)	

A Tabela 8 mostra como o grupo sulfônico pode influenciar no desdobramento do grupo carboxílico. É observado que polímeros sulfonados apresentam desdobramento do pico da carbonila, que aparece em 1780 cm^{-1} , em outro pico na região de $1680\text{-}73 \text{ cm}^{-1}$. Este efeito, em geral, ocorre quando existem interação ou complexação de compostos orgânicos.

Os espectros de absorção da PEI e SPEI foram avaliados baseados em amostras com diferentes graus de sulfonação, previamente quantificada por IEC. Cada amostra foi preparada a partir de uma solução de polímero a 25% (p/v), utilizando clorofórmio como solvente. Os espectros a seguir mostram que a sulfonação foi efetiva.

As Figuras 25 e 26 mostram espectros comparativos de FTIR da PEI com a SPEI, em diferentes graus de enxofre, quantificada pela capacidade de troca iônica (IEC). A capacidade de troca iônica dos polímeros obedece a seguinte ordem decrescente: SPEI 16 > SPEI 18 > SPEI 20 > PEI.

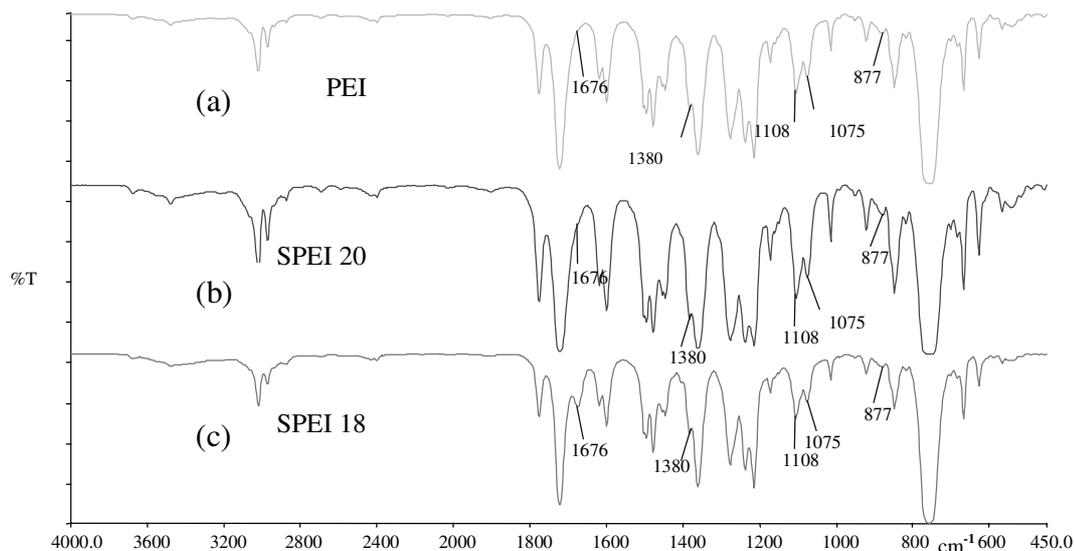


Figura 25 – Espectros de Infravermelho comparativos da PEI e polímeros sulfonados em clorofórmio (25%): (a) PEI; (b) SPEI 20 com menor IEC e (c) SPEI 18 com maior IEC.

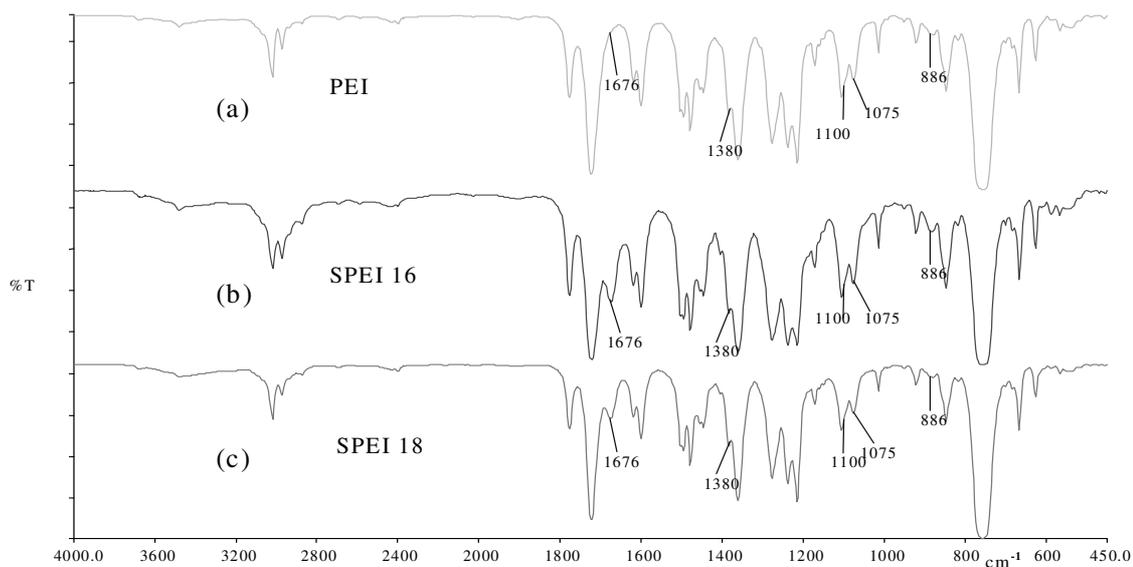


Figura 26 – Espectros de Infravermelho comparativos da PEI e polímeros sulfonados em clorofórmio(25%): (a) PEI; (b) SPEI 16 com maior IEC e (c) SPEI 18 com menor IEC.

Os espectros foram obtidos a partir dos polímeros em solução (25%, em Clorofórmio), em célula vazada de KBr. É importante ressaltar que através deste procedimento foi possível observar uma absorção característica do aumento do grau de sulfonação do polímero, antes não observado com as amostras na forma de filmes ou em outro solvente, tal como o NMP.

Em geral, verifica-se que as bandas de absorção dos segmentos correspondentes à poli(éter imida) e polímeros sulfonados, encontrados na região de 1777 e 1725 cm^{-1} , representam o estiramento da ligação C=O do grupo imida. A vibração dos dois grupos carbonila presentes no grupo imida está localizado na região 1770–1780 cm^{-1} e 1720–1730 cm^{-1} . Porém, na região de 1676 cm^{-1} observou-se que o pico aumenta de intensidade, para os seguintes polímeros: SPEI 20 < SPEI 18 < SPEI 16.

Pinto et al [2006] e Zaidi et al [2003] observaram que uma absorção na região de 1675 cm^{-1} representa a interação do grupo sulfônico, presente no anel aromático, com a carbonila do anel heterocíclico-imida. A indisponibilidade de amostra padrão para a uma análise quantitativa nos levou a considerar a intensidade do pico em 1670 cm^{-1} com relação ao polímero precursor, que também foi correlacionado com a capacidade de troca iônica das amostras. Desta forma, foi possível obter uma análise semi-quantitativa dos polímeros sulfonados. Sendo assim, a análise de infravermelho pode indicar que houve sulfonação no polímero.

Outras absorções comuns aos polímeros, com e sem sulfonação, podem ser observadas nos espectros de FTIR. O estiramento devido à ligação C-N do grupo imida é observado no pico 1360 cm^{-1} [KIM *et al*, 2002]. Na região 1276 e 1238 cm^{-1} observa-se a deformação axial assimétrica C-O-C do grupo fenil-éter e em 777 cm^{-1} a deformação angular fora do plano da ligação C-H, assim como bandas características para o grupo sulfônico -SO₃H, presentes nas regiões de 1120-1230, 1342-1350 e 1150-1165 cm^{-1} [COUTINHO *et al*, 2005].

A viscosidade intrínseca dos polímeros sulfonados apresentou as mesmas características reportadas na Tabela 2, como a redução da viscosidade com o aumento do grau de sulfonação (Figura 27). A discussão sobre a viscosidade intrínseca foi apresentada anteriormente, quando da discussão sobre as condições reacionais e os resultados das reações.

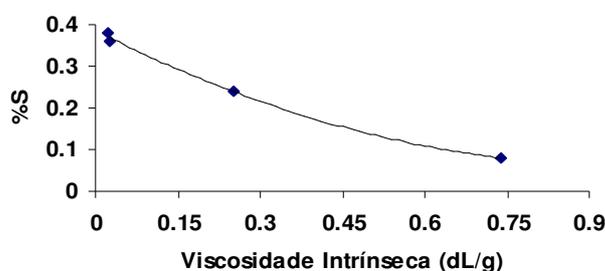


Figura 27 – Viscosidade Intrínseca dos polímeros sulfonados (SPEI) em função do teor de enxofre com proporções estequiométricas para dois sítios de sulfonação.

A partir da Figura 28 pode-se inferir que a estabilidade térmica do polímero está relacionada com a quantidade de grupos sulfônicos inseridos na matriz polimérica. Desse modo, os polímeros com um maior grau de sulfonação apresentam uma maior perda de massa. Pode-se verificar que as amostras SPEI 20 e SPEI 21, ambas sulfonadas a 60°C por 30 min, apresentaram diferentes perdas de massa a 250°C, correspondendo a 3,36 e 7,61%, respectivamente (vide Tabela 7). No primeiro caso, o polímero foi sulfonado em meio reacional com excesso de reagentes, equivalente a dois sítios reacionais por mero. E no segundo, o meio reacional foi equivalente a um sítio reacional, isto é, com reagentes sulfonantes e polímero em razão equimolar. Os resultados mostram que, nessa comparação, o meio reacional com agente sulfonante em menor concentração (1 sítio) levou a um polímero com maior grau de sulfonação. Este fato mostra que existe a possibilidade de ocorrer degradação do agente sulfonante, que conseqüentemente leva a menor eficiência na reação de sulfonação.

Analisando as curvas de análise térmica da poli(éter imida) sulfonada, SPEI (Figura 28 e Figura 29) e da Nafion[®] (Figura 30), observa-se a SPEI apresentou uma significativa perda de massa a temperaturas superiores a 200°C, porém mantendo a sua estabilidade térmica a temperaturas inferiores a 520°C. Observa-se que a Nafion[®] não apresenta uma perda de massa significativa na temperatura de análise, porém a literatura informa que esta perda acontece a partir de 50°C [ALMEIDA e KAWANO, 1998].

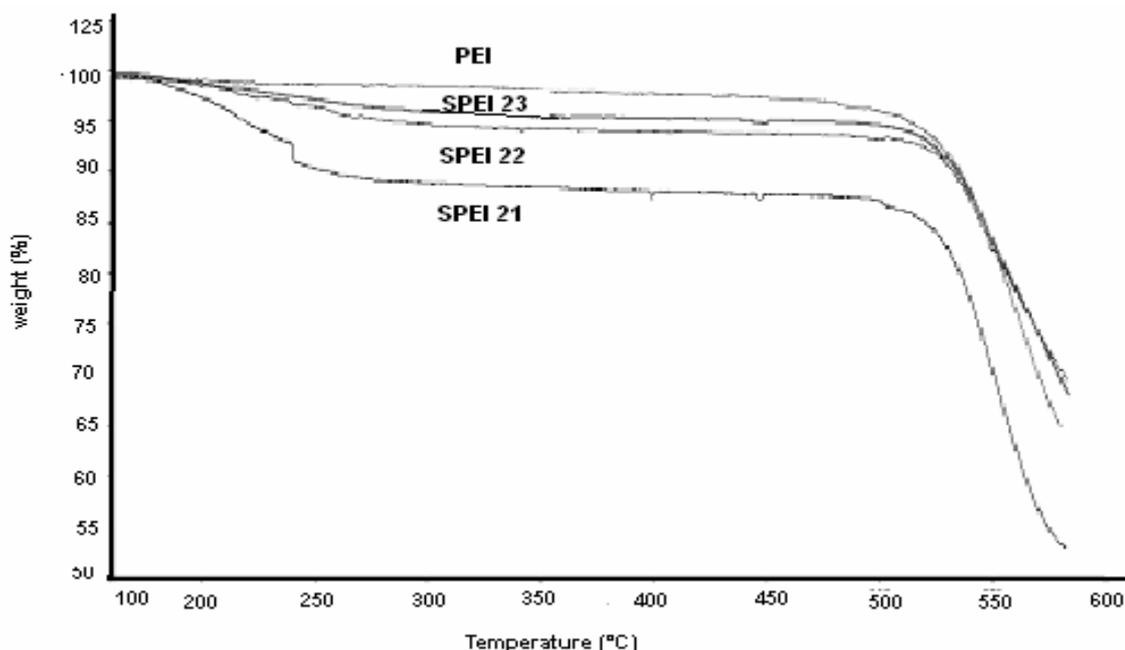


Figura 28 - Degradação térmica de SPEI com um sítio e diferentes graus de sulfonação.

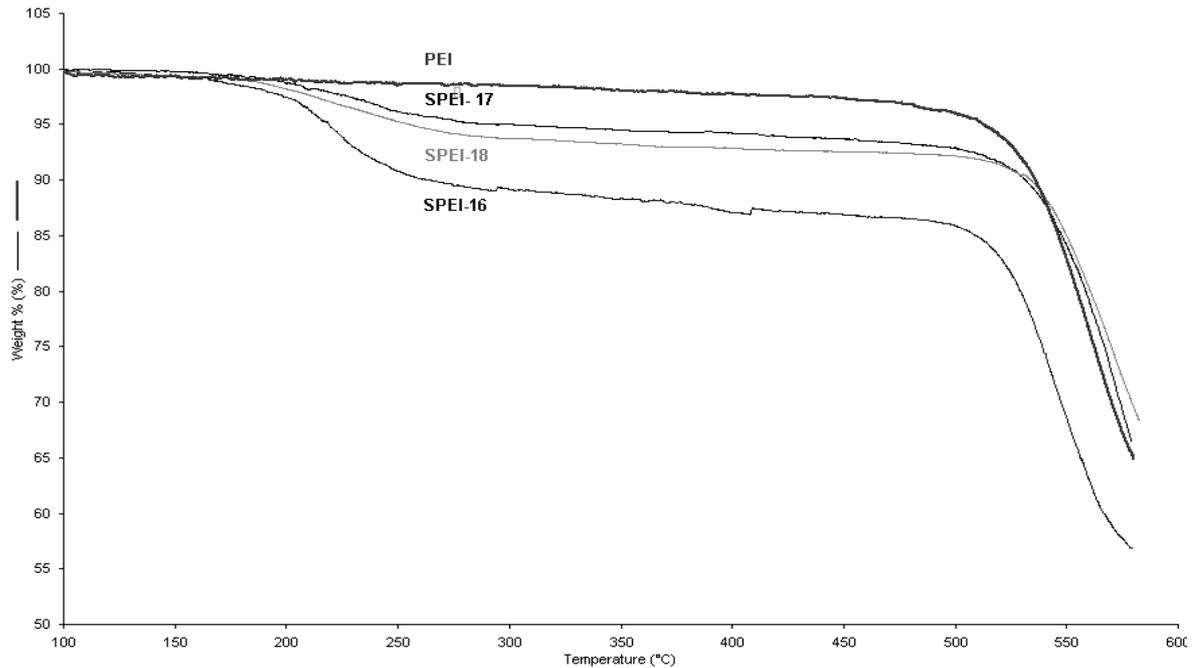


Figura 29 - Degradação térmica de SPEI com dois sítios e diferentes graus de sulfonação.

Essa perda de massa da Nafion[®] também foi observada no decorrer do presente trabalho (Figura 30). Em aplicações industriais, é interessante que a membrana de troca catiônica possua estabilidade térmica em temperaturas superiores a 90°C. Sendo assim, pode-se dizer que a SPEI pode ser aplicada a processos sem perda significativa de massa até 200°C.

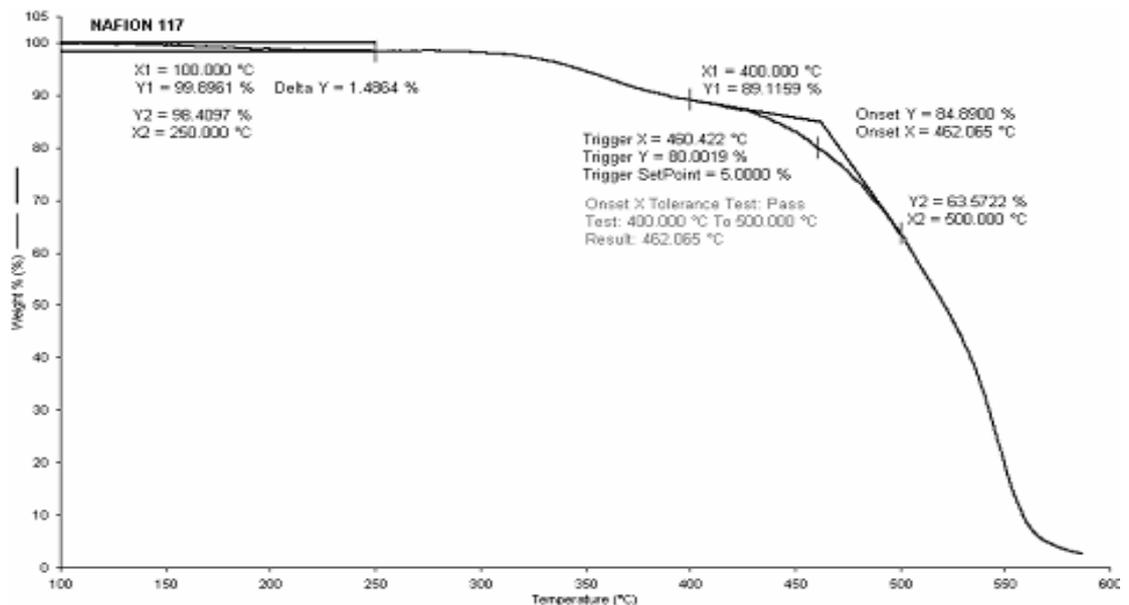


Figura 30 - Análise térmica da Nafion[®] apresentando 1,46% de perda de massa a 250°C, após ter 3,4% de perda no pré-tratamento térmico entre 60-150°C.

Pode-se perceber que o aumento do teor de enxofre leva ao aumento da perda de massa no primeiro estágio de degradação térmica. As Figuras 31 e 32 mostram o comportamento da perda de massa (%W) a 250 °C, tanto para os polímeros sulfonados com um sítio como para dois sítios reacionais. Apesar do teor de enxofre ser maior para o sistema de sulfonação com dois sítios, perda de massa no primeiro estágio, tanto para um sítio como dois sítios reacionais, ficou na faixa de 2,8- 8,5 %. As estabilidades térmicas das amostras de SPEI apresentaram valor superior à membrana comercial Nafion[®], indicando ser forte candidato para aplicações em temperaturas operacionais superiores a 200°C, mais que o dobro da temperatura admitida para a Nafion[®].

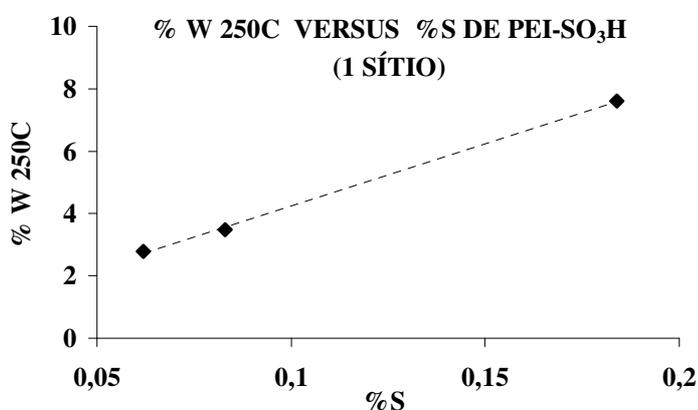


Figura 31: Perda de massa (% W) a 250°C para SPEI com proporção estequiométrica para um sítio

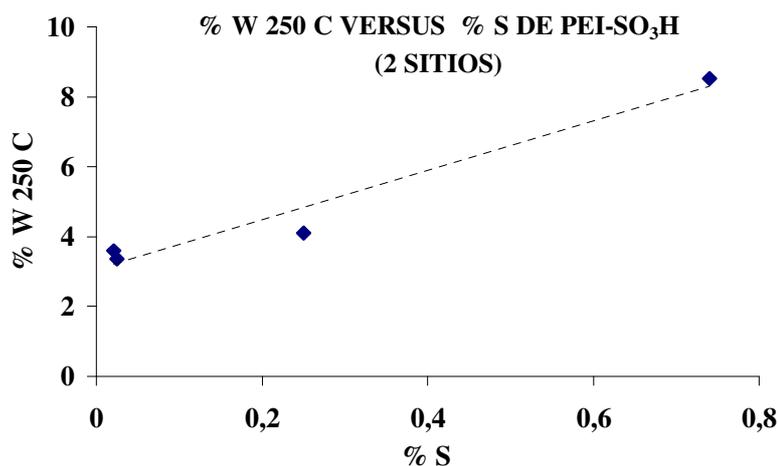


Figura 32 - Perda de massa (% W) a 250°C para SPEI com proporção estequiométrica para dois sítios

4.2 – Diálise das Soluções de NaCl/HCl

Primeiramente foram realizadas as diálises nas membranas preparadas em clorofórmio. Foram avaliados os resultados de permeabilidade de prótons em membranas com diferentes graus de sulfonação, obtendo-se a difusividade de prótons e sódio nas membranas após a etapa de modelagem e estimação de parâmetros. Em uma membrana catiônica o fluxo de prótons diminui ao longo do tempo até atingir-se o equilíbrio. Quanto maior for a quantidade de grupos sulfônicos presentes na matriz polimérica melhor será o transporte destes prótons, fazendo com que o polímero entre em equilíbrio mais rapidamente com a solução eletrolítica [VISSIER, 2001].

A diálise da Nafion[®], polímero comercial que apresenta o maior grau de sulfonação entre os estudados, é apresentada na Figura 33 para três diferentes concentrações de solução de NaCl e HCl. Observou-se que houve um aumento no fluxo de H⁺ de uma fase para outra relativamente proporcional ao aumento de concentração das soluções.

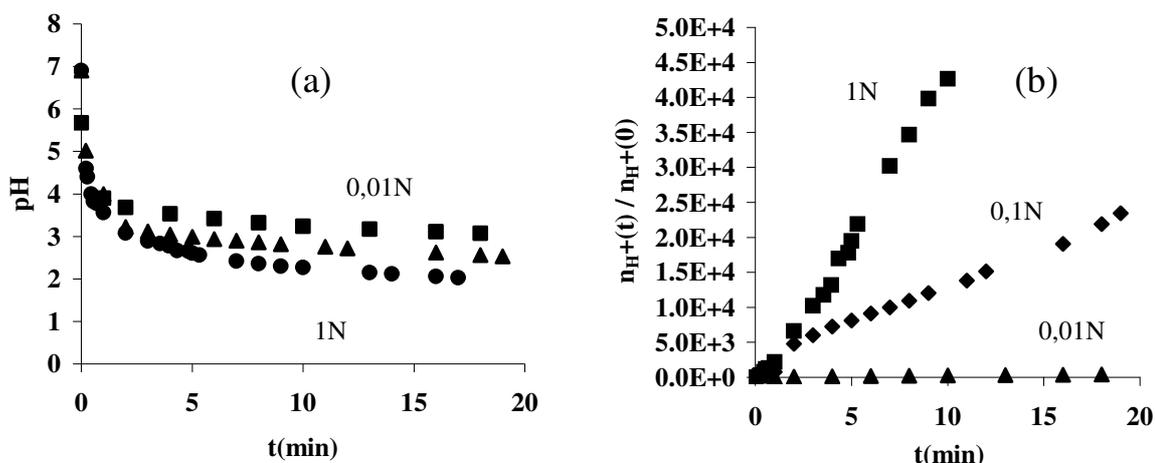


Figura 33 – Diálise de H⁺ na membrana comercial Nafion[®]. (a) pH vs tempo. (b) número de moles de prótons no tempo t em relação ao valor inicial, vs tempo

O processo de permeação de prótons em membranas catiônicas exemplifica a Diálise de Donnan, onde, nesse trabalho, o grupo sulfônico funciona como o agente carreador de prótons [KROL, 1997]. Um esquema simplificado do mecanismo da diálise de Donnan em função da concentração de eletrólitos é apresentado na Figura 34.

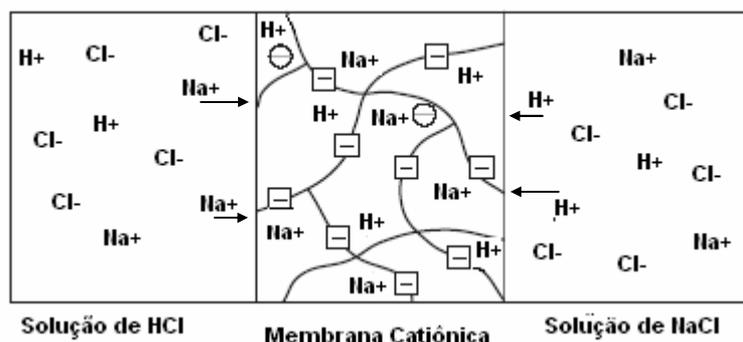


Figura 34 – Esquema da Diálise de Donnan em soluções eletrolíticas

Observa-se que em uma membrana catiônica o fluxo de cátions acontecerá em ambas as fases para uma mesma concentração, correspondendo ao princípio da eletroneutralidade. Baseado nos resultados obtidos da diálise da Nafion[®], foi proposta a verificação da permeação de prótons nas membranas de poli(éter imida) sulfonada, SPEI, para diferentes graus de sulfonação. A primeira etapa consistiu na preparação da membrana plana através da técnica de evaporação dos solventes clorofórmio e NMP. Os resultados serão apresentados e discutidos nos itens abaixo.

4.2.1 – Resultados Preliminares de Diálise da SPEI

As membranas feitas no laboratório de membranas do Instituto de Química da UERJ foram preparadas em clorofórmio, em temperatura ambiente com atmosfera de nitrogênio. Foram realizados testes de diálise da SPEI em soluções de NaCl / HCl de 0,01; 0,1 e 1,0 N, utilizando a mesma metodologia empregada para a diálise da Nafion[®]. A Figura 35 apresenta a diálise da SPEI 17 para diferentes concentrações de solução.

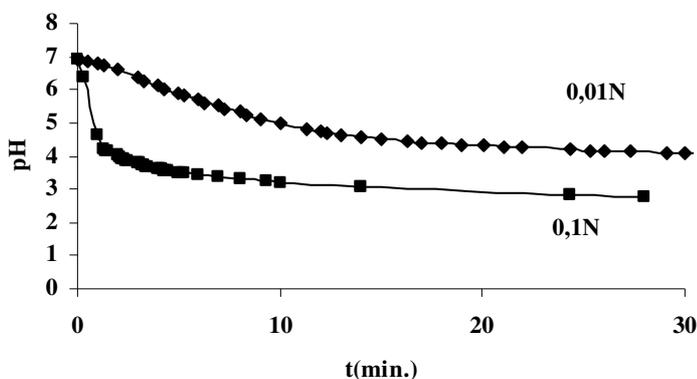


Figura 35 – Diálise de H⁺ da SPEI 17

Foi observado que o fluxo de prótons nesta membrana foi bastante alto, próximo ao da Nafion[®], já que em poucos minutos o pH pareceu estar próximo ao valor de equilíbrio. Resultados como capacidade de troca iônica, teor de enxofre e FTIR, mostraram que este polímero possui um baixo grau de sulfonação. Diante disto, esperava-se que o fluxo de prótons fosse menor que o da Nafion[®]. Logo pode-se inferir que a membrana utilizada para o teste possuía poros, que permitiram que o transporte de massa fosse convectivo e difusivo tornando o fluxo mais rápido.

Outras membranas foram testadas para diferentes graus de sulfonação, como a SPEI 20 apresentada na Figura 36.

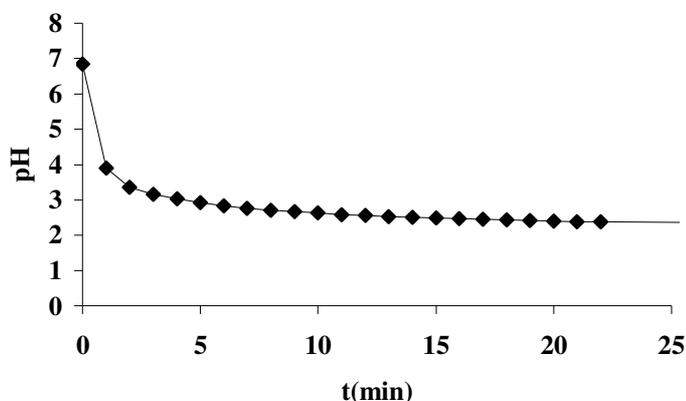


Figura 36 – Diálise de H⁺ na SPEI 20 a 1N

Observa-se que esta membrana apresentou o mesmo comportamento que a membrana anterior e que o fluxo de prótons foi muito elevado. Com o objetivo de serem alcançadas membranas com características densas para o processo de diálise, foram modificadas as condições de preparo da membrana. Primeiramente foi testada a técnica de evaporação do solvente onde a solução polimérica de 20-30% em clorofórmio foi espalhada na estufa em atmosfera mantida rica no solvente a temperatura ambiente por 24 horas. O controle de qualidade inicial para a verificação da porosidade da membrana foi a permeação de gases. Esse teste mostrou que as membranas não apresentavam seletividade à mistura de gases CO₂ / N₂ e a permeabilidade aos dois gases também foi lenta, ou seja, a permeabilidade próxima a da PEI. Baseado nisto realizou-se a diálise na SPEI 20 0,1N, na qual foi verificado que o processo pareceu entrar em equilíbrio rapidamente com um baixo fluxo de prótons (Figura 37).

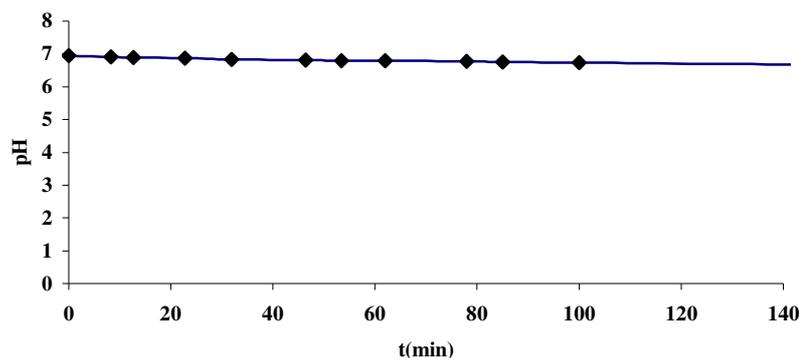


Figura 37 – Diálise de H^+ da SPEI 20 a 1N com nova membrana

Para um tempo maior de contato com a solução, foi observado que na diálise em concentrações a 1N ocorre uma queda abrupta de pH, apresentando assim um sistema instável (Figura 38). Este fenômeno pode estar associado ao ataque químico do ácido à membrana, que possuía uma espessura muito fina.

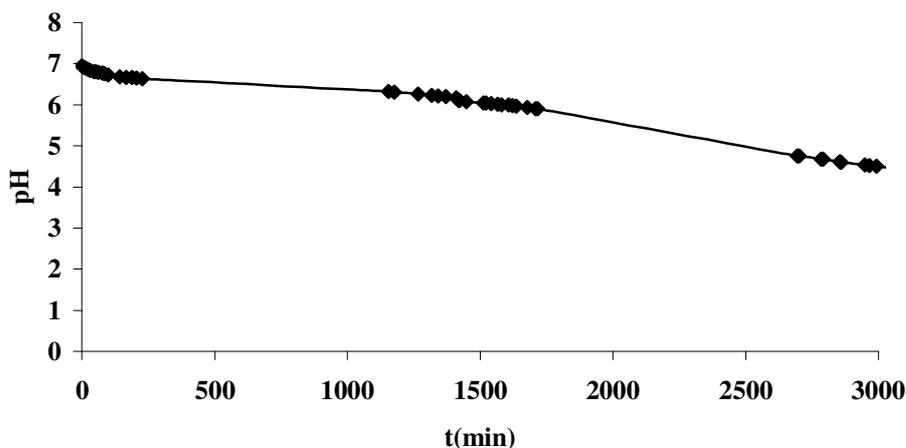


Figura 38 – Diálise da SPEI 20 a 1 N por um maior intervalo de tempo.

Apesar da PEI possuir boa resistência mecânica, térmica e química, quando sulfonada pode sofrer ataque por grupos ácidos na matriz polimérica. Um outro problema seria também a espessura da membrana. Quando o polímero é feito em clorofórmio, por ser este muito volátil, favorece prontamente a evaporação do solvente e a formação do filme. Sendo assim, quando a solução é pouco concentrada (inferior a 10% p/V), a espessura do filme fica muito fina. Uma solução seria aumentar a concentração, mas evita-se por problemas tecnológicos

pois a homogeneidade pode ficar prejudicada, além de perder-se muito material durante o espalhamento.

Uma outra alternativa utilizada para o preparo das membranas foi utilizar como solvente o NMP. Sendo este um solvente pouco volátil, a temperatura de processamento utilizada para a formação da membrana foi de 50 – 60°C com um tempo de exposição de 48 h. Optou-se também por preparar uma solução mais diluída em torno de 10% pois a espessura da membrana não fica muito fina com este solvente. O resultado está expresso no Figura 39 abaixo.

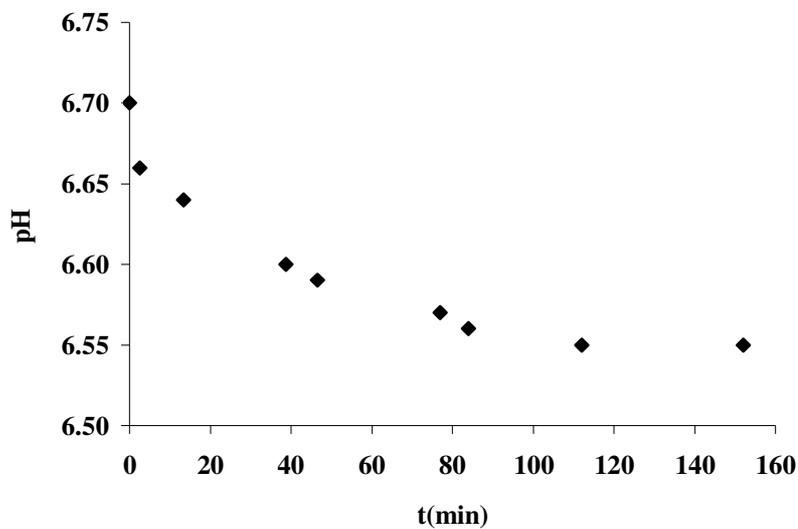


Figura 39 – SPEI 20 0,01N

Sendo solucionado o problema tecnológico, partiu-se a investigar a influência do grau de grupos sulfônicos e da concentração da solução na permeação e na difusão dos prótons.

Nas Figuras 40 e 41 serão apresentadas as curvas de pH como função do tempo para diferentes concentrações de solução.

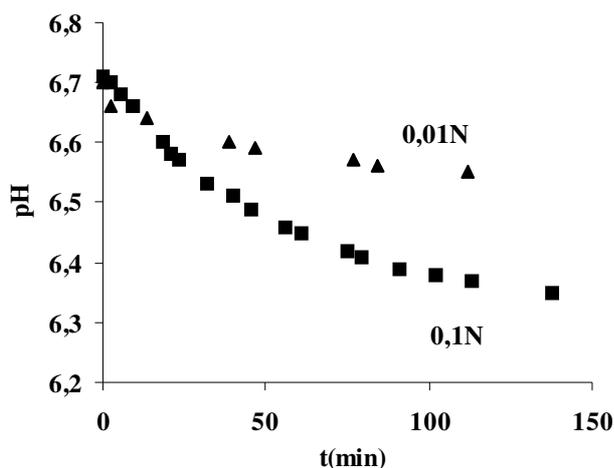


Figura 40 – Diálise da SPEI 20 (0,01 e 0,1N de HCl/NaCl)

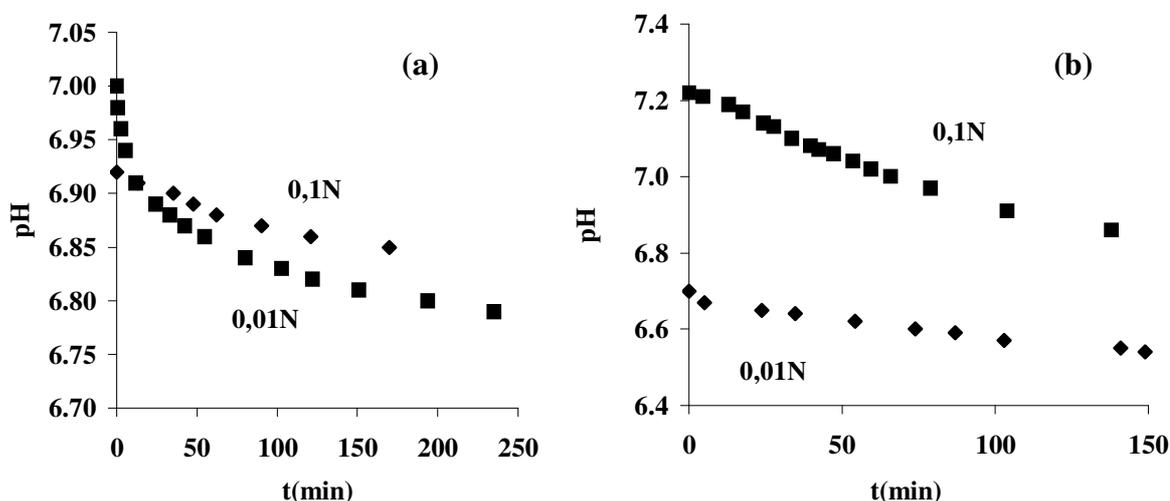


Figura 41 – Diálise a 0,01 e 0,1N de HCl/NaCl (a) SPEI 21 e (b) SPEI 22.

Foi observado que para a diálise nas membranas de SPEI a variação de pH na célula de NaCl foi maior para soluções mais concentradas. Porém observa-se que houve uma inversão na diálise da SPEI 20 que pode estar associado a algum erro experimental. A modelagem da diálise ajudará a investigar as possíveis causas deste resultado. Adicionalmente, as diálises realizadas para a SPEI 22, com pHs iniciais diferentes, alertaram para a necessidade de se iniciar os experimentos nas mesmas condições, o que facilita a análise dos dados e permite conclusões mais claras, apesar dessas informações serem alimentadas no modelo.

4.2.2 – Modelagem do Transporte de Prótons

Os dados de diálise obtidos experimentalmente foram utilizados para a estimação de parâmetros do modelo de transporte de prótons proposto no capítulo 3. Após as estimativas de parâmetros, foi avaliada a aderência entre correlação do modelo e dados experimentais. Nas figuras a seguir serão apresentados os resultados obtidos a partir do modelo proposto para os polímeros sulfonados Nafion[®] e SPEI. Foram correlacionados com o tempo experimental o pH da solução neutra e o número de moles de H⁺ no tempo t dividido pelo valor inicial (nHp).

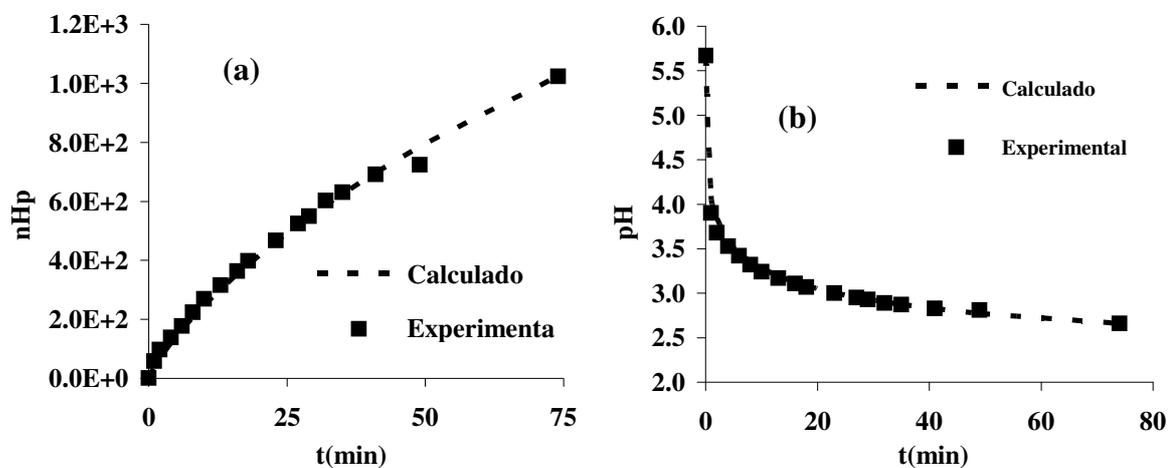


Figura 42 – Modelagem da Nafion[®] 0,01N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

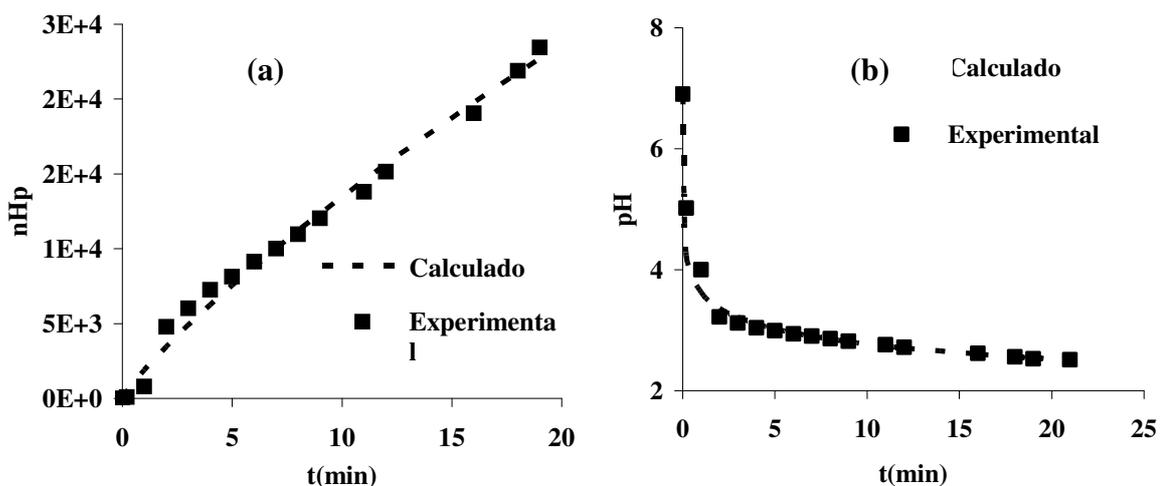


Figura 43 - Modelagem da Nafion[®] 0,1N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

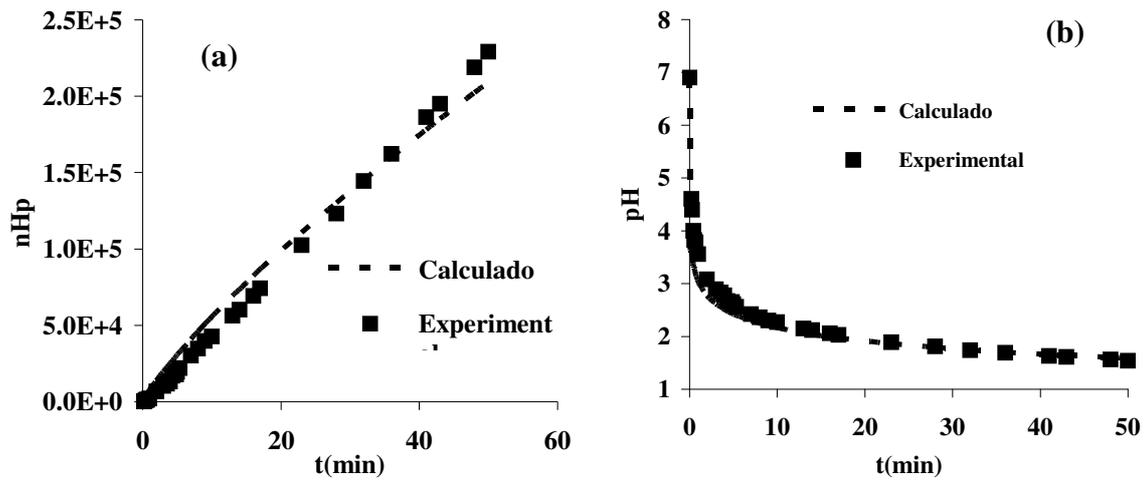


Figura 44 - Modelagem da Nafion® 1N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

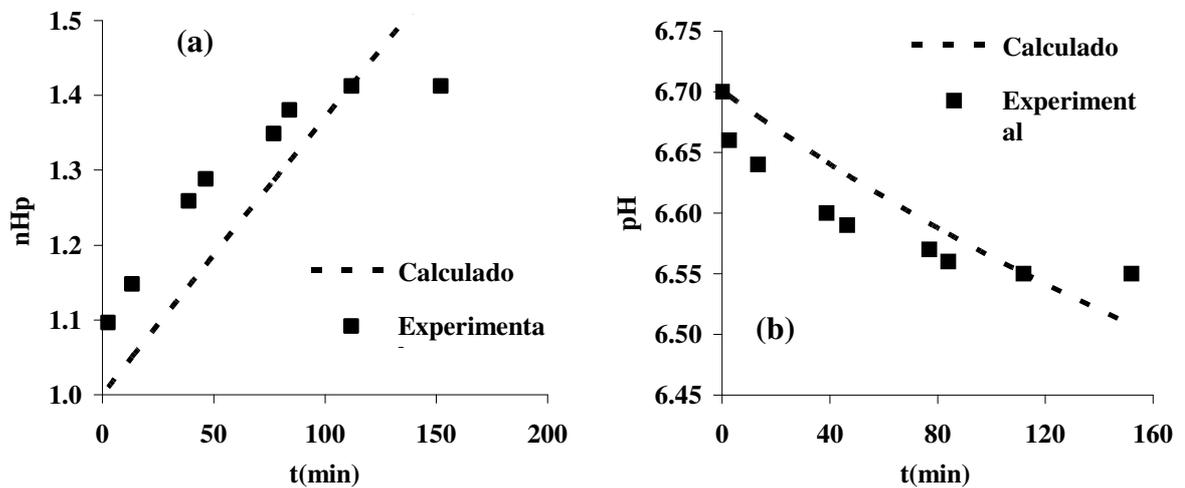


Figura 45 - Modelagem da SPEI 20 0,01N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

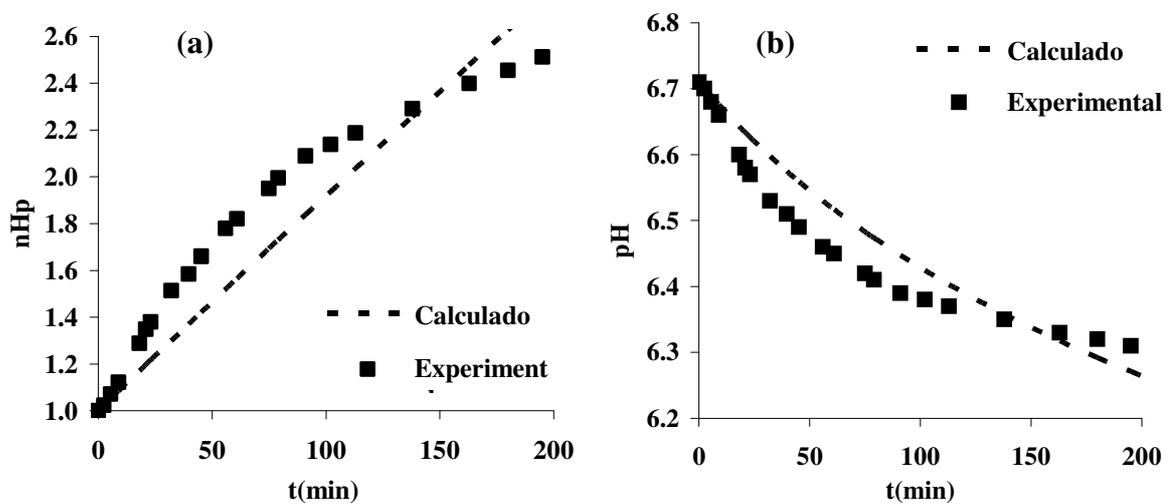


Figura 46 - Modelagem da SPEI 20 0,1N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

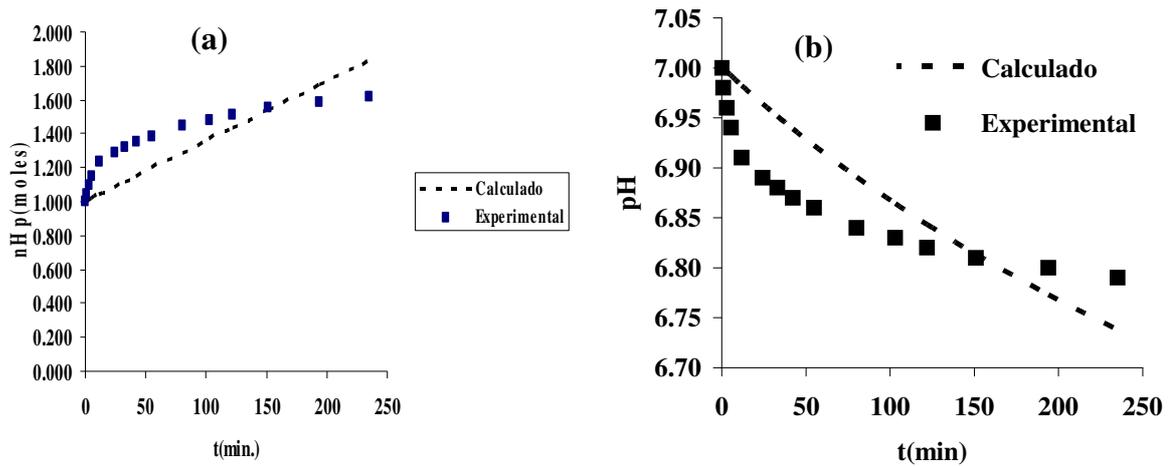


Figura 47 - Modelagem da SPEI 21 0,01N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

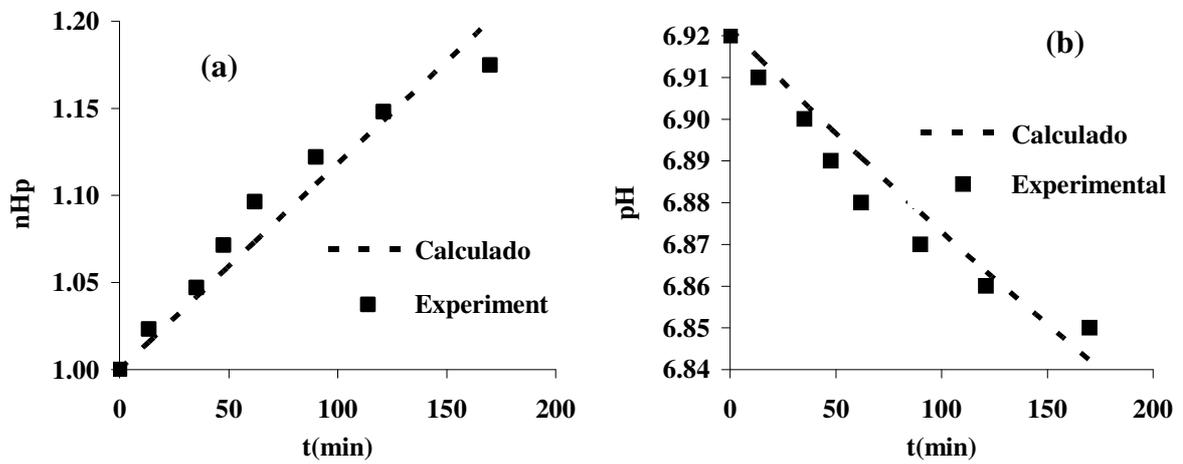


Figura 48 - Modelagem da SPEI 21 0,1N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

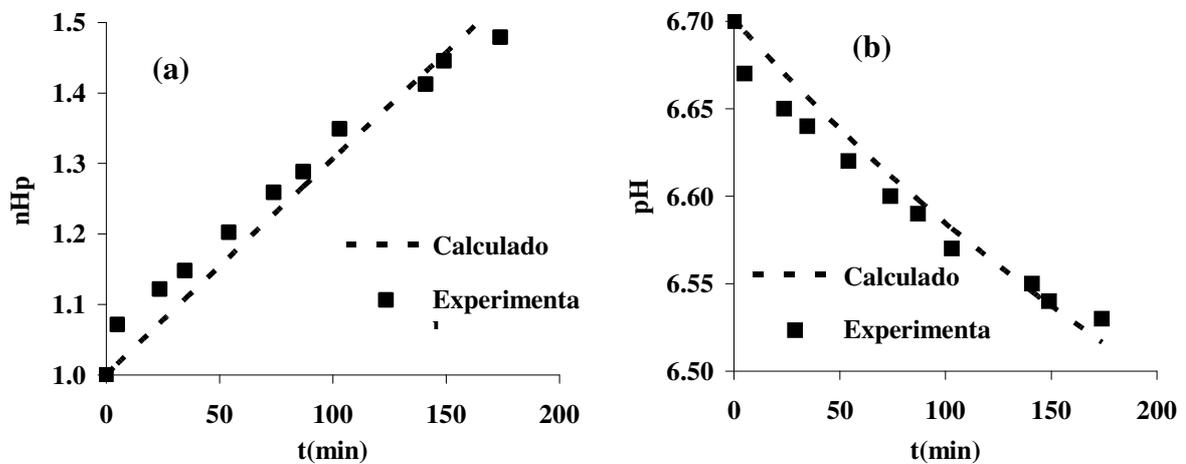


Figura 49 - Modelagem da SPEI 22 0,01N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

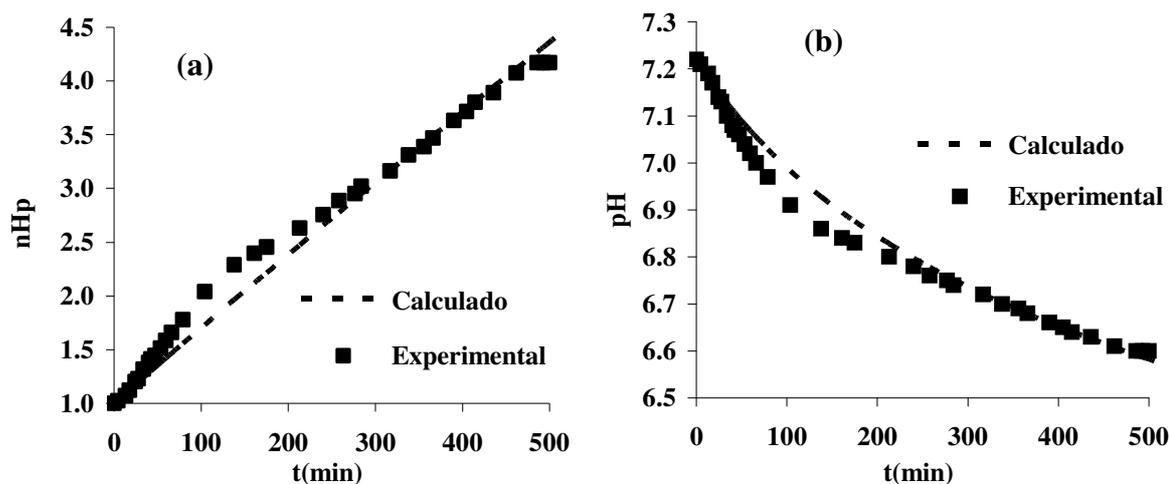


Figura 50 - Modelagem da SPEI 22 0, 1N (a) nHp vs tempo e (b) pH vs tempo

Observou-se através dos resultados de modelagem do transporte de H^+ pela Nafion[®] foi muito próximo ao resultado experimental para todas as concentrações. Verificou-se que a modelagem do transporte da SPEI 22 indicou uma falta de ajuste do modelo, de onde se pode pressupor que a modelagem necessita de maiores investimentos para que se torne mais adequada ao fenômeno em questão. Os resultados de modelagem para SPEI 20 e SPEI 21 apresentam comportamentos razoavelmente afastados do experimental, indica possivelmente problemas experimentais que podem estar associados a este resultado como evaporação da solução, morfologia irregular da membrana, etc.

Os valores de difusividade efetiva convergidos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Coeficientes de Difusão Estimados para Prótons em Diferentes Concentrações e Membranas

Membranas	D_{H^+} (m^2/s)	
	0,01N	0,1N
Nafion [®]	9,9E-05	2,5E-05
SPEI 20	1,6E-12	3,3E-13
SPEI 21	3,5E-12	1,2E-13
SPEI 22	4,1E-12	2,1E-13

Observou-se que os coeficientes de difusão de prótons nas membranas de poli(éter imida) sulfonada apresentaram valores bem inferiores à membrana comercial. Uma possível explicação para este resultado pode estar associado ao transporte de prótons nos sítios

sulfonados localizados na matriz polimérica. Como a Nafion[®] possui uma maior concentração de grupos sulfônicos, os prótons podem ser transportados através de “saltos” pelos sítios, enquanto que nos polímeros menos sulfonados a espécie iônica precisa difundir pelo polímero neutro, aumentando a resistência global ao transporte. Quanto maior for esta quantidade de sítios, mais eficiente será o transporte.

Nas figuras a seguir estão apresentadas as correlações de coeficiente de difusão efetivo com a concentração das soluções. Observa-se que há uma redução na difusividade efetiva dos prótons com o aumento da concentração de eletrólitos. Este tipo de comportamento pode estar associado à saturação dos sítios sulfônicos na matriz polimérica.

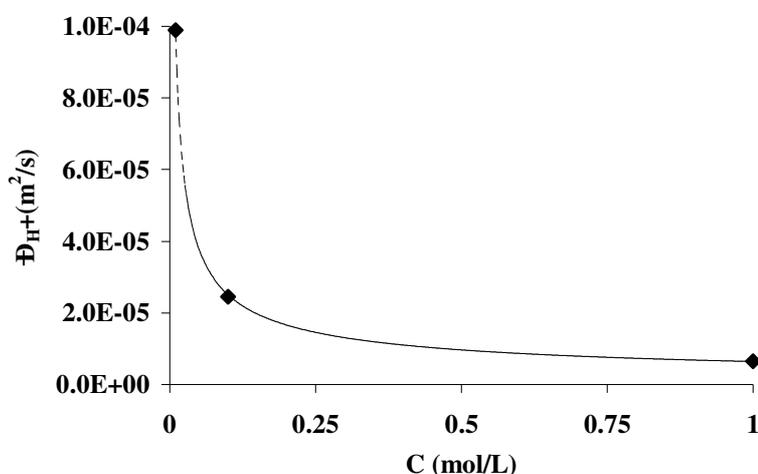


Figura 51 - Difusividade como função da concentração inicial na membrana Nafion[®]

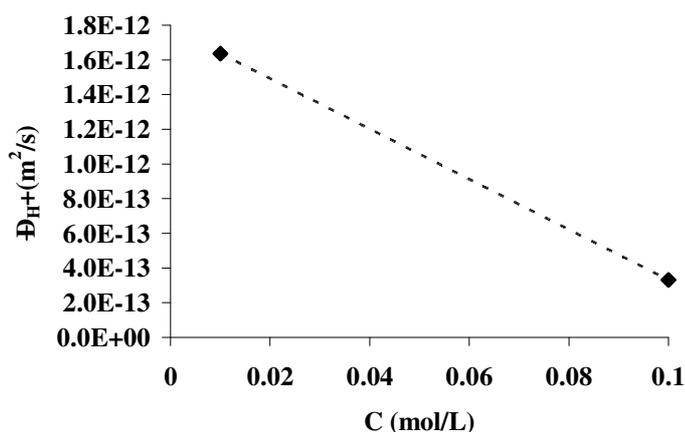


Figura 52 - Difusividade como função da concentração inicial na membrana SPEI 20

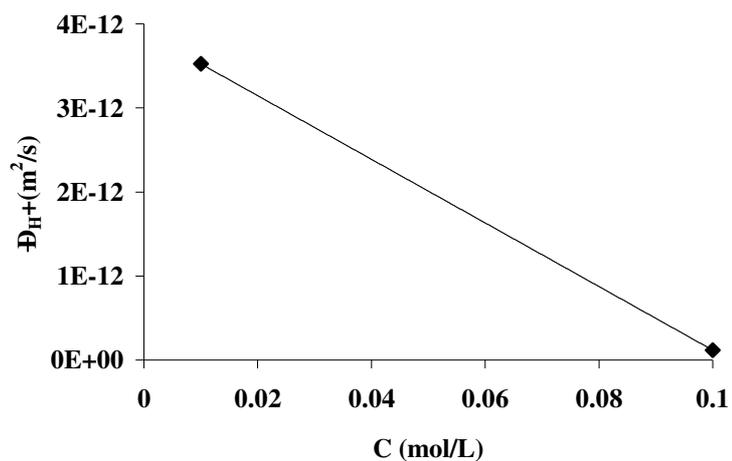


Figura 53 - Difusividade como função da contração inicial na membrana SPEI 21

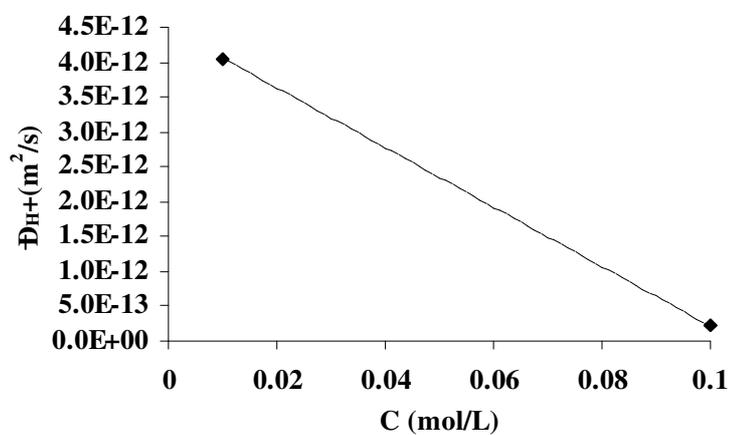


Figura 54 - Difusividade como função da contração inicial na membrana SPEI 22

Capítulo 5 - Conclusões

5 - Conclusões

Nesse trabalho foi estudada a funcionalização de um polímero de engenharia, a PEI, através de reação de sulfonação. Os polímeros obtidos em diferentes condições reacionais foram caracterizados através de técnicas analíticas e através da análise de propriedades físico-químicas. Esses polímeros foram utilizados no preparo de membranas para a permeação de prótons, através do processo de diálise. Foi realizada a modelagem do processo e, após o emprego de hipóteses simplificadoras, foi obtido o coeficiente de difusão efetivo de prótons na membrana.

Diante dos resultados obtidos, observou-se que a reação de sulfonação é um método eficaz para a obtenção de polímeros utilizados em membranas catiônicas. Pode-se evidenciar a sulfonação do polímero através dos testes de caracterização como FTIR, IEC e Fluorescência de raio-X.

A presença de grupos sulfônicos na poli(éter imida) foi capaz de aumentar o caráter hidrofílico do polímero. Esta característica se fez presente no aumento da sorção em água, capacidade de troca iônica do polímero e teor de enxofre. A permeação dos gases também é influenciada pela presença do grupo sulfônico, porém para que se valide esta informação é necessário que as condições deste processo sejam antecipadamente controladas. Visto que os polímeros sulfonados possuem esta característica hidrofílica, no preparo da membrana deve-se evitar ao máximo a presença de umidade, pois ela leva à formação de poros, que acaba por prejudicar a avaliação da permeação de gases e da diálise.

O aumento do grau de sulfonação da SPEI proporcionou uma diminuição na Tg do polímero conferindo uma maior mobilidade na cadeia, porém não reduziu significativamente a estabilidade térmica do mesmo. Nesta propriedade, pode-se dizer que a poli(éter imida) sulfonada possui uma estabilidade térmica superior à membrana comercial Nafion®.

A redução da viscosidade intrínseca com o aumento do grau de sulfonação da SPEI pode indicar que a introdução de grupos sulfônicos ocorreu de forma concomitante com a redução na massa molar do polímero. Em nosso caso, a reação de sulfonação do polímero ocorreu em presença do sulfato de acetila e ácido acético (ácido fraco, subproduto da reação).

E a estabilidade térmica do polímero obtido se manteve próxima a do polímero precursor. Logo, a redução da viscosidade pode estar correlacionada com a característica de um polieletrólito, que depende da distribuição e números de sítios presentes na cadeia polimérica.

Observou-se que as condições reacionais para com proporção estequiométrica para um sítio de sulfonação proporcionaram uma melhor eficiência na introdução de grupos sulfônicos por mero. Verificou-se através dos testes de caracterização que as propriedades físico-químicas do polímero não foram muito alteradas com o aumento do grau de sulfonação para com proporção estequiométrica para um sítio.

O processo de diálise demonstrou que a SPEI proporcionou um aumento no fluxo de prótons (H^+). Isto indica que os grupos sulfônicos presentes no polímero são os principais responsáveis por este transporte. Parâmetros como morfologia da membrana, espessura, concentração da solução, temperatura de processo etc, podem influenciar no transporte de prótons. Observou-se que as membranas de SPEI 21 e SPEI 22 que possuíam uma maior espessura, tiveram um fluxo de prótons menor que nas membranas mais finas, de forma coerente com o esperado em processos de transferência de massa através de membranas. Devido ao menor grau de sulfonação das SPEI obtidas em relação à membrana comercial, verificou-se que o fluxo de prótons ainda é inferior e muito lento. Para que tal condição de transporte seja melhorada, vê-se a necessidade de melhor investigação das condições reacionais para a obtenção de polímeros com um maior grau de sulfonação.

A modelagem cinética e termodinâmica da diálise pode ser importante para a análise do fenômeno de transporte nas membranas sulfonadas. Através da análise do transporte de prótons na Nafion[®], verificou-se que o modelo proposto permitiu uma correlação com valores observados bem próximos aos obtidos experimentalmente para todas as concentrações de solução. Observou-se que um aumento na concentração da solução pode levar a uma saturação dos sítios sulfônicos, levando a uma redução da difusividade efetiva dos prótons ao longo da matriz polimérica. Isto pode ser observado em todos os casos de diálise apresentados neste trabalho.

As diálises das SPEI apresentaram valores bem inferiores de transporte de prótons em relação à Nafion[®]. Neste caso, vê-se a necessidade de investimento no estudo da reação de

sulfonação para a obtenção de membranas com propriedades mais próximas da membrana comercial.

Baseado em tudo o que foi observado e discutido durante este trabalho pode-se dizer que a poli(éter imida) sulfonada pode ser uma forte candidata a membrana de permeação de prótons (PEM) que são muito utilizadas em sistemas de célula a combustível. Porém, o baixo grau de sulfonação encontrado nos polímeros ainda limita a sua utilização em algum processo industrial.

Capítulo 6 - Sugestões

6 - Sugestões

Ficam como sugestões para o prosseguimento da pesquisa:

- ✓ A investigação de novas condições reacionais para a sulfonação da poli(éter imida) avaliando sistematicamente o tempo reacional, temperatura reacional e quantidade de agente sulfonante;
- ✓ Verificar novos polímeros de engenharia da classe das poliimidadas para obtenção de membranas catiônicas;
- ✓ Estudar detalhadamente o processo de formação do agente sulfonante, sulfato de acetila, e a sua estabilidade na reação quanto aos parâmetros tempo e temperatura;
- ✓ Estudo da formação de mistura de polímeros sulfonados com não sulfonados para a obtenção de membranas com maiores estabilidades mecânica, térmica e hidrolítica;
- ✓ Estudo sistemático do processo de formação de membranas através da construção do diagrama de fases ternário do sistema polímero sulfonado / solvente / não solvente, por exemplo, SPEI / NMP / Água;
- ✓ Adaptação de um sistema de aquisição de dados acoplado ao sistema de diálise, com o objetivo melhorar a observação dos resultados experimentais, especialmente aumentando o número de espécies monitoradas;
- ✓ Utilização da membrana em outros processos industriais como osmose inversa fazendo uso de efluentes industriais.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

7 - Referência Bibliográfica

- ALMEIDA, S. H., KAWANO, Y. .Thermal behavior of nafion membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, P.569-577, 1999.
- ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. P., LEBEL, N. A., STEVENS, C. L. Química Orgânica. 2ª edição, Editora LTC, p. 321-323, 1976.
- ATKINS, P., PAULA, J. *Físico-Química*. 7ª Edição, Editora LTC, 2004.
- AZEVEDO, M. G. **Membranas de Troca Iônica a base de polímeros termorresistentes para eletrodialise e célula à combustível**. Proposta de Pesquisa de Tese de Doutorado PEQ/COPPE/UFRJ, 2002.
- BAKER, R. W. Ion exchange membrane processes–electrodialysis. BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, 2004. Chapter 10, p. 393-423.
- BAKER, R. W. Other membrane processes. BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. Second Edition, 1984. Chapter 13, p. 491-521.
- BILLMEYER, F. W. J. Ciência de los polímeros. Editorial Reverté, S. A., 2ª edición, p. 85-91, 1975.
- COUTINHO, F. M. B., REZENDE, S. M., SOARES, B. G., REIS, S. C. M., REID, M. G., LACHTER, E. R., NASCIMENTO, R. S. V. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, n° 3, p. 186-192, 2005
- CUSHNIE Jr.. **Pollution Prevention and Control Technology for Plating Operations**. Reproduced with permission from the National Center for Manufacturing Sciences (NCMS), Ann Arbor, Michigan. P.137-143, 1994.

FIMRITE, J. A. **Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes**. (Tese de Doutorado). B.Eng., University of Victoria, Chapter 2, 2002.

GUIMARÃES, P. I. C. **Fique por Dentro: Funcionalização de Polímeros**. Disponível em : <<http://www.jorplast.com.br/jpmar04/pag18.html>>. Acesso 8 de fevereiro de 2006, 00:26: 29.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., **Processos de separação com membranas**, Apostila da Escola Piloto/ COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

HAMIL, H. F.. The application of donnan dialysis to electroplating washwater treatment. In: FOURTH CONFERENCE ON ADVANCED POLLUTION CONTROL FOR THE METAL FINISHING INDUSTRY, 1982, Southwest Research Institute.

HANDLÍŔOVÁ, M., CICMANEC, P., PALATÝ, Z.. Dialysis of NiSO₄ in cylindrical cation-exchange membrane. *Chemical Papers*, 53(1), p. 22-25, 1999.

IN-CHUL KIM, KEW-HO LEE, TAE-MOON TAK. Synthesis and asymmetric nanofiltration membrane performance of heterogeneously sulfonated aromatic polyimides. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2483-2489, 2003.

IUPAC - Compendium of Chemical Terminology, 2005. Disponível em <http://www.iupac.org/goldbook/DT06889.pdf> . Acessado em junho de 2006.

KIM, I., LEE, K., TAK, T. Synthesis and asymmetric nanofiltration membrane performance of heterogeneously sulfonated aromatic polyimides. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, p. 2483-2489, 2003.

KROL, J. J. **Monopolar and bipolar ion exchange membranes – Mass transport limitations** (Tese de Pós Doutorado). University of Twente, 1997.

LEE, C. H., PARK, H. B., CHUNG, Y. S., LEE, Y. M., FREEMAN, B. D. . Water sorption, proton conduction, and methanol permeation properties of sulfonated polyimide membranes cross-linked with *n,n*-bis (2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid (BES). *Macromolecules*, 39, p.755-764, 2005.

LIDE, D. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th Ed

LOBATO, J., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A., LINARES, J.J., MANJAVACAS, G. Synthesis and characterization of poly[2,2-(*m*-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs. *Journal of Membrane Science*, 280, p.351–362, 2006.

MANO, E.B., MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª edição, p.30-32, 1999.

MOLAU GE.. Heterogeneous ion-exchange membrane. *Journal Membrane Science*;8(3), 309-330, 1981.

NAGARALE, R.K., GOHIL, G.S., SHAHI, V. K. Recent developments on ion-exchange membranes electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119, p. 97–130, 2006.

NOBLE, R. D. Facilitated transport mechanism in fixed site carrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 60, 1991.

OKAMOTO, K., FUJII, M., OKAMYO, S., SUZUKI, H., TANAKA, K., KITA, H. Gas permeation properties of poly (ether imide) segmented copolymers. *Macromolecules*, 28, 6950-6956, 1995.

PINTO, B. P., SANTA MARIA, L. C., SENA, M. E. Sulfonated poly(ether imide): a versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous. *Materials Letters*, 2006.

PIROUX, F., ESPUCHE, E., MERCIER, R., PINÉRI, M., GEBEL, G. Gas transport mechanism in sulfonated polyimides - Consequences on gas selectivity. *Journal Membrane Science*, 209, p. 241-253, 2002.

ROBINSON, R. A., STOKES, R. H. *Electrolyte Solutions*, 2^a Ed., Butterworth Scientific Publications, Londres, 1959.

SHEN, L. Q., XU, Z. K., YANG, Q., SUN, H. L., WANG, S. Y., XU, Y. Y. Preparation and characterization of sulfonated polyetherimide/ polyetherimide blend membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, p.1709-1715, 2004.

SHEN, L. Q., XU, Z. K., YANG, Q., SUN, H. L., WANG, S. Y., XU, Y. Y. Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/ polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties. *Journal of Membrane Science*, 218, p. 279-293, 2003.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Editora LTC, 6^o edição, 2000.

SMITHA, B., SRIDHAR, KHAN, A. A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 225, p. 63-76, 2003.

STERN, S.A. Polymer for gas separation: the next decade. *Journal of Membrane Science*, 94, 1-65, 1994.

TAGER, A. A. Physical Chemistry of Polymers. MIR Publishers Moscow. Second edition, p. 454-468, 1978.

UTC FUEL CELLS, Disponível em http://www.utcfuelcells.com/fs/com/bin/fs_com_Page/0,9235,03557,00.html, Acessado em junho de 2006.

VARMA, I. K., THANGAMUTHU, R.; SUBRAMANIAN, P., LAKSHMI, M., BHATTACHARYA, S. Effect of sulfonation on thermal properties of poly (ether

imide)². Centre for Polymer Science and Engineering, Indian Institute of Technology, delhi; *High Performance Polymers*; 18 ; 115-126;2006

VISSER, C. R. **Electrolyte-membrane equilibria**. Electrodialytic, Recovery of acids and bases., chapter 2, 2001. (Tese de Doutorado)

WALLACE, R. M. Determination of stability constants by donnan membrane equilibrium: the uranyl sulfate complexes. *Journal Physical Chemical*, 71, p.1271, 1967.

WEISS, R. A., SHAW, M. T. Polymer Blend Proton Exchange Membranes. DOE Hydrogen Program. Institute of Materials Science, University of Connecticut 97 N. Eagleville Rd., 2004, p. 357-361

XINHUI YE , HE BAI, W.S. WINSTON HO, Synthesis and characterization of new sulfonated polyimides as proton-exchange membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 279, p. 570–577, 2006.

ÝSLAMOGLU, S., YÝLMAZ, L. Department of Chemical Engineering. Middle East Technical University.

ZAIDI, S. M. J.; “Polymer Sulfonation – “A versatile to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies”. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 28, p.183-194, 2003.

ZHENXING LIANG, WEIMIN CHEN, JIANGUO LIU, SULI WANG, ZHENHUA ZHOU, WENZHEN LI, GONGQUAN SUN, QIN XIN. FT-IR Study of the microstructure of Nafion[®] membrane. *Journal of Membrane Science*, 233, p. 39–44, 2004.

Apêndice A

Apêndice A – Termodinâmica de Sistemas Eletrolíticos

Nesse apêndice são apresentados elementos de termodinâmica de sistemas eletrolíticos utilizando-se como referência o livro-texto de ATKINS (2004).

A.1 - Teoria de Debye-Hückel

A partir das definições apresentadas no Capítulo 2, podem-se escrever as relações:

$$\frac{\mu}{RT} - \frac{\mu^*}{RT} = \ln(a) = \ln(a_{\pm}^{\nu}) = \nu \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm}) = \nu \ln(m_{\pm}) + \nu \ln(\gamma_{\pm}) \quad (\text{A.1})$$

$$\nu \ln(m_{\pm}) = \ln \left(\prod_j (\nu_{j,+})^{\nu_{j,+}} (\nu_{j,-})^{\nu_{j,-}} \right) + \sum_j \nu_j \ln(m_j) \quad \therefore \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\mu}{RT} = \frac{\mu'}{RT} + \sum_j \nu_j \ln(m_j) + \nu \ln(\gamma_{\pm}) \quad (\text{A.3})$$

onde μ' é um novo potencial químico de referência, independente da composição. Se não fosse pelo último termo, essa expressão seria análoga à expressão para o potencial químico de uma espécie em uma solução ideal. Soluções envolvendo apenas não-eletrólitos apresentam, em geral, comportamento ideal em uma faixa muito mais ampla de molalidades do que ocorre para as soluções envolvendo eletrólitos. Nesse último caso, o comportamento ideal ocorre, em geral, apenas à diluição infinita do eletrólito no solvente. Uma vez que a força de interação iônica é bem maior que as forças de interação dispersivas (forças de London ou de van der Waals), para uma mesma distância entre as espécies, a não-idealidade em sistemas eletrolíticos é devida, principalmente, às forças iônicas. Sendo assim, o termo de não-idealidade $RT\nu \ln(\gamma_{\pm})$ pode ser calculado, como uma boa aproximação, como sendo a energia necessária para transformar um sistema de não-eletrólitos em um sistema de eletrólitos, dada uma configuração das espécies (dessa forma, toda a não-idealidade do sistema é atribuída às forças iônicas). Sendo assim,

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{We}{RT\nu} \quad (\text{A.4})$$

onde We é o trabalho para conferir a carga desejada às espécies inicialmente (e hipoteticamente) sem carga, na configuração do sistema. De forma análoga, define-se

$$\ln(\gamma_{j,+}) = \frac{We_{j,+}}{RT} \quad \text{e} \quad \ln(\gamma_{j,-}) = \frac{We_{j,-}}{RT} \quad (\text{A.5})$$

onde $We_{j,+}$ e $We_{j,-}$ são, respectivamente, os trabalhos para carregar as espécies positivas e as negativas do eletrólito j .

O potencial de Coulomb para uma distância r de um íon isolado de carga $z_i e^-$ em um meio com permissividade ϵ é dado por:

$$\phi_i = \frac{z_i e^-}{4\pi\epsilon r} \quad (\text{A.6})$$

Uma importante característica do sistema eletrolítico é que, devido à atração entre íons de cargas opostas e à repulsão entre íons de mesma carga, em volta de um cátion é mais provável encontrar ânions do que cátions, e vice-versa. As espécies em torno de um íon central formam a chamada “atmosfera iônica”. Nessa situação, o potencial de Coulomb deve ser substituído por:

$$\phi_i = \frac{z_i e^-}{4\pi\epsilon r} \exp\left(\frac{-r}{r_d}\right) \quad (\text{A.7})$$

onde r_d é o *comprimento de Debye*. Essa constante pode ser calculada como função do potencial ϕ_i e da densidade de carga ρ_i . Para tal, utiliza-se a equação de Poisson:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon} \quad (\text{A.8})$$

Substituindo a última expressão para ϕ_i na equação anterior, obtém-se

$$r_d^2 = -\frac{\epsilon \phi_i}{\rho_i} \quad (\text{A.9})$$

Para obter-se o valor de r_d é necessária uma relação entre ϕ_i e ρ_i . Para tal, Debye e Hückel utilizaram a distribuição de Boltzmann para determinar a probabilidade de ocorrer uma dada energia de interação entre duas espécies (e, conseqüentemente, de estarem afastados de uma certa distância). A energia potencial associada à interação é:

$$E_p = z_j e^- \phi_i \quad (\text{A.10})$$

A razão entre a concentração molar na espécie k na atmosfera iônica (c'_k) e a concentração molar na solução (c_k) é dada por:

$$\frac{c'_k}{c_k} = \exp\left(-\frac{z_k e^- \phi_k}{k_b T}\right) = \exp\left(-\frac{z_k F \phi_k}{R T}\right) \quad (\text{A.11})$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A densidade de carga é dada pela

soma das concentrações molares dos íons multiplicada pela carga por mol de íons, ou seja,

$$\rho_i = \sum_j c'_{j,+} z_{j,+} F + c'_{j,-} z_{j,-} F = \sum_j c_{j,+} z_{j,+} F \exp\left(-\frac{z_{j,+} F \phi_i}{R T}\right) + c_{j,-} z_{j,-} F \exp\left(-\frac{z_{j,-} F \phi_i}{R T}\right) \quad (\text{A.12})$$

Considerando que a energia de interação eletrostática média é pequena quando comparada com $k_b T$ (sendo uma boa aproximação para sistemas diluídos), pode-se simplificar a expressão anterior, obtendo-se

$$\rho_i \approx \sum_j (c_{j,+} z_{j,+} + c_{j,-} z_{j,-}) F - \sum_j (c_{j,+} (z_{j,+})^2 + c_{j,-} (z_{j,-})^2) \frac{F^2 \phi_i}{R T} \quad (\text{A.13})$$

O primeiro termo é nulo, pois a solução é eletricamente neutra. Em soluções diluídas a concentração molar pode ser aproximada pelo produto entre a molalidade e a massa específica do solvente (d). Assim,

$$\rho_i \approx \sum_j (m_{j,+} (z_{j,+})^2 + m_{j,-} (z_{j,-})^2) \frac{F^2 \phi_i d}{R T} \quad (\text{A.14})$$

Definindo a *força iônica* I como

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_j m_{j,+} (z_{j,+})^2 + m_{j,-} (z_{j,-})^2}{m^*} \right) \quad (\text{A.15})$$

tem-se que

$$\rho_i = -2 m^* I \frac{F^2 \phi_i d}{R T} \quad (\text{A.16})$$

sendo m^* uma molalidade de referência, usualmente 1 molal. A partir desse resultado pode-se determinar a constante r_d , sendo

$$r_d = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 m^* I F^2 d}} \quad (\text{A.17})$$

O potencial da atmosfera iônica (ϕ_{atm}) é o potencial do conjunto (atmosfera mais o íon central) menos o potencial do íon central (ϕ_{central}), ou seja,

$$\phi_{\text{atm}} = \phi - \phi_{\text{central}} = \frac{z_i e^-}{4\pi\epsilon r} \left[\exp\left(\frac{-r}{r_d}\right) - 1 \right] \quad (\text{A.18})$$

O potencial no íon central é dado por

$$\phi_{\text{atm}}(r \rightarrow 0) = -\frac{z_i e^-}{4\pi\epsilon r_d} \quad (\text{A.19})$$

Esse resultado indica que o potencial da atmosfera iônica é equivalente ao potencial de uma espécie única, com carga oposta à do íon central (mas de mesmo módulo), estando essa carga a uma distância r_d do íon central. Sendo q a carga do íon central,

$$\phi_{\text{atm}}(r \rightarrow 0) = -\frac{q}{4\pi\epsilon r_d} \quad (\text{A.20})$$

Dessa forma, o trabalho necessário para carregar um mol de íons é

$$We_i = N_A \int_0^{z_i e^-} \phi_{\text{atm}}(r \rightarrow 0) dq = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon r_d} \int_0^{z_i e^-} q dq = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_d} \quad (\text{A.21})$$

onde N_A é o número de Avogrado. A partir desse resultado pode-se calcular, então, $We_{j,+}$ e $We_{j,-}$, sendo

$$\begin{aligned} v_{j,+} \ln(\gamma_{j,+}) &= \frac{v_{j,+} We_{j,+}}{RT} = -\frac{v_{j,+} z_{j,+}^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_d RT} e \\ v_{j,-} \ln(\gamma_{j,-}) &= \frac{v_{j,-} We_{j,-}}{RT} = -\frac{v_{j,-} z_{j,-}^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_d RT} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Uma vez que

$$v \ln(\gamma_{\pm}) = \sum_j v_{j,+} \ln(\gamma_{j,+}) + v_{j,-} \ln(\gamma_{j,-}) \quad (\text{A.23})$$

tem-se que

$$v \ln(\gamma_{\pm}) = -\frac{F^2 \sum_j v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_{j,-} z_{j,-}^2}{8\pi\epsilon N_A r_d RT} \quad (\text{A.24})$$

A exigência de neutralidade quando da dissolução de um eletrólito acarreta:

$$v_{j,+} z_{j,+} + v_{j,-} z_{j,-} = 0 \quad \forall j \quad (\text{A.25})$$

Multiplicando por $z_{j,+}$ e por $z_{j,-}$,

$$v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_{j,-} z_{j,-} z_{j,+} = 0 \quad \text{e} \quad v_{j,+} z_{j,+} z_{j,-} + v_{j,-} z_{j,-}^2 = 0 \quad (\text{A.26})$$

Somando as duas expressões,

$$\begin{aligned} v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_{j,-} z_{j,-} z_{j,+} + v_{j,+} z_{j,+} z_{j,-} + v_{j,-} z_{j,-}^2 &= v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_j z_{j,+} z_{j,-} \\ + v_{j,-} z_{j,-}^2 &= 0 \quad \therefore v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_{j,-} z_{j,-}^2 = -v_j z_{j,+} z_{j,-} = v_j |z_{j,+} z_{j,-}| \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Sendo assim,

$$v \ln(\gamma_{\pm}) = - \frac{F^2 \sum_j v_j |z_{j,+} z_{j,-}|}{8\pi \epsilon N_A r_d R T} \quad (\text{A.28})$$

Substituindo a expressão para r_d , tem-se que

$$\ln(\gamma_{\pm}) = - \frac{F^2 \sum_j \frac{v_j}{v} |z_{j,+} z_{j,-}|}{8\pi \epsilon N_A R T} \sqrt{\frac{2 m^* I F^2 d}{\epsilon R T}} \quad \therefore \ln(\gamma_{\pm}) = -A \sum_j \frac{v_j}{v} |z_{j,+} z_{j,-}| \sqrt{I} \quad (\text{A.29})$$

sendo que

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A} \sqrt{\frac{m^* d}{2(\epsilon R T)^3}} \quad e \quad I = \frac{1}{2} \sum_j \frac{m_{j,+}}{m^*} z_{j,+}^2 + \frac{m_{j,-}}{m^*} z_{j,-}^2 \quad (\text{A.30})$$

Para a água a 25 °C, $A \approx 1,174$. Ainda, tem-se que:

$$\ln(\gamma_{j,+}) = - \frac{z_{j,+}^2 F^2}{8\pi \epsilon N_A r_d R T} = -A z_{j,+}^2 \sqrt{I} \quad e \quad \ln(\gamma_{j,-}) = -A z_{j,-}^2 \sqrt{I} \quad (\text{A.31})$$

Logo,

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{j,+} - \mu_{j,+}^*}{RT} &= \ln(a_{j,+}) = \ln(m_{j,+}) + \ln(\gamma_{j,+}) = \ln(m_{j,+}) - A z_{j,+}^2 \sqrt{I} \\ e \quad \frac{\mu_{j,-} - \mu_{j,-}^*}{RT} &= \ln(m_{j,-}) - A z_{j,-}^2 \sqrt{I} \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Adicionalmente, pode-se escrever o gradiente de potencial químico para um eletrólito em um sistema isotérmico, mantido o mesmo solvente, como:

$$\frac{\partial \mu_{j,+}}{\partial z RT} = \frac{\partial \ln(m_{j,+})}{\partial z} - A z_{j,+}^2 \frac{\partial \sqrt{I}}{\partial z} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \mu_{j,-}}{\partial z RT} = \frac{\partial \ln(m_{j,-})}{\partial z} - A z_{j,-}^2 \frac{\partial \sqrt{I}}{\partial z} \quad (\text{A.33})$$

A.2 – Modelo de Bromley

Em uma mistura multicomponente de eletrólitos ca , um único coeficiente de atividade iônica pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (\text{A.34})$$

A constante de Debye-Hückel é relatada como constante osmótica de Debye-Hückel a 25°C, com $A = 1,303A_0$. O valor de A_0 é 0,39095. Para um cátion específico C e um ânion A, o termo F_i fica representado:

$$F_c = \sum_a B'_{ca} Z_{ca}^2 m_a \quad \text{e} \quad F_a = \sum_c B'_{ca} Z_{ca}^2 m_c \quad (\text{A.35})$$

onde B'_{ca} e Z_{ca} são respectivamente:

$$B'_{ca} = \frac{(0,06 - 0,6B_{ca})|z_c z_a|}{\left(1 + \frac{1,5I}{|z_c z_a|}\right)^2} + B_{ca} \quad \text{e} \quad Z_{ca} = \frac{z_c + |z_a|}{2} \quad (\text{A.36})$$

Como falado anteriormente, o único parâmetro para o modelo de Bromley é a constante de Bromley (B_{ca}). Os valores deste parâmetro estão listados na tabela abaixo. Neste modelo não são consideradas as interações cátion-cátion e ânion-ânion.

Tabela 1 – Parâmetro de Bromley B_{ca} e desvio em $\log \gamma$ para a seleção de eletrólitos

<i>Eletrólito</i>	<i>B_{ca}</i>	<i>desvio em $\log \gamma$</i>
HCl	0,1433	0,003
NaCl	0,0606	0,002
NaOH	0,0574	0,010
H₂SO₄	0,0747	0,175
Na₂SO₄	-0,204	0,008

Fonte: BAKER, 2004.

A.3 – Modelo de Debye-Hückel Estendido

O modelo de Debye-Hückel em sua forma original representa o coeficiente de atividade iônico médio de soluções eletrolíticas até, em geral, 0,01 N. Com o objetivo de se chegar a concentrações maiores com a representação adequada das propriedades do sistema, pode-se utilizar a versão estendida desse modelo, como apresentado na Equação A.37 para um único eletrólito [ATKINS, 2004].

$$\ln(\gamma_{\pm}) = -A |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{A.37})$$

Em geral, essa abordagem permite estender a faixa de concentração onde o modelo é acurado para 0,1 N. Visando ampliar ainda mais essa faixa de concentração, pode-se incluir um termo adicional na expressão [ROBINSON, STOKES, 1959]:

$$\ln(\gamma_{\pm}) = -A |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \delta I \quad (\text{A.37})$$

onde δ é um termo associado às interações dos íons devido a forças de London, que se fazem presentes em concentrações maiores, e à camada de hidratação do íon. A partir de dados disponíveis em ATKINS (2004), pode-se obter os valores de δ para HCl e NaCl para molalidades até 1 N em água, minimizando-se a soma dos quadrados dos desvios entre experimental e calculado com o modelo. Os resultados são apresentados na Figura A1.

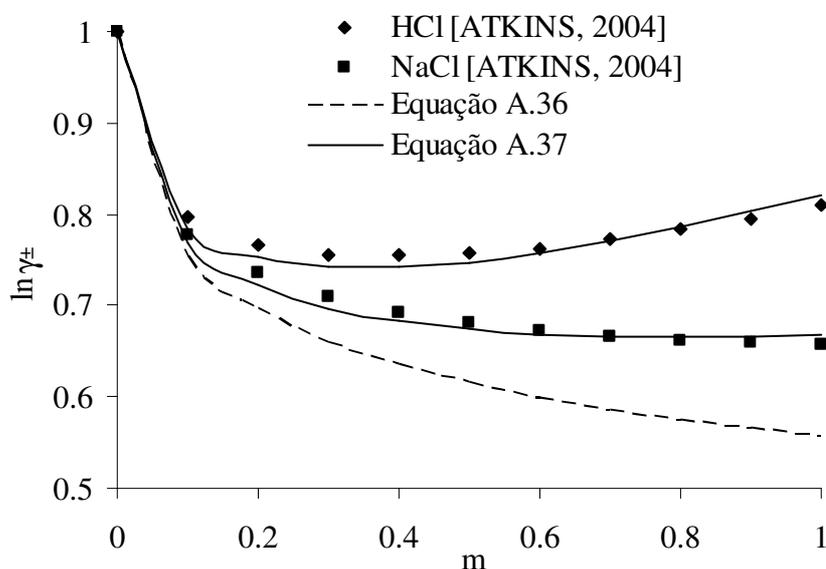


Figura A1. Logaritmo do coeficiente de atividade iônico médio para HCl e NaCl obtido experimentalmente [ATKINS, 2004] e através das Equações A.36 e A.37

Cada parâmetro obtido leva a uma relação entre os parâmetros do cátion e do ânion, como apresentado a seguir:

$$\delta_{\text{HCl}} = \delta_{\text{H}^+} + \delta_{\text{Cl}^-} \quad \text{e} \quad \delta_{\text{NaCl}} = \delta_{\text{Na}^+} + \delta_{\text{Cl}^-} \quad (\text{A.38})$$

Uma vez que esses parâmetros estão relacionados à hidratação do íon, optou-se por fazer com que a razão entre δ de duas espécies fosse aproximadamente igual à razão da variação de entalpia na hidratação dessas espécies, sendo esses últimos resultados retirados de ATKINS (2004). Os parâmetros então obtidos são apresentados na Tabela A1.

Tabela A1. Parâmetros da Equação A.38

Espécie	H ⁺	Na ⁺	Cl ⁻
δ	0,600	0,184	0,182

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)