



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
2010

**Bruno Reis  
Figueiredo**

**Síntese e caracterização de compósitos  
ETS-4/PS para tratamento de águas**





Universidade de Aveiro Departamento de Química  
2010

**Bruno Reis  
Figueiredo**

**Síntese e caracterização de compósitos  
ETS-4/PS e para tratamento de águas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Santos da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e co-orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Zhi Lin, Investigador do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos.



*Aos meus pais, irmã e namorada.*



## o júri

Presidente

**Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin**

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira**

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva**

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Zhi Lin**

Investigador do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos - CICECO



## **agradecimentos**

Desejo expressar o meu sincero agradecimento a todas as pessoas que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Aos meus principais orientadores, Doutor Carlos Manuel Silva e Doutora Ana Barros Timmons, pela sua orientação científica, apoio e amizade.

Ao Doutor Zhi Lin, pelo fornecimento dos cristais ETS-4 que permitiram a realização desta dissertação.

Aos professores, Prof. Doutor Francisco Avelino Silva e Prof. Doutora Inês Portugal pelos ensinamentos nas suas disciplinas e pela simpatia com que sempre me trataram.

Às pessoas que me são mais próximas no grupo de investigação do Prof. Doutor Carlos Silva, do qual fazem parte o Mestre Bruno Antunes, Mestre Simão Cardoso, Mestre Rui Magueta, Mestre Ana Magalhães, Mestre Sandra Silva, Doutora Patrícia Lito e Doutor Eduardo Oliveira.

Ao Ricardo Pinto, do grupo de agro-florestais, pelas sessões de microscopia para análise de algumas amostras.

À Sara Fateixa, pela disponibilidade demonstrada quando foi necessário efectuar a montagem do forno tubular para as experiências de calcinação.

Aos meus amigos que me acompanharam nesta jornada, Mestre Raquel Vaz, Mestre Marta Batista, Mestre Vanda Fernandes, Mestre Rui Duarte, Márcia Tavares, Anton Fedak, Ricardo Grade e Tiago Canhoto.

A todas as outras pessoas que por fazerem parte da minha vida me tornam uma pessoa melhor.

Finalmente, um agradecimento muito especial aos meus pais, irmã e namorada pelo apoio incondicional, incentivo, paciência e compreensão, carinho e força, determinantes para o meu sucesso académico.



**palavras-chave**

Poliestireno reticulado, ETS-4, silanos, compósitos,  $\text{Cd}^{2+}$ , permuta iónica, modelação, Nernst-Planck.

**resumo**

A descontaminação de águas, particularmente a remoção de metais pesados no âmbito de tratamentos terciários, constitui um desafio omnipresente para a ciência e engenharia, pela necessidade de sintetizar, caracterizar e estudar sorventes com elevadas capacidades e selectividades, desenhar equipamentos e processos adequados e, finalmente, efectuar a sua modelação e optimização. Um exemplo elucidativo é a directiva da União Europeia que impõe a eliminação total de cádmio de efluentes industriais no espaço de vinte anos, e que tem fomentado investigação científica para atingir este objectivo. Esta dissertação surgiu neste enquadramento: pretendeu-se estudar a preparação de compósitos de matriz polimérica do tipo ETS-4/poliestireno e posterior avaliação do seu potencial como permutador iónico na descontaminação de águas com cádmio(II). Na literatura há alguns estudos que mostram que o titanossilicato ETS-4 possui uma elevada capacidade e selectividade, todavia referem-se a cristais cujas dimensões (da ordem dos micrómetros) impedem a sua aplicação e processamento industriais. Este facto impõe a necessidade de preparar partículas de maiores dimensões, mas que não penalizem a cinética de transporte de massa.

Numa primeira fase foram realizados estudos sobre a influência dos parâmetros reaccionais que afectam a polimerização em suspensão de estireno, nomeadamente o tipo de diluente, a concentração de iniciador e de agente de suspensão. Os materiais obtidos foram caracterizados por dispersão de luz e microscopia electrónica de varrimento (SEM).

Seguidamente, com vista à preparação dos compósitos, estudou-se a modificação superficial das partículas de ETS-4 com o agente acoplante 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), dando ênfase ao efeito da área superficial e da concentração. O material resultante foi caracterizado por análise gravimétrica (TGA).

A informação recolhida foi combinada e utilizada na preparação do material compósito. Esta etapa revelou-se complexa dada a variedade de parâmetros a conjugar. Os compósitos obtidos foram caracterizados por SEM e o que apresentou melhores características foi caracterizado por SEM, por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e por TGA (calcinação). Por EDS confirmou-se a presença de elementos metálicos na matriz, tendo a calcinação da amostra confirmado a existência de 2,22% (m/m) de ETS-4 na sua estrutura. O diâmetro médio das partículas é 350  $\mu\text{m}$ .

O desempenho melhor compósito foi seguidamente estudado através da realização de ensaios de permuta iónica em descontínuo e vaso agitado. Para isso, contactaram-se volumes fixos de soluções de  $\text{Cd}^{2+}$  de concentração conhecida com massas rigorosas dos materiais preparados neste trabalho.



A evolução da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  ao longo tempo foi registada por espectroscopia de massa com plasma acoplado indutivamente. Os resultados mostraram que: i) a matriz de poli(estireno-co-divinilbenzeno) não possui capacidade de permuta; ii) o tratamento superficial com MPS introduziu limitações difusionais à transferência de massa nos cristais de ETS-4; iii) a velocidade de remoção registada com o compósito foi inferior à velocidade obtida com os cristais de ETS-4 tratado devido, essencialmente, às maiores dimensões do primeiro (ca. 150 vezes superior).

Esta dissertação compreendeu ainda a modelação do processo de permuta. Para isso desenvolveu-se um modelo matemático baseado nas equações de Nernst-Planck, combinando resistências internas e externas à transferência de massa. Os parâmetros a otimizar são os coeficientes de autodifusão dos contra-íons envolvidos,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ .

Os programas foram elaborados em Matlab R2007a. O modelo forneceu bons resultados: as curvas de remoção com o ETS-4 tratado superficialmente e com o compósito foram representadas com um erro absoluto relativo médio de 5,40% e 0,52%, respectivamente. Os coeficientes de difusão determinados confirmaram a introdução das limitações difusionais atribuídas ao MPS. Os perfis de concentração do cádmio(II) calculados para as partículas de compósito e de ETS-4 tratado superficialmente mostraram que a resistência interna à transferência de massa é fundamental em ambos os casos. Os gradientes junto à superfície são significativos e apenas se esbatem para tempos longos do processo.



**keywords**

Crosslinked polystyrene, ETS-4, silane, composites, Cd<sup>2+</sup>, ion exchange, modeling, Nernst-Planck.

**abstract**

Water purification, particularly the removal of heavy metals during tertiary treatments is of major importance and a challenge for the science and engineering. To tackle it novel sorbents need to be synthesized, characterized and tested. Furthermore, new equipments and adequate processes have to be devised, modeled and optimized. A clear example of the relevance of this issue is the European Union directive that imposes the total elimination of cadmium from industrial effluents in twenty years which has encouraged the scientific investigation to reach that goal. This thesis has emerged in this framework: it aims at studying the preparation of ETS-4/polystyrene composites and its potential application as ion exchanger for the decontamination (purification) of cadmium contaminated waters. Some studies have already been reported in the literature regarding the high capacity and selectivity of ETS-4. However they report the use of ETS-4 crystals whose reduced dimensions (micrometers) hinder their industrial application and processing. Therefore, particles with bigger dimensions are required in order to minimize the effects on the mass transport kinetics.

Initially, a series of studies was carried out to assess, and select the parameters that affect the preparation of crosslinked polystyrene (PS) beads by suspension polymerization. This included the type of diluent and the concentration of initiator and of suspension agent. The obtained materials were characterized with dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (SEM).

Then, the surface modification of ETS-4 particles was studied in order to improve their dispersion in the PS matrix. Particular attention was given to the surface area of the fillers and to the concentration of the coupling agent 3-metacriloxipropiltrimetoxisilane (MPS). The resulting material was characterized by thermo gravimetric analysis (TGA).

The information collected was combined and used in the preparation of the composite material. The obtained composites were characterized by SEM and the one with the best characteristics was characterized by SEM, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and TGA (calcination). The presence of metallic elements was confirmed by EDS and calcinations revealed a 2,22% (m/m) content. The average particle diameter is 350 µm.

The best composite was then used to carry out ion exchange tests in a batch stirred vessel. For that, fixed volumes of solutions of known concentration of Cd<sup>2+</sup> with accurate masses of the composite prepared in this work were putted in contact.



The concentration evolution of  $\text{Cd}^{2+}$  over the time was measured by mass spectroscopy with inductively coupled plasma. The results showed that: i) the poly(styrene-co-divinylbenzene) matrix doesn't have any ion exchange capacity; ii) the surface treatment with MPS increases diffusion limitations to mass transfer in the crystals of ETS-4; iii) the registered removal velocity with the composite material was inferior to that of the treated ETS-4 crystals, due to the biggest dimensions of the former (ca. 150x superior).

Finally, a mathematical model for the exchange process was developed based on the Nernst-Planck equations which combines the internal and external resistances to mass transfer. The self diffusion coefficients of the counter-ions,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ , were the parameters to optimize.

The programs were elaborated on Matlab R2007a. The model provided good results: the removal curves of the surface treated ETS-4 and composite material were represented with an average absolute relative deviation of 5,40% e 0,52%, respectively. The determined diffusion coefficients confirmed the introduction of diffusional limitations assigned to the MPS. The calculated concentration profiles of cadmium(II) for the particles of surface treated ETS-4 and composite material showed that the internal resistance to mass transfer is fundamental in both cases. The gradients near the surface are significant and they just fade for long times of the process.



# Índice

Lista de Figuras .....	iii
Lista de Tabelas .....	v
Nomenclatura .....	vii
<b>Capítulo 1 - Objectivos e estrutura da tese .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 - Remoção de metais, permuta iónica e materiais permutadores .....</b>	<b>3</b>
2.1.Introdução.....	5
2.2 Permuta Iónica.....	6
2.3.Titanossilicatos – ETS-4 .....	8
2.4.Polímeros.....	10
2.5.Tratamento Superficial .....	13
<b>Capítulo 3 - Polimerização em suspensão .....</b>	<b>15</b>
3.1.Iniciadores .....	17
3.2.Agentes de suspensão – Estabilizantes.....	18
3.3.Diluentes.....	20
3.4.Formação da estrutura porosa .....	22
3.5.Agitação, quebra e coalescência.....	23
<b>Capítulo 4 - Modelação do processo de permuta iónica .....</b>	<b>25</b>
4.1.Equilíbrio de permuta iónica .....	27
4.2.Equações de Nernst-Planck.....	28
4.3.Modelação de permuta iónica em vaso fechado.....	29
<b>Capítulo 5 - Procedimentos Experimentais.....</b>	<b>33</b>
5.4.Estudo dos parâmetros da polimerização .....	36
5.5.Tratamento superficial do ETS-4 .....	39
5.6.Preparação do compósito ETS-4/polímero .....	40
5.7.Ensaio de permuta iónica.....	40
<b>Capítulo 6 - Resultados e discussão .....</b>	<b>43</b>
6.1.Estudo da concentração de iniciador .....	45
6.2.Estudo da concentração de agente de suspensão.....	46
6.3.Efeito do tipo de diluente .....	49

6.4. Tratamento superficial .....	50
6.5. Síntese do compósito .....	52
6.6. Ensaio de permuta iônica: remoção de Cd <sup>2+</sup> .....	54
<b>Capítulo 7 - Conclusões.....</b>	<b>63</b>
<b>Capítulo 8 - Bibliografia .....</b>	<b>69</b>
<b>Apêndice.....</b>	<b>79</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b> – Exemplo de permuta catiónica: um permutador com contra-íons A é colocado numa solução contendo contra-íons B; os contra-íons são redistribuídos por difusão até ao equilíbrio ser atingido. Adaptado de [15].	6
<b>Figura 2.2</b> – a) Imagem de SEM de cristais de ETS-4. b) Representação da estrutura do ETS-4.	9
<b>Figura 2.3</b> – Esquema da estrutura de uma resina de permuta iónica [36].	10
<b>Figura 2.4</b> – Esquema reaccional da polimerização em suspensão de poli(estireno-co-divinilbenzeno).	11
<b>Figura 2.5</b> – Imagem de SEM de várias partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno).	12
<b>Figura 2.6</b> – Estrutura química do agente acoplante 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS).	14
<b>Figura 2.7</b> – Figura representativa do acoplamento do MPS à superfície do ETS-4.	14
<b>Figura 2.8</b> – Formação de uma ligação covalente entre a matriz e a superfície inorgânica.	14
<b>Figura 3.1</b> – Estrutura química do peróxido de benzoílo.	17
<b>Figura 3.2</b> – Unidade de repetição do álcool polivinílico (PVA).	19
<b>Figura 3.3</b> – Modelo esquemático do processo de formação de poros durante a copolimerização. Adaptado de [32].	22
<b>Figura 5.1</b> – a) Foto e b) esquema da montagem da reacção de polimerização.	37
<b>Figura 6.1</b> – Imagens de SEM (40000x) de microesferas de poliestireno obtidas com diferentes concentrações de iniciador: a) ensaio 1: 1%; b) ensaio 2: 0,5%.	45
<b>Figura 6.2</b> – Distribuição de tamanhos de partícula de poliestireno. Ensaio 1: 1% de iniciador. Ensaio 2: 0,5% de iniciador.	46
<b>Figura 6.3</b> – Imagens de SEM (40000x) de microesferas de poliestireno obtidas com diferentes concentrações de agente de suspensão: a) ensaio 1: 1%; b) ensaio 3: 5%; b) ensaio 4: 10%.	47
<b>Figura 6.4</b> – Distribuição de tamanhos de partícula de poliestireno para diferentes concentrações de agente de suspensão: a) ensaio 1: 1%; b) ensaio 3: 5%; b) ensaio 4: 10%.	48
<b>Figura 6.5</b> – Imagens de SEM de microesferas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) obtidas com diluentes distintos: a) tolueno (800x) e b) n-heptano (1500x).	49

<b>Figura 6.6</b> – Análise termogravimétrica de ETS-4 tratado e não tratado. Resultados obtidos a) sob fluxo de azoto e b) sob fluxo de ar. ....	50
<b>Figura 6.7</b> – Imagem de SEM do compósito obtido usando o primeiro ETS-4 proveniente do primeiro tratamento superficial (40x). ....	51
<b>Figura 6.8</b> – Imagem de SEM do material com as segundas partículas de ETS-4 tratadas superficialmente. ....	52
<b>Figura 6.9</b> – Imagem de SEM do compósito. a) Pormenor da partícula (130x) e b) conjunto de partículas de compósito (40x). ....	53
<b>Figura 6.10</b> – a) Imagem de SEM da superfície do compósito (1500x) e b) EDS da partícula. ....	54
<b>Figura 6.11</b> – Cinética de remoção de $Cd^{2+}$ de soluções aquosas com vários permutadores: (●) ETS-4 tratado ( $m = 20,2$ mg); (◆) ETS-4/polímero ( $m = 402,3$ mg); (*) Poli(estireno-co-divinilbenzeno); (-) Curva simulada para ETS-4 não tratado ( $m = 20,2$ mg). ....	55
<b>Figura 6.12</b> – Resultados experimentais e modelação. (●) ETS-4 tratado ( $m = 20,2$ mg); (◆) ETS-4/polímero ( $m = 402,3$ mg); (-) Modelo Nersnt-Planck ( $m = 20,2$ mg). ....	57
<b>Figura 6.13</b> – Evolução da concentração de $Cd^{2+}$ ao longo do tempo para o ETS-4 tratado ( $m = 20,2$ mg). Pontos experimentais e modelação. ....	58
<b>Figura 6.14</b> – Coeficientes de interdifusão no ETS-4 tratado e não tratado em função da carga de $Cd^{2+}$ no permutador. ....	59
<b>Figura 6.15</b> – Perfil de concentração normalizada de $Cd^{2+}$ na partícula de ETS-4 tratada em função do tempo e da posição radial. ....	60
<b>Figura 6.16</b> – Perfil da concentração normalizada de $Cd^{2+}$ na partícula de compósito em função do tempo e da posição radial. ....	61

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> – Propriedades do titanossilicato ETS-4 usado neste trabalho. ....	9
<b>Tabela 2.2</b> – Principais vantagens e desvantagens dos vários tipos de polimerização [39]. .....	13
<b>Tabela 5.1</b> – Concentrações dos diferentes componentes usados na polimerização em suspensão de poliestireno no estudo do efeito da concentração de iniciador.....	38
<b>Tabela 5.2</b> – Concentrações dos diferentes componentes na polimerização em suspensão de poliestireno envolvidos no estudo da influência da concentração de agente de suspensão.....	38
<b>Tabela 5.3</b> – Concentrações dos diferentes componentes na polimerização em suspensão de poliestireno no estudo do efeito do tipo de diluente.....	39
<b>Tabela 5.4</b> – Concentrações dos diferentes componentes utilizados na síntese de compósito. ....	40
<b>Tabela 5.5</b> – Massas de material sólido seleccionadas para os ensaios de permuta iónica.	41
<b>Tabela 6.1</b> – Resultados calculados para os permutadores estudados neste trabalho.....	59



## Nomenclatura

$A$	Contra-ião inicialmente presente na solução ( $\text{Cd}^{2+}$ )
AIBN	Azoisobutironitrilo
$\overline{A}$	Contra-ião A dentro da partícula permutadora
$B$	Contra-ião na solução
$\overline{B}$	Contra-ião inicialmente dentro da partícula permutadora ( $\text{Na}^+$ )
$Bi$	Número de Biot
$\text{Bz}_2\text{O}_2$	Péroxido de benzoílo
$C_i$	Concentração da espécie i na solução ( $\text{mol m}^{-3}$ ; $\text{eq m}^{-3}$ )
$D_i$	Coefficiente de autodifusão da espécie i ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_{AB}$	Coefficiente de interdifusão do sistema A-B ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
DLS	Dynamic Light Scattering – Dispersão de Luz
DVB	Divinilbenzeno
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
ETS	Engelhard Titanosilicate Structure
$F$	Constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{O}$	Água
ICP-MS	Espectrómetro de massa com plasma acoplado indutivamente
$k_f$	Coefficiente de transferência de massa por convecção ( $\text{m s}^{-1}$ )
$K_{LF}$	Parâmetro da isotérmica de Langmuir-Freundlich (eq. (2)) ( $\text{eq m}^{-3}$ ) <sup>-1/n</sup>
$n$	Parâmetro da isotérmica de Langmuir-Freundlich (eq. (2))
$N_i$	Fluxo molar da espécie i ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
PVA	Álcool polivinílico
$q_{A,m}$	Concentração máxima de íão no sólido ( $\text{eq m}^{-3}$ )
$q_i$	Concentração da espécie i no sólido ( $\text{mol m}^{-3}$ ; $\text{eq m}^{-3}$ ; $\text{eq Kg}^{-1}$ )
$\overline{q}_i$	Concentração média da espécie i no sólido ( $\text{mol m}^{-3}$ ; $\text{eq m}^{-3}$ )
$Q$	Capacidade de permuta iónica ( $\text{eq m}^{-3}$ )
$\mathfrak{R}$	Constante dos gases perfeitos ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Re	Número de Reynolds
$R_p$	Raio da partícula (m)
$r$	Coordenada radial (m)
$Sc$	Número de Schmidt
SEM	Scannig Electron Microscopy – Microscopia Electrónica de Varrimento
$Sh$	Número de Sherwood
STY	Estireno

$t$	Tempo (h)
$T$	Temperatura absoluta (K)
TGA	Análise termogravimétrica
$V_S$	Volume da fase sólida ( $m^{-3}$ )
$V_L$	Volume da fase líquida ( $m^{-3}$ )
$x_A$	Fracção de equivalentes do ião metálico A em solução
$y_A$	Fracção de equivalentes do ião metálico A na partícula
$\bar{y}_A$	Fracção média de equivalentes do ião metálico A na partícula
$z_i$	Valência electroquímica do ião i

### ***Letras gregas***

$\theta$	Razão entre os coeficientes de autodifusão das espécies B e A
$\delta$	Parâmetro de solubilidade do diluente
$\tau$	Tempo adimensionalizado
$\phi$	Potencial eléctrico
$\psi$	Posição adimensionalizada

### ***Índices***

$A$	Contra-ião inicialmente presente na solução ( $Cd^{2+}$ )
$B$	Contra-ião inicialmente presente na partícula ( $Na^+$ )
$e$	Condição de equilíbrio
$i$	Espécies A ou B
LF	Isotérmica de Langmuir-Freundlich
$S$	Interface líquido-sólido
0	Condição inicial

### ***Expoente***

*	Variável adimensionalizada
---	----------------------------

# Capítulo 1

Objectivos e estrutura da tese



No início dos anos sessenta, Helfferich [1] descreveu os zeólitos como materiais permutadores de pouca importância prática, cujas aplicações passavam pelo amaciamento de águas ou pela remoção de poluentes ambientais e de resíduos provenientes da indústria nuclear. Com o decorrer dos anos, surgiram novas tecnologias e processos industriais que potenciaram as características intrínsecas deste tipo de materiais, permitindo conhecer melhor o seu comportamento na remoção de poluentes ambientais, na catálise de reacções orgânicas, na separação de misturas complexas e na produção de membranas. A remoção de substâncias indesejáveis de uma corrente por permuta iónica continua a ser uma das maiores aplicações dos zeólitos, sendo que o critério fundamental de escolha do permutador reside nas suas propriedades de: efeito de peneiro, capacidade de permuta e selectividade [2].

A produção de água potável será certamente um dos assuntos ambientais mais importantes deste século, como o prova a Directiva 2000/60/CE da União Europeia, conhecida como Directiva-Quadro da Água (DQA), que impõe, entre outros, a eliminação total de cádmio das descargas industriais no espaço de 20 anos. Neste contexto, a permuta iónica afirma-se como um importante processo de separação, principalmente em tratamentos terciários de efluentes. Este facto tem fomentado a investigação intensiva de novos materiais com capacidades de adsorção e/ou permuta iónica, destacando-se os peneiros moleculares, entre os quais os zeólitos, titanossilicatos e zirconossilicatos [3].

Clearfield e colaboradores [4, 5] mostraram que as selectividades ímpares exibidas por titanossilicatos e zirconossilicatos microporosos se devem à correspondência existente entre os parâmetros geométricos dos seus sítios de permuta e o tamanho dos iões sorvidos selectivamente [6-9]. Devido ao pequeno tamanho dos canais ou cavidades, a estrutura actua como um ligando de coordenação dos iões.

Estudos anteriores evidenciaram as elevadas capacidades de permuta e selectividades dos titanossilicatos microporosos ETS-4 e ETS-10 na remoção de cádmio(II) e mercúrio(II) [10-13]. Todavia estes trabalhos foram conduzidos com cristais com diâmetros médios da ordem dos micrómetros, o que impede a sua aplicação industrial imediata. É assim premente a preparação de sorventes de maiores dimensões, nomeadamente de titanossilicatos suportados em matrizes (macro)porosas. No entanto, os tempos de operação de um processo obrigam a que se usem partículas pequenas para se evitarem os problemas difusionais internos causados pelas dimensões reduzidas dos seus

## Capítulo 1 – Objectivos e estrutura da tese

---

poros (3-4 Å). Assim sendo, o objectivo principal desta dissertação foi integrar microcristais de ETS-4 em partículas macroporosas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) com vista à sua aplicação na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  de soluções aquosas.

Esta dissertação compreende um total de oito capítulos. No Capítulo 2 faz-se uma introdução muito sumária à contaminação de águas e efluentes, aos principais processos/sorventes utilizados na sua purificação e aos fundamentos teóricos da permuta iónica. Dedicase uma secção do capítulo ao tratamento superficial de peneiros moleculares, dado ser uma etapa necessária na preparação de adsorventes/permutadores compósitos, que está na base deste trabalho.

No Capítulo 3 apresentam-se os princípios da polimerização em suspensão, que foi a técnica adoptada nesta tese para sintetizar o compósito ETS-4/polímero, discutindo-se os principais factores que intervêm nesta operação.

A modelação do processo de permuta iónica encontra-se no Capítulo 4. Recorreu-se às equações de Nernst-Planck para traduzir a evolução das concentrações nas fases líquida e de permutador ao longo do tempo. Os parâmetros do modelo são os coeficientes de difusão dos contra iões envolvidos, cujos valores são optimizados a partir dos resultados experimentais.

No Capítulo 5 descrevem-se os procedimentos adoptados na realização de toda a actividade experimental: síntese e caracterização de partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) bem como do compósito ETS-4/polímero, e ensaios de permuta iónica com soluções aquosas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

Os resultados e a sua discussão são apresentados no Capítulo 6, remetendo-se as principais conclusões do trabalho para o Capítulo 7. No Capítulo 8 estão listadas as referências bibliográficas consultadas.

# Capítulo 2

Remoção de metais, permuta iônica e  
materiais permutadores



Este capítulo faz uma introdução aos temas desenvolvidos na realização desta tese de mestrado. Começa por abordar a importância da água, referindo os seus contaminantes e principais métodos de tratamento. Posteriormente é apresentado o processo de permuta iónica e os principais materiais utilizados, como os titanossilicatos e as resinas, que são discutidos brevemente em secções distintas. Neste trabalho, como a síntese do material compósito ETS-4/polímero implicou o tratamento superficial das partículas de titanossilicato, este processo é também apresentado e discutido na secção 2.5.

## **2.1. Introdução**

A água sempre desempenhou um papel importante na natureza humana e no ambiente e, actualmente, a sua importância está em crescendo, mesmo ao nível do desenvolvimento social e económico. As consequências da sua utilização são as águas residuais municipais e industriais e, portanto, o seu tratamento para as tornar reutilizáveis não é apenas uma importante tarefa a cumprir mas também um problema a resolver. As águas residuais industriais podem conter metais pesados como zinco, cádmio, cobre, chumbo e níquel que poluem o ambiente.

O cádmio é um metal pesado tóxico impossível de ser encontrado na natureza no seu estado puro. Está normalmente associado a zinco e a minérios não ferrosos e presente em fertilizantes fosfatados ou em combustíveis fósseis. O seu principal uso é como elemento químico em baterias, ainda que continue a ser utilizado como pigmento. É também usado na metalurgia electrónica e como elemento para protecção à corrosão. O cádmio e os seus compostos derivados são tóxicos para os mamíferos, estando referenciados como carcinogénicos humanos, acumulando-se nos rins e no fígado do Homem. Os compostos de cádmio também são tóxicos para a vida aquática. Acumulam-se nas partículas aquáticas e ocorre absorção pelos insectos aquáticos, moluscos e crustáceos. Devido à sua toxicidade e tendência para se acumular em organismos, descargas no ambiente com concentrações relativamente baixas podem ter efeitos desastrosos [13].

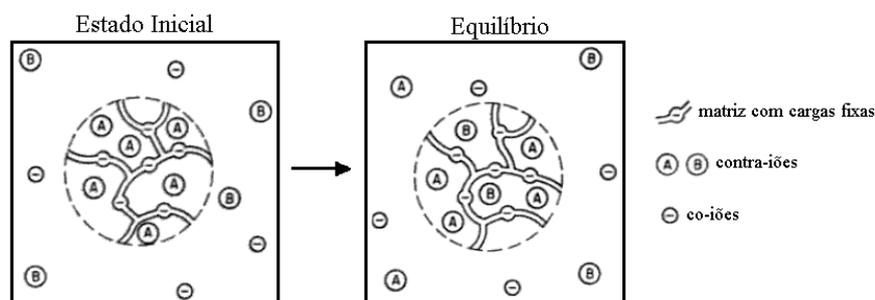
É sabido que as águas residuais com concentrações de metais pesados na ordem dos  $\text{mg L}^{-1}$  podem ser tratadas por osmose inversa, precipitação química ou adsorção. No entanto, estes processos de tratamento podem ser inadequados, onerosos ou originar

problemas secundários. Além disso, normalmente, estes não são capazes de reduzir economicamente as concentrações dos metais pesados para os níveis requeridos pela legislação, o que reduz a sua aplicabilidade na purificação de águas potáveis [13].

O método mais comum para tratar águas que contêm metais pesados é a precipitação química, que tem como princípio aumentar o pH da solução permitindo a formação de precipitados de hidróxidos de metais, sendo seguida de uma filtração ou de um qualquer outro processo de separação sólido/líquido [14]. Embora o método da precipitação química seja bastante eficiente para remover metais pesados, as lamas resultantes são classificadas como resíduo sólido perigoso que necessita de ser adequadamente tratado, o que nem sempre é mais fácil do que tratar as águas residuais que lhe dão origem. Devido a isto, outros métodos como a electrodialise, a osmose inversa, a adsorção e a permuta iónica surgem como alternativas à precipitação química para remover metais pesados de águas residuais industriais [14].

### 2.2 Permuta Iónica

Os permutadores iónicos são materiais sólidos insolúveis que têm na sua estrutura cargas eléctricas fixas (co-iões) que são neutralizadas por iões de sinal contrário (contra-iões), passíveis de serem permutados por outros do mesmo sinal existentes em solução. O permutador denomina-se catiónico ou aniónico, dependendo do tipo de carga que o contra-ião apresenta [15]. A Figura 2.1 esquematiza um permutador catiónico contendo contra-iões A que se encontra numa solução com contra-iões B.



**Figura 2.1** – Exemplo de permuta catiónica: um permutador com contra-iões A é colocado numa solução contendo contra-iões B; os contra-iões são redistribuídos por difusão até ao equilíbrio ser atingido. Adaptado de [15].

O processo de permuta iónica está sujeito à restrição de electroneutralidade, sendo por isso frequentemente representado como uma reacção química. Por exemplo, a permuta entre os contra-íões  $A^{z_A}$  (inicialmente em solução) e  $B^{z_B}$  (inicialmente na fase sólida) traduz-se por:



onde  $z_A$  e  $z_B$  representam as valências electroquímicas dos íões e a barra transversal superior indica que as espécies se encontram na fase sólida. A permuta iónica é, geralmente, um processo de equilíbrio embora em alguns casos seja irreversível.

A quantidade de íões passíveis de serem permutados por um sólido permutador, dependendo das suas características estruturais e químicas, é chamada de capacidade de permuta iónica e é usualmente expressa em miliequivalentes por unidade de volume ou massa [16].

O custo do permutador é um factor limitante importante, especialmente quando não tem uma grande afinidade para o poluente alvo, sendo necessária uma elevada quantidade para se conseguir o nível de purificação necessário. Existem vários materiais passíveis de ser utilizados em permuta iónica como é o caso das bem conhecidas resinas de permuta iónica à base de estireno e divinilbenzeno, que têm na sua estrutura grupos ácidos ou básicos e dos conhecidos peneiros moleculares, por exemplo zeólitos e titanossilicatos, que nos últimos anos têm despertado bastante interesse. Estes últimos têm vindo a substituir as resinas, pois exibem elevadas capacidades de permuta iónica e são mais compatíveis ambientalmente.

No entanto, nas duas últimas décadas, com a investigação contínua incidente na procura de novos materiais tem-se tentado produzir materiais híbridos que conjuguem características de uma matriz inorgânica com as de uma matriz orgânica. Os primeiros estudos surgiram em 1986 com Hergeth *et al.* [17] a descrever a síntese de compósitos à base de pós de quartzo e poli(acetato de vinilo) através de uma polimerização em emulsão. Poucos anos depois, em 1991, Espiard *et al.* [18] reportaram a funcionalização de sílica com agentes acoplantes e o seu encapsulamento com o monómero etil acrilato por polimerização em emulsão. Com o decorrer dos anos mais publicações foram surgindo nesta área e Bourgeat-Lami *et al.* [19] publicaram o encapsulamento de pequenas

partículas de sílica através de uma polimerização em dispersão numa mistura etanol-água com o monómero estireno. Este artigo encontra-se citado em mais de 250 trabalhos científicos da especialidade. Mais recentemente, vários autores publicaram sínteses de compósitos usando vários materiais de partida. Li *et al.* [20] e Rong *et al.* [21] publicaram a síntese de compósitos de dióxido de titânio/polímero, enquanto Ihara *et al.* [22], Zhang *et al.* [23] e Schmid *et al.* [24] publicaram a síntese de compósitos de sílica/poliestireno, mostrando claramente que é possível sintetizar materiais para as mais variadas aplicações.

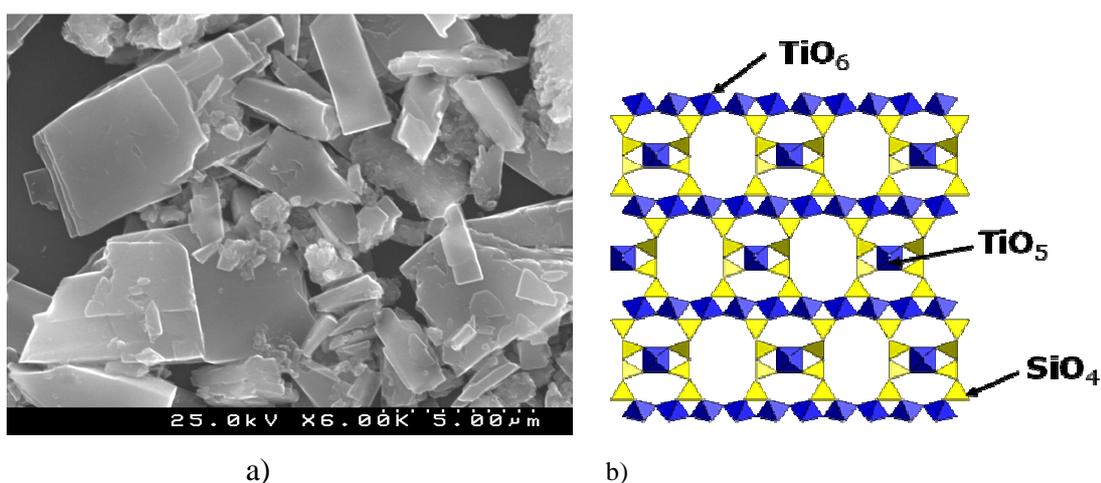
Este trabalho teve como objectivo a síntese de um compósito que reunisse a capacidade de remoção dos materiais microporosos e as características macroporosas das resinas de permuta iónica. A escolha do ETS-4 assenta na sua elevada capacidade de permuta e selectividade para os catiões cádmio(II) e mercúrio(II), já comprovadas em estudos anteriores [11-13]. Todavia, as dimensões reduzidas dos seus poros (3-4 Å) introduzem limitações difusionais internas incompatíveis com os tempos de operação de um processo industrial, o que obriga à utilização de partículas de pequeno diâmetro. Como tal, optou-se por integrar micro-cristais do titanossilicato em partículas macroporosas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) de maior dimensão.

### 2.3. Titanossilicatos – ETS-4

Nesta dissertação seleccionou-se o titanossilicato microporoso ETS-4 como permutador iónico e por esse motivo segue-se uma breve descrição deste tipo de materiais.

Nas últimas décadas, vários titanossilicatos de origem sintética e natural tornaram-se motivo de interesse devido às características distintas da sua estrutura microporosa quando comparados com os convencionais peneiros moleculares de aluminossilicatos [25]. Grande parte destes materiais apresenta uma rede cristalina regular formada por blocos ligados entre si por átomos de oxigénio compartilhados, onde o titânio exhibe uma coordenação octaédrica e o silício uma coordenação tetraédrica. Na estrutura global de um titanossilicato existe uma rede extra de catiões de compensação, normalmente de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, usada para neutralizar uma segunda carga originada por cada octaedro de TiO<sub>6</sub>. Estes catiões estão localizados nos canais da estrutura e podem ser permutados por outros como Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ou Hg<sup>2+</sup> [26].

O titanossilicato ETS-4 (ver Figura 2.2) é um membro da família Engelhard Titano Silicate que apresenta uma estrutura octaédrica-tetraédrica interligada, capaz de ser sistematicamente contraída por desidratação controlada possibilitando assim o ajuste do tamanho efectivo dos poros (numa gama de 3 – 0.4 Å) que permitem o acesso ao seu interior [27]. A água estrutural contida nos seus canais começa a ser perdida a partir dos 200 °C, mas a sua estrutura só colapsa completamente entre 300 e 450°C [26, 28].



**Figura 2.2** – a) Imagem de SEM de cristais de ETS-4. b) Representação da estrutura do ETS-4.

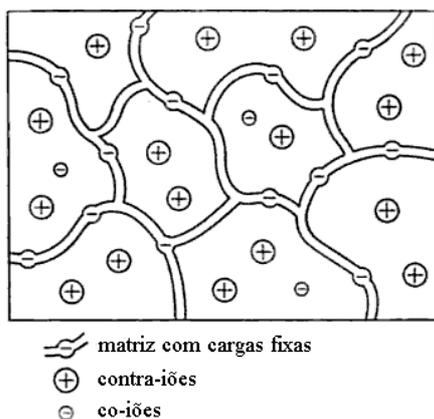
Devido à possibilidade de ajustar o tamanho dos poros e a outras propriedades distintas relacionadas com a sua coordenação estrutural, os cristais de ETS-4 podem ser utilizados em separações de misturas gasosas cujos tamanhos moleculares são similares, em membranas para pervaporação e permeação gasosa e na remoção de iões de metais vestigiais de soluções aquosas [27, 29]. A Tabela 2.1 sumaria as propriedades do ETS-4 usado no decorrer desta tese.

**Tabela 2.1** – Propriedades do titanossilicato ETS-4 usado neste trabalho.

Fórmula	$[(Na,K)_2TiSi_{2.5}O_{13} \cdot 4H_2O]$	[28]
Densidade ( $kg\ m^{-3}$ )	2200	[11]
Capacidade de permuta iónica ( $eq\ kg^{-1}$ )	6.39	
Diâmetro de partícula ( $10^{-6}\ m$ )	1–6	
Diâmetro de poro ( $10^{-10}\ m$ )	3–4	

### 2.4. Polímeros

Devido à relativa simplicidade da sua preparação, possibilidade de ajuste da dimensão dos poros e das partículas, boa estabilidade mecânica e química e essencialmente devido à sua aptidão para interagir com átomos, iões e moléculas, as resinas poliméricas têm-se tornado uma área científica e tecnológica de interesse. Podem ser usadas em vários campos, particularmente como resinas de permuta iónica, materiais para processos de separação e várias técnicas de cromatografia líquida e suportes catalíticos. [30-35] A sua estrutura (ver Figura 2.3) consiste numa rede tridimensional, irregular e macroporosa de cadeias hidrocarbonadas contendo grupos iónicos tais como  $-\text{SO}_3^-$ , em permutadores catiónicos, ou  $-\text{NH}_4^+$ , em permutadores aniónicos [36].

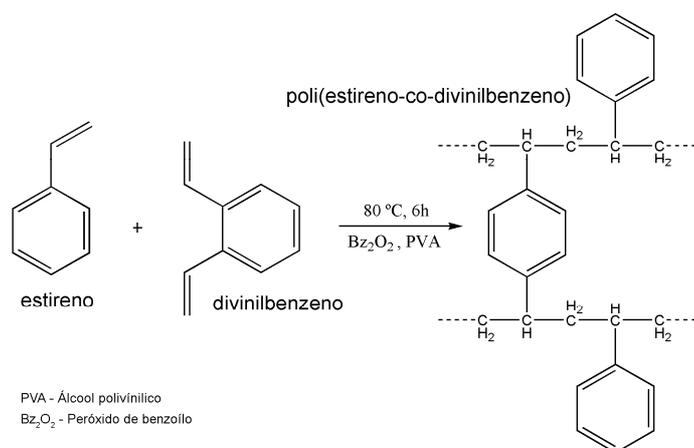


**Figura 2.3** – Esquema da estrutura de uma resina de permuta iónica [36].

Podem ser utilizados vários processos na produção de materiais poliméricos. Cada um deles apresenta características particulares que permitem obter diferentes resinas, visando satisfazer aplicações distintas. Estes polímeros sintéticos podem ser obtidos pela combinação de monómeros por diferentes mecanismos de reacção, incluindo polimerizações em cadeia (via radicais livres) e por etapas [37]. Existem vários tipos de processos para produzir polímeros em forma de partículas sólidas esféricas de dimensões previamente definidas através de técnicas de polimerização heterogéneas, como é o caso da polimerização em emulsão, em dispersão, por precipitação e em suspensão. A polimerização em suspensão foi desenvolvida por Hoffman e Delbruch em 1909, mas só

mais tarde, em 1931, Bauer e Lauth conseguiram produzir partículas esféricas usando monómeros acrílicos [38].

Um sistema típico de polimerização em suspensão envolve um ou mais monómeros insolúveis em fase aquosa e um iniciador solúvel na fase orgânica. Esta fase, que contém os monómeros e o iniciador, é dispersa na fase aquosa contendo uma pequena quantidade de agente de suspensão sob agitação [33]. Na Figura 2.4 mostra-se o esquema reaccional da polimerização em suspensão do poli(estireno-co-divinilbenzeno), onde o iniciador é o peróxido de benzoílo ( $Bz_2O_2$ ) e o agente de suspensão é o álcool polivinílico (PVA).

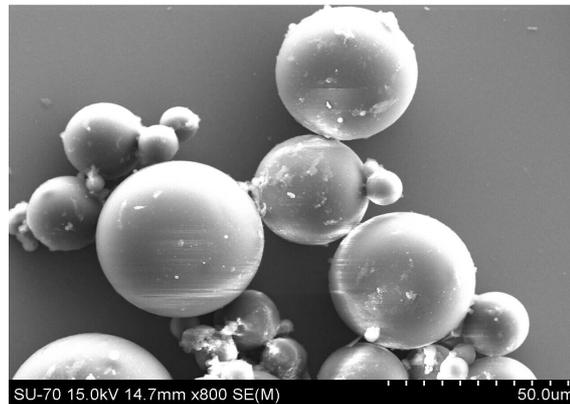


**Figura 2.4** – Esquema reaccional da polimerização em suspensão de poli(estireno-co-divinilbenzeno).

Quando se pretende formar partículas porosas e reticuladas para determinadas aplicações, durante a polimerização é adicionado um agente de reticulação ao meio reaccional para conferir estabilidade térmica, mecânica e química às microesferas de polímero. Para além disso, a adição de agente de reticulação pode influenciar o tamanho, a distribuição de tamanhos e o volume total de poros. O volume total de poros é proporcional à concentração do agente de reticulação, ou seja, uma maior concentração dá origem a microesferas mais reticuladas e a um grau maior de separação entre cadeias adjacentes, daí que possam ser preparadas microesferas de copolímero mais porosas [32]. A concentração de agente de reticulação pode também afectar a aparência das microesferas, ou seja, se a sua concentração for elevada, a reticulação do copolímero aumentará e este tornar-se-á mais duro, resistente mecanicamente e terá uma superfície mais suave [32].

Tratando-se de uma técnica de polimerização heterogénea, para manter a fase do monómero dispersas na fase aquosa na forma de gotículas, são necessárias uma agitação

satisfatória e a adição de um agente de suspensão que as estabilize [33]. Com o avanço da reacção, as gotículas vão-se tornando progressivamente mais viscosas originando no final partículas sólidas de polímero (ver Figura 2.5).



**Figura 2.5** – Imagem de SEM de várias partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno).

A polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa, solução e emulsão, tentando paralelamente eliminar algumas das suas desvantagens (ver Tabela 2.2) [33].

As partículas formadas através da polimerização em suspensão têm tipicamente entre 20 a 500  $\mu\text{m}$  e a sua separação por sedimentação como produto final é fácil, daí que não seja necessário adicionar flocculantes nem outros agentes que a promovam. Logo, comparando com a polimerização em emulsão, a polimerização em suspensão terá, usualmente, níveis de impureza e de aditivação inferiores. O produto final da polimerização em suspensão é obtido na forma de partículas esféricas de tamanho e forma relativamente semelhantes que podem ser controlados numa gama relativamente estreita, manipulando-se a velocidade de agitação e a quantidade de agente de suspensão adicionado [33].

**Tabela 2.2** – Principais vantagens e desvantagens dos vários tipos de polimerização [39].

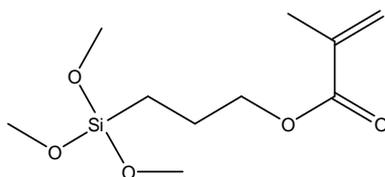
<b>Técnica de polimerização</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Suspensão</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fácil controlo da temperatura</li> <li>• Partículas de dimensões superiores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possível coagulação</li> <li>• Contaminações com o agente de suspensão</li> </ul>
<b>Solução</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Controlo da remoção de calor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contaminações com o solvente</li> <li>• Reacções de transferência para o solvente</li> </ul>
<b>Emulsão</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixas viscosidades, mesmo com grande conteúdo em sólido</li> <li>• Controlo da massa molecular</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contaminações com aditivos</li> <li>• Surgimento de complicações se os monómeros forem solúveis em água</li> </ul>
<b>Massa</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produtos muito puros</li> <li>• Equipamentos simples</li> <li>• Ausência de solventes orgânicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difícil controlo de temperatura</li> <li>• Grande dispersão de massas moleculares</li> </ul>

No decorrer desta tese foi adoptada a polimerização em suspensão, devido às suas vantagens ao nível do fácil controlo da temperatura de síntese e da dimensão das partículas de compósito pretendidas. No capítulo seguinte, os factores que influenciam de forma determinante a reacção de polimerização em suspensão serão detalhadamente discutidos.

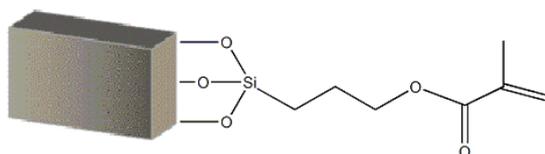
## 2.5. Tratamento Superficial

As características hidrofílicas do ETS-4 exigiu a realização de um procedimento importantíssimo para o sucesso da síntese das partículas de compósito. O tratamento superficial do ETS-4 tornou-se pertinente, uma vez que o passo seguinte seria a polimerização em suspensão de estireno com a incorporação deste material inorgânico, sendo necessária a compatibilização da superfície do ETS-4 inicialmente com o monómato polimérica. Bourgeat-Lami *et al.* [19] usaram este processo para preparar nanocompósitos de SiO<sub>2</sub>/poliestireno apresentando morfologias do tipo “núcleo-coroa”, em que uma ou mais nanopartículas de SiO<sub>2</sub> foram encapsuladas com poliestireno. Os grupos silanol na superfície da sílica reagem facilmente por condensação com agentes acoplantes, contendo grupos silano de fórmula geral R'Si(OR)<sub>4-n</sub>. O agente acoplante 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano – MPS (ver Figura 2.6) foi usado por Bourgeat-Lami *et al.* [19], de forma eficaz, para compatibilizar a superfície de partículas de sílica, pois o

grupo orgânico R' não hidrolisável tem a capacidade de formar ligações covalentes entre o substrato inorgânico e o meio orgânico através da dupla ligação do grupo metacrilato [40]. Efectivamente, o MPS acoplado à superfície das partículas fornece grupos reactivos que irão participar na reacção de polimerização (ver Figura 2.7).

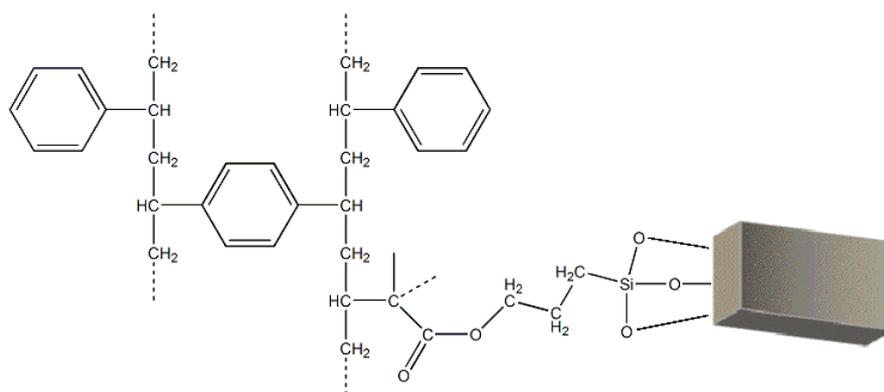


**Figura 2.6** – Estrutura química do agente acoplante 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS).



**Figura 2.7** – Figura representativa do acoplamento do MPS à superfície do ETS-4.

Em processos de polimerização radicalar, a presença de partículas inorgânicas com MPS ancorado na sua superfície resulta em polímeros ligados covalentemente à superfície inorgânica, uma vez o grupo funcional terminal C=C deste silano pode reagir com os radicais das cadeias poliméricas em crescimento (ver Figura 2.8).



**Figura 2.8** – Formação de uma ligação covalente entre a matriz e a superfície inorgânica.

# Capítulo 3

Polimerização em suspensão



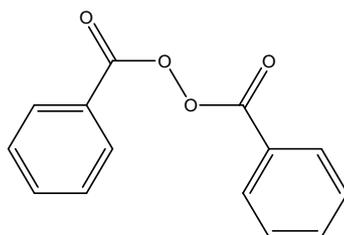
Embora a natureza química dos monómeros, do mecanismo de polimerização e o estado físico do sistema que reage sejam factores extremamente importantes para a arquitectura molecular (isto é, massa molecular, distribuição da composição do copolímero, distribuição de ramificações, estereorregularidade, etc.) do material polimérico final, também o tipo de processo e a configuração do reactor são factores a ter em consideração [37]. Assim sendo, e assumindo a influência destes parâmetros, são apresentados e brevemente discutidos neste capítulo, os principais factores que afectam de forma determinante a reacção de polimerização radicalar em suspensão.

### 3.1. Iniciadores

Em polimerizações em suspensão são utilizados iniciadores solúveis na fase orgânica, uma vez que a polimerização ocorre nas gotas de monómero. Tipicamente, a percentagem de iniciador que se pode usar em polimerizações em suspensão varia entre 0.1% e 1% (expressos em peso de monómero). A carga de iniciador é normalmente alimentada ao reactor no início do processo, na forma de uma solução de monómero, antes de a suspensão atingir a temperatura de reacção [33].

Existem inúmeros iniciadores que se podem utilizar numa polimerização, mas entre os mais usados estão os compostos azo e os peróxidos, dos quais se destacam o azoisobutironitrilo e o peróxido de benzoílo, respectivamente (ver Figura 3.1).

A quantidade de iniciador usada na polimerização tem uma relação directa com o número de cadeias de polímero formadas. Embora neste tipo de polimerização se formem imediatamente cadeias de polímero com dimensões relativamente grandes, uma maior quantidade de iniciador faz com que o número de cadeias de polímero seja superior.



**Figura 3.1** – Estrutura química do peróxido de benzoílo.

Porém, do ponto de vista químico, um aumento na concentração de iniciador causa um aumento do número de radicais livres promovendo uma polimerização com mais radicais por unidade de volume e conseqüentemente faz com que as cadeias poliméricas produzidas, embora em maior quantidade, sejam mais curtas [41, 42].

A velocidade de geração de radicais livres não depende só da concentração do iniciador usado na polimerização, depende também da temperatura da reacção de polimerização (relacionada com o tempo de meia vida do iniciador) e do próprio iniciador em questão. Iniciadores com velocidades de decomposição e tempos de meia vida moderados produzem dispersões com uma distribuição de tamanhos mais estreita do que aqueles com velocidades de decomposição e tempos de meia vida extremas (entenda-se muito rápidos/longos ou muito lentos/curtos) que, ao contrário, resultam em cadeias com uma distribuição de tamanhos mais alargada [42].

### 3.2. Agentes de suspensão – Estabilizantes

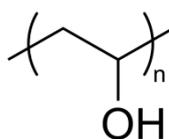
A polimerização em suspensão requer a adição de pequenas quantidades de um estabilizante para impedir a coalescência e a quebra de gotas durante a polimerização, especialmente no período em que as partículas se tornam muito viscosas. O agente de suspensão afecta o tamanho e a forma das partículas, assim como, a cristalinidade e a transparência finais das partículas de polímero. Os estabilizantes devem ser, preferencialmente, solúveis em água ou insolúveis nas duas fases, pois mudanças na tensão interfacial da fase dispersa podem levar a alterações na estrutura morfológica do polímero [33, 43].

A agitação, tal como será discutido mais à frente, tem de ser capaz de manter as partículas em suspensão durante todo o processo de polimerização, o que pode ser facilitado com a adição do agente de suspensão que garantirá a diminuição ou ausência de coalescência. Esta agitação trará ainda vantagens associadas à facilidade de remoção de calor [33].

O estabilizante, quando dissolvido na fase aquosa, actua em dois passos. Inicialmente, ele baixa a tensão interfacial entre as gotas de monómero e a água, aumentando a viscosidade da fase contínua e promovendo a dispersão das gotas. Seguidamente, as moléculas do agente de suspensão são adsorvidas sob a superfície das

gotas de monómero, produzindo uma fina camada protectora que evita a coalescência das gotas e a aglomeração das partículas de polímero já formadas quando ocorre uma colisão entre elas [33]. A tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis depende da temperatura, da concentração e da natureza química dos agentes estabilizantes presentes na superfície da gota. Deste modo, a eficiência dos agentes de suspensão ou estabilizantes depende das condições de operação [33, 44].

Embora muitos estabilizantes possam ser usados numa polimerização em suspensão como o hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), a hidroxietilcelulose (HEC) ou a gelatina, o álcool polivinílico (PVA) é um dos agentes de suspensão mais utilizados em polimerizações em suspensão [31]. O PVA (ver Figura 3.2) é comercialmente caracterizado por duas propriedades: a viscosidade da solução aquosa (que está directamente ligada à sua massa molecular) e o grau de hidrólise (percentagem de radicais acetilo que foram substituídos por radicais hidroxilo durante a reacção de hidrólise do poli(acetato de vinilo)). A variação destas duas características permite obter uma vasta gama de resinas de álcool polivinílico com propriedades específicas. O aumento da massa molecular e do grau de hidrólise gera um produto com melhores propriedades mecânicas, porém menos solúvel em água. Quando o PVA é utilizado como colóide protector, a sua eficiência na estabilização do sistema depende da sua massa molecular, do grau de hidrólise, da frequência de ramificações de cadeias longas e curtas e da distribuição dos grupos acetilo na cadeia [33, 35].



**Figura 3.2** – Unidade de repetição do álcool polivinílico (PVA).

Por ser determinante numa polimerização em suspensão, vários autores estudaram o PVA neste ambiente, tendo sido estudado principalmente a influência da sua massa molecular e da concentração. Mendizabal *et al.* [45] efectuaram um teste para determinar quanto tempo a suspensão água-estireno se manteria após ser parada a agitação, o resultado indicou que um PVA com uma massa molecular baixa produzia suspensões mais estáveis do que um PVA com uma massa molecular alta. Contudo, Mendizabal *et al.* [45]

afirmaram que numa polimerização em suspensão com um PVA de massa molecular alta produzia partículas bem definidas, enquanto um PVA de massa molecular baixa produzia maioritariamente aglomerados. Os resultados obtidos por Mendizabal *et al.* [45] foram comprovados por Olayo *et al.* [44].

Yang *et al.* [46] estudaram o efeito da massa molecular do agente de suspensão na estabilização das gotas de estireno, analisando a variação da distribuição de tamanhos com a velocidade de agitação do processo de polimerização e com a concentração do agente de suspensão. Estes indicaram que a agitação não tem um papel significativo no tamanho e na distribuição de tamanhos de partícula, embora para uma mesma massa molecular de agente de suspensão consiga produzir partículas de pequenas dimensões e com uma distribuição de tamanhos mais estreita com uma maior agitação. Yang *et al.* [46] observaram o mesmo comportamento quando é usado um PVA com uma massa molecular maior, justificando-o com o reforço da capacidade do agente de suspensão em estabilizar as gotas quando estas quebram e assim diminuir o fenómeno de coalescência em relação às mesmas.

A concentração do agente de suspensão é outro parâmetro a ter em conta na polimerização em suspensão uma vez que, também este afecta o tamanho e a distribuição de tamanhos de partículas [46].

De acordo com o mecanismo de funcionamento do agente de suspensão, uma concentração baixa deste significa uma insuficiência para formar uma completa camada protectora à superfície das gotas, que previna a coalescência das mesmas. Assim, as gotas produzidas serão grandes e a distribuição de tamanhos ampla. Contrariamente, se a concentração de agente de suspensão for suficiente para revestir por completo as gotas, a taxa de coalescência diminui, originando gotas de menores dimensões e uma distribuição de tamanhos estreita [46].

### 3.3. Diluentes

Numa polimerização em suspensão poderão ser adicionados à fase orgânica compostos, comumente denominados diluentes, para se reduzir as velocidades de polimerização e/ou as massas moleculares médias, prevenir o descontrole térmico (que

pode resultar da ocorrência do efeito gel) e/ou alterar a morfologia das partículas produzidas [34, 47].

A macroporosidade ou a formação de poros permanentes ocorre quando a mistura a ser polimerizada contém um agente formador de poros. O agente formador de poros não reage durante a copolimerização, mas mantém-se dentro das partículas formadas até ser removido no final da copolimerização, deixando assim poros livres [43]. Os diluentes permitem obter estruturas porosas, já que as partículas de polímero obtidas através do processo em suspensão são muito pouco porosas [33].

Para a escolha do diluente a utilizar durante a polimerização, deve-se ter em conta factores como, a sua polaridade, a estrutura química, e o parâmetro de interacção *solvente – polímero* [34].

O poder solvatante do diluente é traduzido pela diferença dos parâmetros de solubilidade do diluente ( $\delta_1$ ) e do copolímero estireno-divinilbenzeno ( $\delta_2$ ). Os diluentes são considerados bons solventes quando  $|\delta_1 - \delta_2|$  é inferior a  $1.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , e maus solventes quando  $|\delta_1 - \delta_2|$  é superior a  $3.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$  [48].

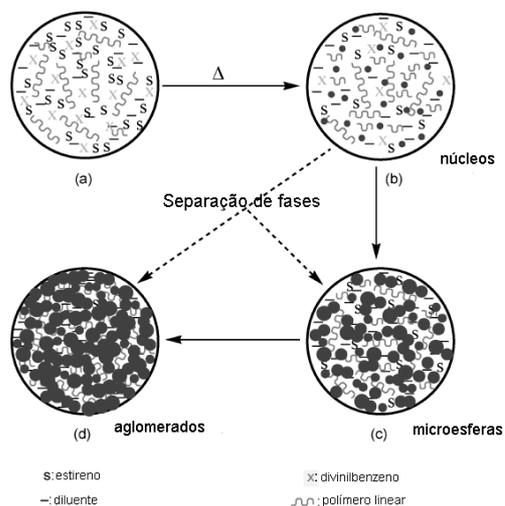
Na presença de um bom solvente, as cadeias estarão completamente solvatadas (mais estendidas e menos emaranhadas), enquanto que na presença de um mau solvente ocorrerá uma separação de fases durante a polimerização devido ao facto das cadeias de polímero emaranhadas precipitarem. Quando um bom solvente é usado durante a polimerização, o copolímero apresentará pouca porosidade, poros pequenos e uma pequena área específica. O efeito oposto é encontrado quando se usa um mau solvente, isto é, o copolímero terá uma grande porosidade, poros largos e uma área específica grande [48].

O parâmetro de solubilidade do copolímero estireno-divinilbenzeno ( $\delta_2$ ) é  $18.6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ . Os solventes tolueno e n-heptano tem parâmetros de solubilidade ( $\delta_1$ ) de  $18.2$  e  $14.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , respectivamente. Assim sendo, o tolueno é considerado um bom solvente (diluente solvatante) enquanto o n-heptano é considerado um mau solvente por ter uma baixa afinidade termodinâmica com o copolímero (diluente não-solvante) [32, 48]. A quantidade de diluente depende de cada processo de polimerização mas normalmente é adicionada uma quantidade que se encontra entre 5 a 10 % em relação ao volume reaccional total.

### 3.4. Formação da estrutura porosa

Segundo Kun e Kunin [49], o mecanismo de formação (ver Figura 3.3) de poros na polimerização em suspensão ocorre num processo de três estágios.

No primeiro estágio, caso a reactividade do grupo vinílico do agente de reticulação (divinilbenzeno) seja idêntica à do monómero (estireno), o agente de reticulação será duas vezes mais propenso a reagir do que monómero e consequentemente, o agente de reticulação é incorporado mais rapidamente no interior das cadeias poliméricas em crescimento do que o monómero. Assim sendo, nos instantes iniciais a copolimerização forma estruturas mais ricas em agente de reticulação e com grandes quantidades de grupos vinílicos pendentes.



**Figura 3.3** – Modelo esquemático do processo de formação de poros durante a copolimerização. Adaptado de [32].

A polimerização prossegue com reacções de reticulação intermoleculares entre os grupos vinílicos pendentes das cadeias poliméricas que dão origem a pequenos núcleos altamente reticulados (Figura 3.3.b). Contudo, estão presentes interstícios entre os núcleos que correspondem aos microporos [31, 32, 49].

No segundo estágio, os monómeros vão sendo transformados em copolímeros e formam um microgel reticulado intermolecularmente. À medida que a reacção de reticulação prossegue, ocorre uma separação de fases entre os copolímeros, diluente e poliestireno linear de baixo peso molecular que se forma nos instantes iniciais da polimerização [32]. Os copolímeros podem comportar-se como um líquido caso estejam

solvatados e ligeiramente reticulados, fazendo com que a tensão interfacial na fase rica em polímero lhes conceda a forma geométrica que exige menor energia, isto é, a forma esférica. Esta separação de fases também permite ao diluente e ao poliestireno linear agirem como agentes de formação de poros no estado intumescido dos copolímeros reticulados. No final deste estágio os copolímeros são isolados como uma massa de microesferas cujos interstícios entre elas correspondem aos mesoporos (Figura 3.3.c) [31, 32].

No último estágio, com a continuidade da copolimerização, ocorre uma macrogelificação cujo resultado é a formação de um gel de microesferas irregulares aglomeradas com meso e macroporos entre elas, ocupados por uma grande quantidade de diluente e poliestireno linear (Figura 3.3.d). A remoção do diluente e das cadeias de poliestireno linear do interior dos poros e o seguimento da polimerização dos monómeros que ainda não tinham reagido permitirá a obtenção de copolímeros macroporosos de estireno-divinilbenzeno [31, 32].

### **3.5. Agitação, quebra e coalescência**

A descrição e a compreensão dos fenômenos de quebra e coalescência das gotas são de grande importância nos processos de polimerização em suspensão devido, principalmente, à influência que tais mecanismos exercem sobre o tamanho e distribuição do tamanho das partículas. É forçoso lembrar que uma gota (ou partícula) é o resultado dinâmico entre estes dois processos competitivos, daí que operar a uma maior velocidade de agitação não significará apenas um aumento da taxa de quebra das gotas (consequente diminuição dos seus tamanhos) mas também, um aumento da taxa de coalescência (que significa um aumento de tamanho) [50].

A distribuição de tamanhos de partícula e, conseqüentemente, o tamanho das próprias partículas de polímero formadas dependem do balanço entre as taxas de quebra e de coalescência das gotas. Este mecanismo pode ser controlado pela velocidade de agitação da mistura reaccional, pela forma das pás de agitação, pela fracção volumétrica da fase monomérica, pela massa molecular e grau de hidrólise do estabilizador usado [33].

A agitação é um factor determinante da distribuição de tamanho das partículas na polimerização em suspensão, pois submete a fase monomérica viscosa a forças de cisalhamento que causam a quebra das gotas e faz com que estas assumam a forma esférica devido à tensão interfacial. As gotas não permanecem com o mesmo tamanho e estão permanentemente sujeitas a uma cinética contínua de quebra e coalescência. Com o prosseguimento da reacção, a quebra das gotas coalescidas torna-se progressivamente mais difícil à medida que a viscosidade do meio reaccional aumenta. Há um estado intermédio crítico, em que as partículas se tornam viscosas e tendem a se aglomerar. Este fenómeno de aglomeração pode ser inibido pela acção de agentes de suspensão [43].

A agitação afecta a dimensão das gotas significativamente, isto é, uma maior agitação nos instantes iniciais da polimerização, na presença de agentes de suspensão, leva a que as gotas formadas sejam de menores dimensões e torna a distribuição de tamanhos de gota mais estreita. Após uma forte agitação, uma brusca diminuição desta não gera alterações significativas do tamanho das gotas [46].

Tendo sido apresentados os principais factores que afectam a polimerização em suspensão foram realizados estudos para determinar o nível de influência da concentração de iniciador, da concentração de agente de suspensão e do tipo de diluente, mantendo a agitação constante e uma temperatura de operação de 80 °C.

# Capítulo 4

Modelação do processo de permuta iónica



Neste capítulo estuda-se a modelação do processo de permuta iónica. Começa-se por apresentar a principal isotérmica adoptada nesta dissertação para traduzir o equilíbrio de permuta, seguindo-se a derivação das equações de Nernst-Planck que serão utilizadas para descrever o transporte iónico. Por último, foca-se a modelação da permuta iónica em vaso agitado em descontínuo e os métodos numéricos implicados na sua resolução.

#### 4.1. Equilíbrio de permuta iónica

Uma isotérmica de permuta iónica traduz o equilíbrio entre um ião na fase sólida e em solução. Mais precisamente, relaciona a concentração de soluto sorvido por unidade de massa ou de volume de sólido ( $q_{A,e}$ ) com a sua concentração em solução ( $C_{A,e}$ ). O equilíbrio final atingido vai depender de factores como a temperatura, a composição inicial da solução, a composição e massa de permutador, o pH e a força iónica do meio. Embora tenham sido originalmente derivados para o equilíbrio de adsorção, os modelos mais comuns de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, por exemplo, são massivamente aplicados para representar o equilíbrio de permuta iónica [11-14, 51-53].

Neste trabalho, a isotérmica que melhor representa o equilíbrio de permuta iónica do sistema  $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$  na gama de concentrações com interesse é a de Langmuir-Freundlich. Esta pode ver-se como uma combinação das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich, pelo que tende para uma sorção máxima ( $q_{A,m}$ ) na região de elevadas concentrações e pode ser derivada matematicamente assumindo que a superfície é homogénea e que a sorção é um processo cooperativo devido às interacções sorvato-sorvato. A sua expressão envolve três parâmetros –  $K_{LF}$ ,  $q_{A,m}$  e  $n$  – sendo representada por [54]:

$$q_{A,e} = \frac{q_{A,m} K_{LF} C_{A,e}^{1/n}}{1 + K_{LF} C_{A,e}^{1/n}} \quad (2)$$

No caso específico do sistema  $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$  à temperatura de 21 °C e pH = 6,00 – 6,50 tem-se:  $q_{A,m} = 7836,2$  eq.  $\text{m}^{-3}$   $K_{LF} = 1715,6$  (eq.  $\text{m}^{-3})^{-1/n}$  e  $n = 0,8797$  [10]. A partir desta isotérmica pode estimar-se, em primeira aproximação, o equilíbrio de

um compósito contendo ETS-4, multiplicando-a pela fracção volumétrica de ETS-4 no novo material. A capacidade do compósito pode também ser estimada da mesma forma.

### 4.2. Equações de Nernst-Planck

Num processo de permuta iónica em que dois contra-íões estão envolvidos ( $A^{z_A}$  e  $B^{z_B}$ ), os fluxos iónicos dos contra-íões em solução diluída podem ser calculados pelas equações de Nernst-Planck que se seguem [55-66]:

$$N_A = -D_A \frac{\partial q_A}{\partial r} - D_A z_A q_A \frac{F}{\Re T} \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (3)$$

$$N_B = -D_B \frac{\partial q_B}{\partial r} - D_B z_B q_B \frac{F}{\Re T} \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (4)$$

É facilmente perceptível que as equações possuem duas contribuições: uma devida aos gradientes de concentração na partícula e outra devida ao gradiente do potencial eléctrico gerado,  $\phi$ . Os coeficientes de autodifusão das duas espécies ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) são representados por  $D_A$  e  $D_B$ ,  $F$  é a constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ ),  $r$  a posição radial (m),  $\Re$  a constante dos gases ideais ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura absoluta (K).

Assumindo que não existe corrente eléctrica e que se observa a electroneutralidade na partícula surgem as seguintes restrições:

$$q_A z_A + q_B z_B = Q \quad (5)$$

$$z_A N_A + z_B N_B = 0 \quad (6)$$

sendo  $Q$  a capacidade de permuta iónica ( $\text{eq m}^{-3}$ ).

Combinando as equações (3), (4) e (5) com a equação (6) é possível eliminar o termo correspondente ao gradiente de potencial eléctrico, obtendo-se:

$$\frac{F}{\mathfrak{RT}} \frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{(D_B - D_A)z_A}{D_B z_B Q + (D_A z_A - D_B z_B)z_A q_A} \frac{\partial q_A}{\partial r} \quad (7)$$

que substituindo na equação (3) dá origem à expressão que traduz o fluxo do contra-íon  $A^{z_A}$  :

$$N_A = - \frac{D_A D_B (z_B^2 q_B + z_A^2 q_A)}{D_A z_A^2 q_A + D_B z_B^2 q_B} \left( \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (8)$$

e que, reescrita na forma da primeira lei de Fick:

$$N_A = -D_{AB} \left( \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (9)$$

permite definir um coeficiente de interdifusão ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) dependente dos coeficientes de autodifusão de cada espécie e da composição iónica do sólido, que se altera ao longo do processo:

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B (z_B^2 q_B + z_A^2 q_A)}{D_A z_A^2 q_A + D_B z_B^2 q_B} \quad (10)$$

### 4.3. Modelação de permuta iónica em vaso fechado

Neste trabalho realizaram-se experiências de permuta iónica em vaso fechado contendo soluções de  $\text{Cd}^{2+}$  com partículas de ETS-4 modificado, poli(estireno-co-divinilbenzeno) e compósito. As experiências foram seguidas até se atingir o equilíbrio. Nesta secção aborda-se a modelação da cinética deste processo, recorrendo às equações de Nernst-Planck e aos necessários balanços materiais.

#### 4.3.1. Balanços materiais, condições iniciais e fronteira e dimensionalização

As hipóteses do modelo desenvolvido para traduzir o processo de permuta iónica em vaso fechado agitado são: 1) tanque agitado; 2) existência de resistência à transferência de massa no filme e no interior da partícula sólida; 3) as partículas sólidas são esféricas; 4) a

## Capítulo 4 – Modelação do processo de permuta iónica

---

solução tem comportamento ideal; 5) operação isotérmica; 6) os co-íões não penetram no permutador (princípio de exclusão de Donnan); 7) as mudanças de volume na solução e na partícula são desprezadas.

Efectuando-se um balanço de massa a um elemento diferencial da partícula com geometria esférica tem-se:

$$\left(\frac{\partial q_A}{\partial t}\right) = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_A)}{\partial r} \quad (11)$$

e fazendo um balanço de massa ao recipiente ao longo do tempo, surge:

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right) = -\frac{V_S}{V_L} \frac{dq_A}{dt} \quad (12)$$

sendo que  $V_s$  (m<sup>3</sup>) e  $V_L$  (m<sup>3</sup>) são os volumes das fases sólida e da solução, respectivamente.

A concentração média no sólido,  $\bar{q}_A$  (mol m<sup>-3</sup>), calcula-se por:

$$\bar{q}_A = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 q_A dr \quad (13)$$

As equações diferenciais anteriores estão sujeitas às condições iniciais e fronteira que se seguem [64]:

$$r = 0, \quad \frac{\partial q_A}{\partial r} = 0 \quad (14)$$

$$r = R_p, \quad q_A = q_{As} \quad (15)$$

$$t = 0, \quad q_A = \bar{q}_A = 0 \quad e \quad C_A = C_{A0} \quad (16)$$

onde a equação 14 traduz a ausência de fluxo através do centro da partícula, dada a sua simetria, a equação 15 identifica a concentração na superfície da partícula e a equação 16 designa que inicialmente todo o ião  $A^{z_A}$  está em solução, sendo a sua concentração  $C_{A0}$ .

Impondo a igualdade de fluxos iónicos interno e no filme permite determinar as concentrações de equilíbrio na interface sólido/líquido:

$$\left(\frac{\partial q_A}{\partial r}\right)_{r=R_p} = \frac{k_f}{D_{AB}} (C_A - C_{As}) \quad (17)$$

onde  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa por convecção ( $\text{m s}^{-1}$ ) e as concentrações ( $\text{mol m}^{-3}$ ) no seio do fluido e à superfície são representadas por  $C_A$  e  $C_{As}$ , respectivamente.

Introduzindo as seguintes variáveis adimensionais:

$$y_A = \frac{z_A q_A}{Q}, \quad \bar{y}_A = \frac{z_A \bar{q}_A}{Q}, \quad \tau = \frac{D_A t}{R_p^2}, \quad \psi = \frac{r}{R_p} \quad (18)$$

$$dq_A = \frac{Q}{z_A} dy_A, \quad dt = \frac{R_p^2}{D_A} d\tau, \quad dr = R_p d\psi \quad (19)$$

$$x_A = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad Bi = \frac{k_f R_p}{D_A}, \quad N_A^* = \frac{z_A R_p}{Q D_A} N_A, \quad \theta = \frac{D_B}{D_A} \quad (20)$$

em que  $y_A$  é a fracção de equivalentes do contra-ião  $A^{z_A}$  na partícula sólida,  $\bar{y}_A$  representa o seu valor médio na partícula,  $x_A$  é a fracção de equivalentes em solução e  $Bi$  é o número de Biot. Desta forma, obtém-se  $dq_A = \frac{Q}{z_A} dy_A$ ,  $dt = \frac{R_p^2}{D_A} d\tau$ ,  $dr = R_p d\psi$  e as equações de fluxo e de balanço de material adimensionalizadas surgem do seguinte modo:

$$\left( \frac{\partial y_A}{\partial \tau} \right) = -\frac{1}{\psi^2} \frac{\partial (\psi^2 N_A^*)}{\partial \psi} \quad (21)$$

$$N_A^* = -D_{AB}^* \left( \frac{\partial y_A}{\partial \psi} \right), \quad D_{AB}^* = \frac{(z_A y_A + z_B y_B) \theta}{z_A y_A + z_B y_B} \quad (22)$$

$$\frac{dx_A}{d\tau} = -\frac{V_S}{V_L} \frac{Q}{z_A C_{A0}} \frac{d\bar{y}_A}{d\tau} \quad (23)$$

As condições iniciais e fronteira reescrevem-se como:

$$\psi = 0, \quad \frac{\partial y_A}{\partial \psi} = 0 \quad (24)$$

$$\tau = 0, \quad y_A = 0, \quad x_A = 1 \quad (25)$$

$$\psi = 1, \quad y_A = y_{As} \quad (26)$$

$$\left. \frac{\partial y_A}{\partial \psi} \right|_{\psi=1} = Bi \frac{C_{A0}}{Q D_{AB}^*} (x_A - x_{As}) \quad (27)$$

### 4.3.2. Solução Numérica

Resolvendo simultaneamente o conjunto de equações diferenciais e algébricas apresentadas anteriormente é possível calcular a concentração do contra-íão na solução e os seus perfis de concentração na fase sólida em função do tempo. O modelo foi resolvido numericamente usando o método das linhas [67] e integrando com diferenças finitas. Foi desenvolvido um programa em Matlab para resolver as equações diferenciais ordinárias (EDO's) (do tipo valor-inicial) que resultaram da aplicação do método das linhas. Este consistiu na divisão da coordenada espacial da partícula em 101 pontos e integração com diferenças finitas centrais, excluindo o primeiro e o último pontos onde se usam diferenças finitas avançadas e atrasadas, respectivamente. Para a integração das EDO's usou-se a função Matlab `ode15s`, uma vez que devolve resultados mais rapidamente que a `ode45` mais frequentemente adoptada. A concentração média na partícula sólida é calculada pela Regra 1/3 de Simpson.

Os coeficientes de autodifusão das espécies presentes ( $D_A$  e  $D_B$ ) e o coeficiente de transferência de massa por convecção ( $k_f$ ) são os três parâmetros do modelo a ajustar aos resultados experimentais. Deve-se executar uma primeira optimização recorrendo à eliminação de parâmetros lineares dentro da regressão não-linear necessária [68] que permite reduzir o número de estimativas iniciais para apenas duas, ao invés das três previstas, e assim fornecer e assegurar uma convergência mais rápida do problema. Após realizar este procedimento, efectua-se uma optimização mais refinada de todos os parâmetros em simultâneo, onde a solução obtida com o método anterior é usada como estimativa inicial neste cálculo.

# Capítulo 5

Procedimentos Experimentais



Este capítulo incide sobre os procedimentos experimentais adoptados durante as experiências laboratoriais, fazendo-se referência a materiais, parâmetros experimentais, equipamentos e técnicas laboratoriais.

## **5.1. Reagentes e materiais**

Os reagentes usados na etapa de purificação de monómeros e durante as reacções de polimerização foram os seguintes: alumina neutra (SDS), estireno (Acro Organics, pureza: 99,5%), divinilbenzeno (Sigma Aldrich, pureza: 80%), álcool polivinílico (Sigma Aldrich, peso molecular médio: 30000-70000), peróxido de benzoílo (Acro Organics, pureza: 75%), azoisobutironitrilo (Fluka, pureza: 98%) tolueno (Sigma Aldrich, pureza: 99,8%), n-heptano (Panreac, pureza: 99%), etanol absoluto (Panreac, pureza: 99,5%) e água ultra-pura (desionizada numa unidade de purificação).

Na etapa de modificação superficial foram usados: titanossilicato ETS-4, água ultra-pura, e 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Sigma Aldrich, pureza: 98%).

Nos ensaios de permuta iónica usaram-se os seguintes reagentes: água Mili-Q (qualidade ultra-pura), ácido nítrico (VWR, pureza: 68%), nitrato de cádmio (Spectrosol BDH, densidade:  $1000 \text{ mg m}^{-3}$ ) e hidróxido de sódio (Merck, densidade:  $2 \text{ g cm}^{-3}$ )

A utilização de todos os reagentes foi precedida da consulta das respectivas fichas de segurança (MSDS). Dada a particular perigosidade do cádmio, o manuseamento das suas soluções mereceu uma atenção especial.

## **5.2. Purificação de monómeros**

Purificação de reagentes usados na polimerização: o estireno (STY) e o agente de reticulação (divinilbenzeno, DVB) foram purificados, fazendo-os passar por um funil de placa porosa com alumina neutra, sob vácuo, para remover o inibidor da reacção de polimerização. Os restantes reagentes foram usados na sua forma comercial.

### 5.3. Métodos de caracterização do polímero e compósito

A determinação dos tamanhos das partículas de poliestireno foi efectuada em suspensão num equipamento de dispersão de luz Malvern Zetasizer. Estes estudos foram realizados para avaliar o impacto da concentração de iniciador e do agente de suspensão no tamanho da partícula sintetizada.

As análises termogravimétricas foram efectuadas num equipamento Shimadzu TGA-50, numa gama de temperaturas de 25 até 700 °C, sob fluxo de ar e de azoto. Nesta análise térmica, aproximadamente 10 mg de cada amostra foram colocados numa cápsula de alumínio e a velocidade de aquecimento e arrefecimento da análise foi de 10 °C/min.

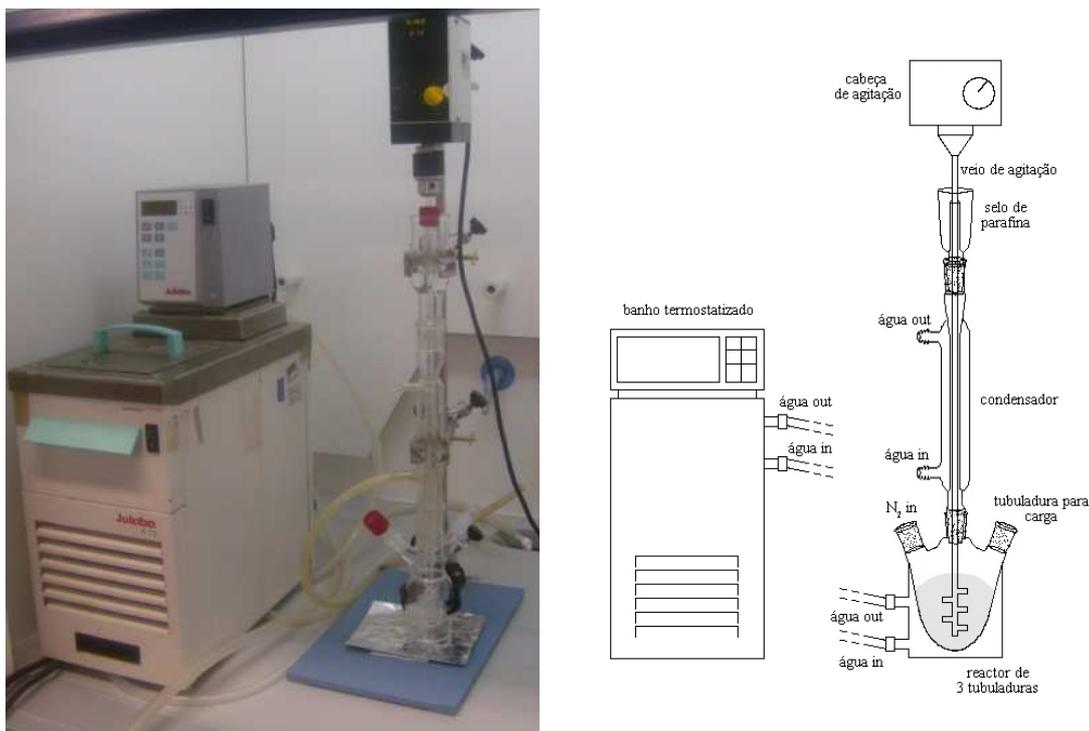
As experiências de microscopia electrónica de varrimento (SEM) foram realizadas num equipamento Hitachi S4100. No que diz respeito à preparação das amostras, foram usados dois métodos: dispersão de uma pequena quantidade de sólido em etanol (para as amostras de poliestireno e poli(estireno-co-divinilbenzeno)) ou o uso directo do pó/partículas (para as amostras do compósito). No primeiro, uma gota é depositada numa lamela que está sobre uma superfície aderente (fita-cola de carbono) no suporte metálico, enquanto no segundo método estas são directamente colocados na superfície aderente. Todas as amostras foram cobertas com um filme de carbono ou ouro, antes de serem submetidas a análise.

### 5.4. Estudo dos parâmetros da polimerização

A primeira parte deste trabalho incidiu no estudo do comportamento da polimerização em suspensão manipulando parâmetros como a quantidade de iniciador, de agente de suspensão e o tipo de diluente. O procedimento experimental efectuado foi comum a todos os estudos.

A fase aquosa foi preparada dissolvendo-se o agente de suspensão (PVA) em água ultra-pura. A fase orgânica foi preparada dissolvendo-se o iniciador (azoisobutironitrilo, AIBN) no monómero (STY). Ambas as fases foram preparadas à temperatura ambiente.

Seguidamente, ambas as soluções foram introduzidas num reactor com três tubuladuras encamisado de 25 mL equipado com um condensador, sistema de agitação e um borbulhador (ver Figura 5.1). Este foi colocado sob atmosfera de  $N_2$  para assegurar o desarejamento. Após 20 minutos, dá-se início ao aquecimento que se mantém por 6 horas a uma temperatura de 80 °C.



**Figura 5.1** – a) Foto e b) esquema da montagem da reacção de polimerização.

No final da reacção a suspensão foi transferida para um copo com metanol (cerca de 10 vezes o volume da solução) sob agitação branda para se proceder à sua lavagem. Após alguns minutos a agitação foi interrompida, tendo-se deixado decantar o precipitado durante a noite. O polímero foi filtrado, seco num forno com ventilação a 50 °C durante um dia e caracterizado por SEM e DLS.

#### **5.4.1. Efeito da concentração de iniciador**

O estudo do efeito da concentração de iniciador foi realizado recorrendo ao procedimento experimental enunciado anteriormente. As concentrações dos diferentes

## Capítulo 5 – Procedimentos experimentais

componentes usados na polimerização de poliestireno estão listadas na Tabela 5.1. Os polímeros obtidos foram caracterizados por SEM e DLS.

**Tabela 5.1** – Concentrações dos diferentes componentes usados na polimerização em suspensão de poliestireno no estudo do efeito da concentração de iniciador.

Ensaio	STY	AIBN	PVA	H <sub>2</sub> O
1	10% <sup>a</sup>	1% <sup>b</sup>	1% <sup>b</sup>	-
	4,4 mL	0,04 g	0,04 g	40 g
2	10% <sup>a</sup>	0,5% <sup>b</sup>	1% <sup>b</sup>	-
	4,4 mL	0,02 g	0,04 g	40 g

a – percentagem em relação ao volume reaccional

b – percentagem em relação ao peso de monómero

### 5.4.2. Influência da concentração de agente de suspensão

O procedimento experimental para estudo da influência do agente de suspensão é análogo ao anterior, tendo-se variado apenas a sua concentração. Os parâmetros adoptados para a polimerização estão compilados na Tabela 5.2. Os polímeros obtidos foram caracterizados por SEM e DLS.

**Tabela 5.2** – Concentrações dos diferentes componentes na polimerização em suspensão de poliestireno envolvidos no estudo da influência da concentração de agente de suspensão.

Ensaio	STY	AIBN	PVA	H <sub>2</sub> O
3	10% <sup>a</sup>	1% <sup>b</sup>	5% <sup>b</sup>	-
	4,4 mL	0,04 g	0,2 g	40 g
4	10% <sup>a</sup>	1% <sup>b</sup>	10% <sup>b</sup>	-
	4,4 mL	0,04 g	0,4 g	40 g

a – percentagem em relação ao volume reaccional

b – percentagem em relação ao peso de monómero

### 5.4.3. Efeito do tipo de diluente

Para o estudo do efeito do diluente foi realizada uma polimerização utilizando tolueno e outra com n-heptano (como diluentes) para além do agente de reticulação, divinilbenzeno (DVB). As quantidades de iniciador e de agente de suspensão foram 1% e 10%, em peso

de monómero, respectivamente. As concentrações dos diferentes componentes utilizados encontram-se na Tabela 5.3. Os polímeros obtidos foram caracterizados por SEM.

**Tabela 5.3** – Concentrações dos diferentes componentes na polimerização em suspensão de poliestireno no estudo do efeito do tipo de diluente.

<b>Ensaio</b>	<b>STY</b>	<b>DVB</b>	<b>Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>PVA</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>TOL</b>	<b>n-HEP</b>
<b>5</b>	8% <sup>a</sup>	2% <sup>a</sup>	1% <sup>b</sup>	10% <sup>b</sup>	80% <sup>a</sup>	10% <sup>a</sup>	-
	1,76 mL	0,44 mL	0,02 g	0,2 g	16 mL	2,31 mL	
<b>6</b>	8% <sup>a</sup>	2% <sup>a</sup>	1% <sup>b</sup>	10% <sup>b</sup>	80% <sup>a</sup>	-	10% <sup>a</sup>
	1,76 mL	0,44 mL	0,02 g	0,2 g	16 mL		2,93 mL

a – em relação ao volume reaccional

b – em relação ao peso de monómero e agente de reticulação

### 5.5. Tratamento superficial do ETS-4

O tratamento superficial das partículas de ETS-4 foi efectuado com 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS). Esta operação foi antecedida da moagem das partículas do cristal durante 3 horas num moinho de bolas.

O ancoramento do MPS à superfície do ETS-4 foi efectuado com base num procedimento experimental descrito na literatura para o tratamento de nanopartículas de dióxido de silício [69].

As micropartículas de ETS-4 foram dispersas em água ultra-pura e o pH das dispersões medido (pH=7) para que se evitassem as reacções paralelas de hidrólise/condensação do agente acoplante MPS. As dispersões foram mantidas sob agitação durante quatro dias, à temperatura ambiente. O MPS foi adicionado em excesso, 40 μmol por metro quadrado de ETS-4, correspondendo a uma concentração cinco vezes superior à concentração superficial de grupos silanol (tomando como referência as partículas de dióxido de silício). Este excesso foi removido após o tratamento superficial, recorrendo a ciclos de centrifugação e precipitação, caso contrário poderia causar posteriormente instabilidade na polimerização do estireno, dado que este pode participar nessa reacção por possuir uma ligação dupla.

Quando a superfície das partículas se torna parcialmente hidrofóbica deve ter-se algum cuidado de modo a prevenir a sua agregação irreversível. De facto, a separação do

MPS livre foi realizada por uma filtração seguida de uma ligeira centrifugação, ambos processos que promovem a agregação de partículas. As partículas foram de novo dispersas em água ultra-pura e mantidas sob agitação para prevenir/minimizar a agregação até serem utilizadas de novo.

### 5.6. Preparação do compósito ETS-4/polímero

Após terem sido determinadas as melhores condições experimentais da polimerização e efectuado o tratamento superficial das partículas de ETS-4, procedeu-se à síntese das partículas de compósito. Esta síntese consiste numa reacção de polimerização em suspensão onde se adicionou ao monómero uma carga de partículas de ETS-4 já modificadas. As condições experimentais da preparação do compósito estão sumariadas na Tabela 5.4. O compósito resultante foi caracterizado por SEM, EDS e análise termogravimétrica num forno tubular com temperaturas de 25 a 500 °C e fluxo de N<sub>2</sub>.

**Tabela 5.4** – Concentrações dos diferentes componentes utilizados na síntese de compósito.

Ensaio	STY	DVB	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PVA	H <sub>2</sub> O	TOL	ETS-4
7	8% <sup>b</sup>	2% <sup>b</sup>	1% <sup>a</sup>	10% <sup>a</sup>	80% <sup>b</sup>	10% <sup>b</sup>	5% <sup>b</sup>
	1,76 mL	0,44 mL	0,02 g	0,2 g	16 mL	2,31 mL	0,1 g

a – em relação ao volume reaccional

b – em relação ao peso de monómero e agente de reticulação

### 5.7. Ensaio de permuta iónica

**Preparação do material.** O material que entrou em contacto directo com a solução de Cd<sup>2+</sup>, como balões e tubos de recolha de amostras, foi lavado cuidadosamente de forma a inactivar a superfície do vidro e diminuir as perdas por sorção. Este passo, embora pareça irrelevante, é indispensável, dado que as concentrações a serem usadas são muito baixas e uma pequena perda do soluto pode implicar elevados erros nos resultados.

O material foi previamente lavado com detergente e água corrente, sendo depois passado por água destilada. De seguida, os balões foram atestados com ácido nítrico a 2% (v/v) e permaneceram assim cerca de 24 h. No caso dos tubos cónicos de poliestireno,

atestaram-se com ácido nítrico a 65% (m/m), repousando assim cerca de 24 h. Posteriormente, foram mergulhados numa solução de ácido nítrico a 25% (m/m), à temperatura ambiente, durante pelo menos 24 h. Finalmente, todo o material foi lavado com água Mili-Q (qualidade ultra-pura) e devidamente seco ao ar livre.

Na recolha das amostras, o material de filtração foi sempre lavado com ácido nítrico 2% (m/m) e depois passado abundantemente por água Mili-Q.

**Preparação das soluções de cádmio.** A solução padrão de  $\text{Cd}^{2+}$  foi preparada com água Mili-Q, utilizando-se balões volumétricos de 2 L onde se adicionaram 2 mL de solução-mãe para que a concentração inicial de cádmio(II) fosse cerca de 1 ppm.

**Ensaio de permuta iónica.** Às soluções de cádmio foram adicionadas massas rigorosas seleccionadas de material sólido (ETS-4, ETS-4/polímero, polímero) (Tabela 5.5) e iniciada a contagem do tempo, sendo recolhidas amostras ao longo deste para se poder quantificar o  $\text{Cd}^{2+}$ . A agitação da suspensão foi mantida constante, usando uma placa de agitação magnética a 900 rpm, a temperatura média registada foi de 22 °C e o pH foi fixado entre 6,00 – 6,50.

**Tabela 5.5** – Massas de material sólido seleccionadas para os ensaios de permuta iónica.

<b>ETS-4</b>	20,2 mg
<b>Polímero</b>	406,9 mg
<b>ETS-4/polímero</b>	402,3 mg

Para efectuar a recolha das amostras do interior do balão utilizou-se uma seringa de plástico com um tubo adaptado na extremidade. As amostras foram previamente filtradas (filtro Swinnex, 47 mm) com uma membrana de acetato de celulose (Milipore, 1  $\mu\text{m}$ ) previamente humedecida com água acidificada para diminuir as perdas de  $\text{Cd}^{2+}$ , e depois introduzidas em tubos de fundo cónico de poliestireno. As amostras foram de imediato acidificadas com 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  2% (m/m) e guardadas no frigorífico à temperatura de 4 °C.

## Capítulo 5 – Procedimentos experimentais

---

As análises de cádmio foram efectuadas no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro com um espectrómetro de massa com fonte indutiva de plasma (ICP-MS), com um nebulizador Burgener e cones de Níquel. O ICP-MS é um equipamento bastante usado na quantificação de elementos presentes em diversas amostras, devido aos seus baixos limites de detecção, ao seu alto grau de selectividade, à sua precisão e exactidão e à sua capacidade de análise multi-elementar, entre outros. Em soluções aquosas, cerca de 90% dos elementos podem ser determinados com limites de detecção na gama de 0,1 a 0,001  $\mu\text{g/L}$ .

# Capítulo 6

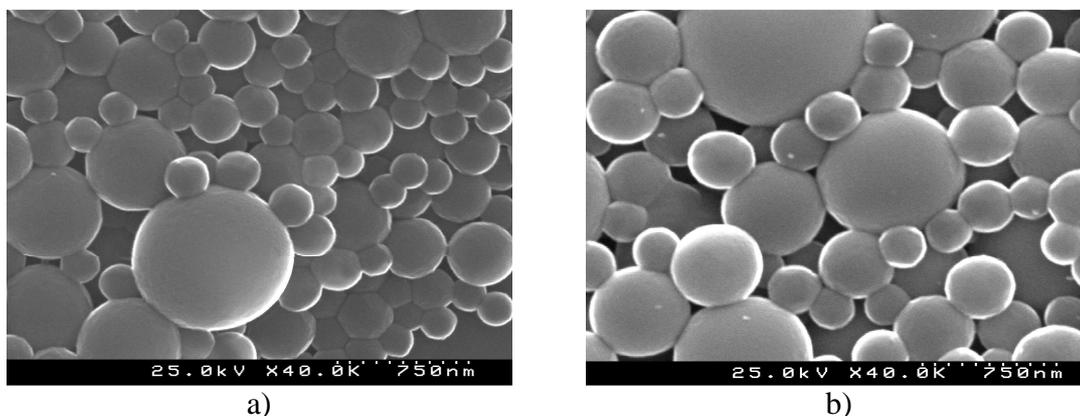
Resultados e discussão



Os resultados obtidos são apresentados e discutidos neste capítulo. Inicialmente mostram-se os resultados do estudo da influência da concentração de iniciador, do agente de suspensão e do tipo de diluente na polimerização, que permitiram tirar ilações para a posterior síntese do compósito. De seguida discutem-se os resultados dos ensaios de permuta iónica, onde se aplicou o compósito sintetizado para remover o  $\text{Cd}^{2+}$  de soluções aquosas.

### 6.1. Estudo da concentração de iniciador

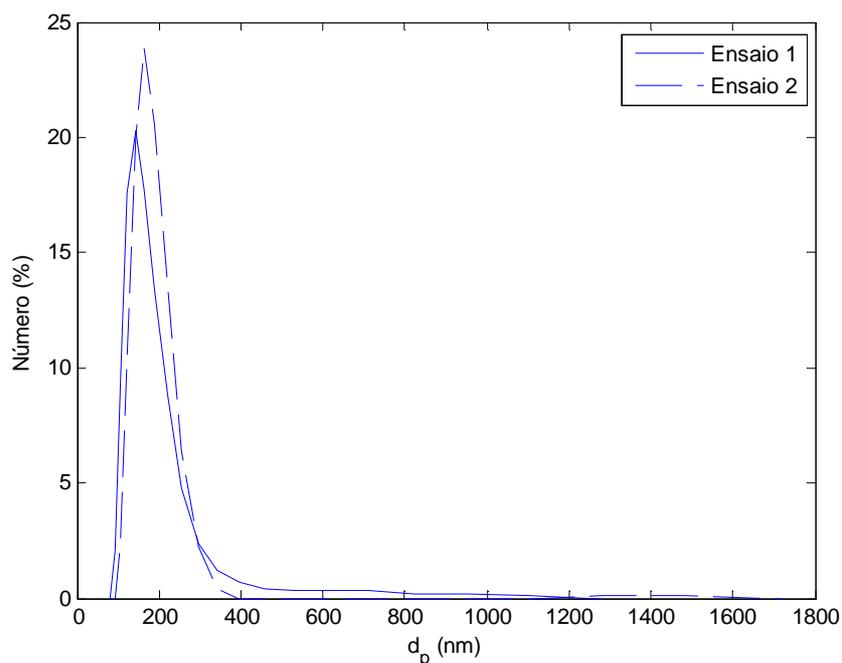
Sendo a utilização de iniciadores imprescindível numa polimerização e a quantidade de iniciador usada ter uma relação directa com o número de cadeias de polímero formadas, tornou-se pertinente o estudo da influência da sua concentração. Foram preparadas duas amostras (ver condições na Tabela 5.1) utilizando 1% e 0.5% de iniciador (em peso de monómero) que foram analisadas por SEM e por DLS cujos resultados são apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2, respectivamente.



**Figura 6.1** – Imagens de SEM (40000x) de microesferas de poliestireno obtidas com diferentes concentrações de iniciador: a) ensaio 1: 1%; b) ensaio 2: 0,5%.

De acordo com as Figuras 6.1.a) e 6.1.b) verifica-se que a concentração do iniciador não tem grande influência sobre o diâmetro das partículas. Este resultado era esperado, uma vez que a diminuição da concentração de iniciador origina um menor número de radicais livres, o que incrementa o grau médio de polimerização, ou seja a massa molecular média do polímero, não afectando o tamanho final da partícula.

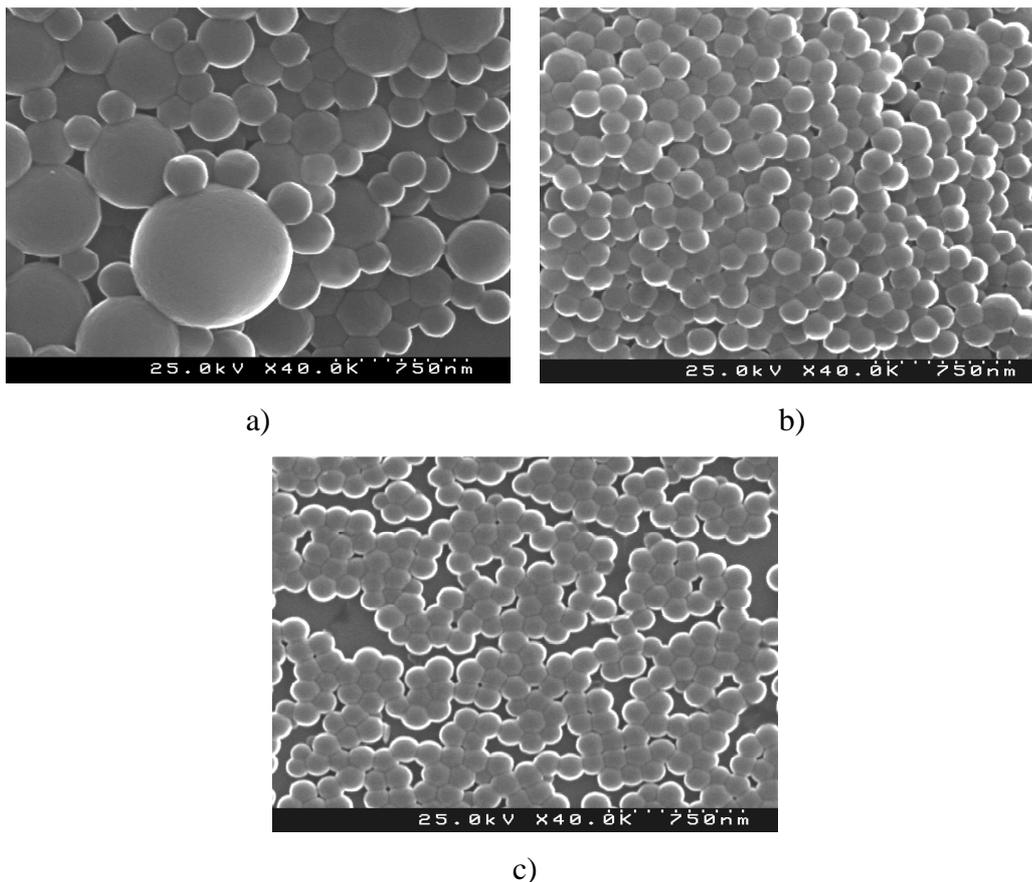
Os resultados obtidos por DLS (Figura 6.2) permitem concluir que as partículas preparadas no ensaio 1 (1% AIBN) são em média ligeiramente menores do que as do ensaio 2 (0,5%), uma vez que a curva de densidade de distribuição de tamanhos referente ao primeiro ensaio se localiza mais à esquerda. Os diâmetros médios calculados foram 379 e 388 nm, respectivamente. Este resultado podia ser antecipado por análise visual das Figuras 6.1.a) e 6.1.b), dado que na primeira se observam partículas ligeiramente menores.



**Figura 6.2** – Distribuição de tamanhos de partícula de poliestireno. Ensaio 1: 1% de iniciador. Ensaio 2: 0,5% de iniciador.

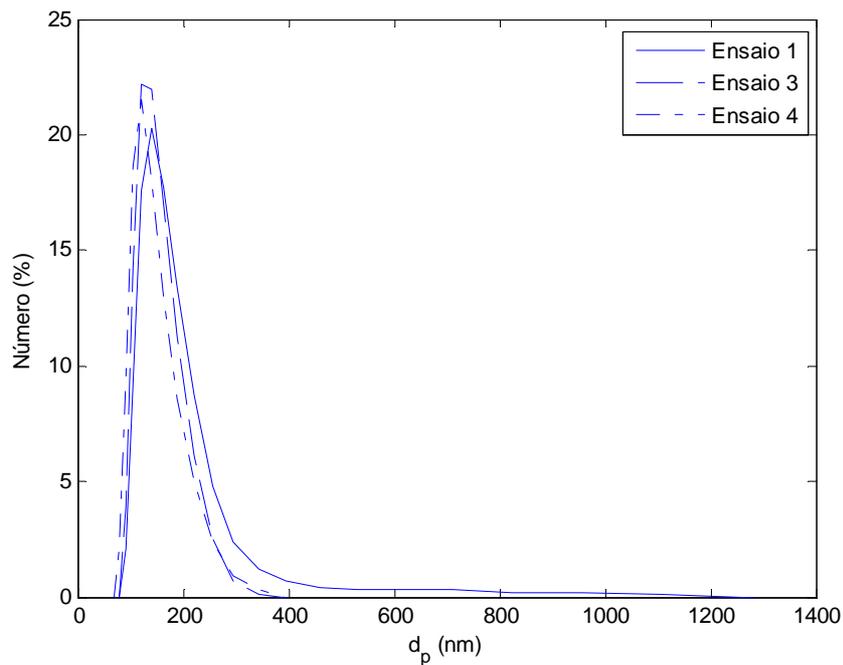
### 6.2. Estudo da concentração de agente de suspensão

O agente de suspensão afecta o tamanho e a forma das partículas, pois participa na polimerização de modo a impedir a coalescência e a quebra das gotas, principalmente no período em que estas se tornam mais viscosas. Deste modo, a sua influência na polimerização em suspensão foi estudada efectuando ensaios com 1%, 5% e 10% (em peso de monómero) (ver condições na Tabela 5.2). Os resultados obtidos por SEM e por DLS encontram-se nas Figuras 6.3 e 6.4, respectivamente.



**Figura 6.3** – Imagens de SEM (40000x) de microesferas de poliestireno obtidas com diferentes concentrações de agente de suspensão: a) ensaio 1: 1%; b) ensaio 3: 5%; b) ensaio 4: 10%.

A concentração do agente de suspensão mostrou, através das imagens de SEM da Figura 6.3, ser um parâmetro importante no controlo da distribuição de tamanhos de partícula. Os ensaios 1, 3 e 4 revelam que, à medida que se aumenta a concentração do agente de suspensão, o tamanho de partícula diminui e a distribuição de tamanhos de partícula torna-se mais estreita. Este resultado está de acordo com o mecanismo de actuação do agente de suspensão, dado que, com o aumento da sua concentração, ele reveste mais as gotas, diminuindo a taxa de coalescência e originando partículas de menores dimensões tendencialmente mono-dispersas.



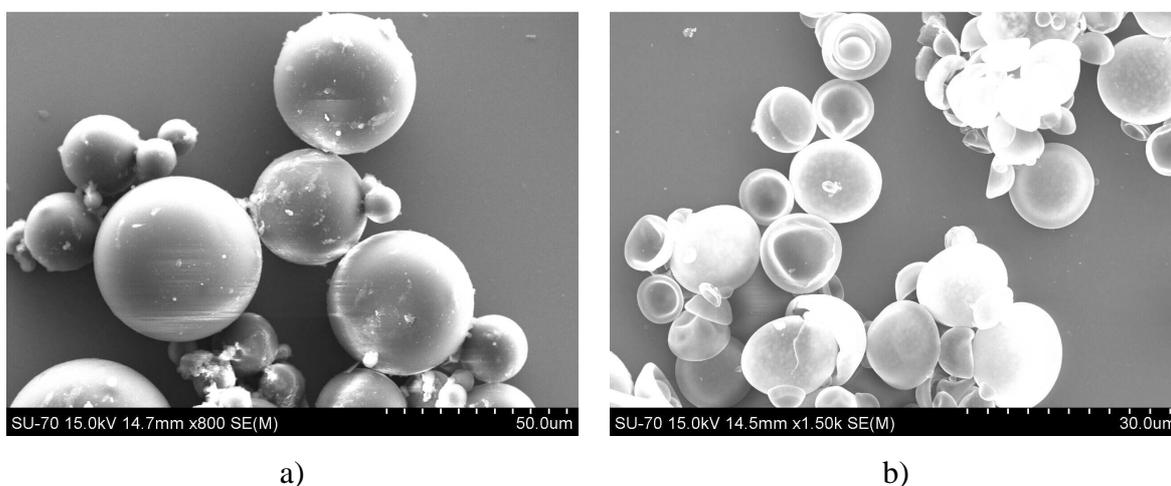
**Figura 6.4** – Distribuição de tamanhos de partícula de poliestireno para diferentes concentrações de agente de suspensão: a) ensaio 1: 1%; b) ensaio 3: 5%; b) ensaio 4: 10%.

O resultado obtido por DLS confirmou o resultado obtido por SEM, uma vez que a curva de distribuição de tamanhos do ensaio 1 é mais larga, denunciando partículas de maiores dimensões, do que os ensaios 3 e 4. Após análise das imagens de SEM, esperava-se que as curvas dos ensaios 3 e 4 fossem idênticas, o que também se verificou. Os diâmetros médios calculados para os ensaios 1, 3 e 5 foram 379, 172 e 171 nm, respectivamente. Este resultado indica que, nestas condições de operação, não é necessária uma concentração de agente de suspensão superior a 5% para se promover uma estabilização eficiente das gotas. Todavia, nas experiências efectuadas a seguir usou-se 10%, em virtude de à data não se dispor desta informação.

Assim sendo, as concentrações de iniciador e de agente de suspensão usados na síntese do compósito foram 1 e 10%, em relação ao peso de monómero, respectivamente. Estas concentrações foram escolhidas porque, no caso do primeiro, uma maior concentração de iniciador permitiria obter uma velocidade de reacção superior, enquanto no segundo, os resultados SEM mostraram que a distribuição de tamanho de partículas era mais estreita.

### 6.3. Efeito do tipo de diluente

As partículas de polímero obtidas através do processo em suspensão são muito pouco porosas se não se adicionar um diluente durante a polimerização. A sua escolha deve ser cuidadosa, pois a sua estrutura química, polaridade e interacção com o polímero afectam a morfologia das partículas resultantes. A Tabela 5.3 lista as condições dos dois ensaios efectuados com dois diluentes diferentes (tolueno e n-heptano), cujas partículas foram caracterizadas por SEM – ver Figura 6.5.



**Figura 6.5** – Imagens de SEM de microesferas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) obtidas com diluentes distintos: a) tolueno (800x) e b) n-heptano (1500x).

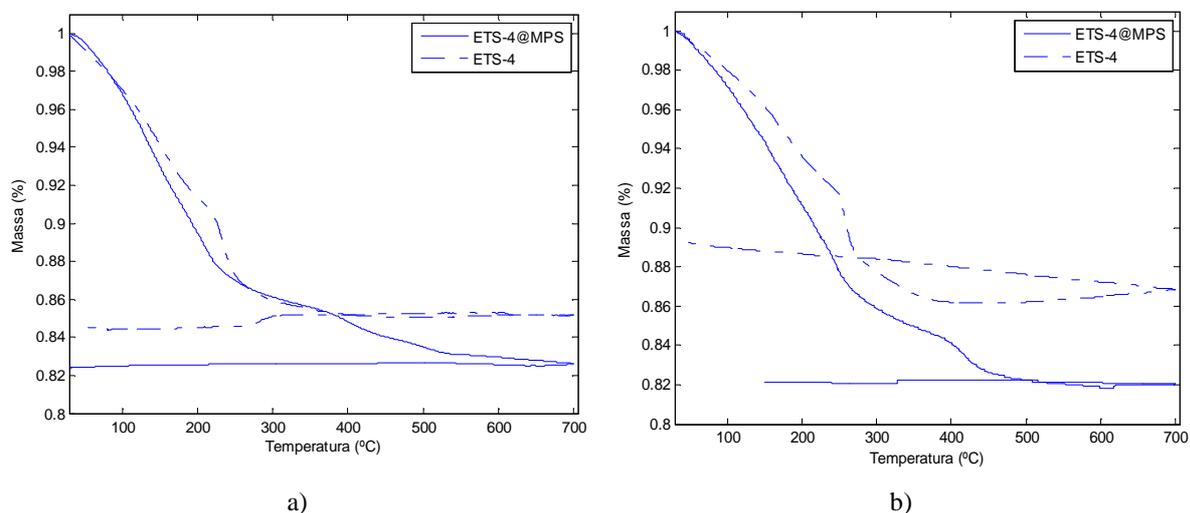
A Figura 6.5 é determinante para compreender que o tolueno é um bom solvente (diluente solvatante – Figura 6.5.a) e o n-heptano é um mau solvente (diluente não solvatante – Figura 6.5.b). Como referido na secção 3.3., o tolueno é considerado um bom solvente por ter afinidade com o copolímero, originando uma microesfera pouco porosa, poros pequenos e área específica reduzida. Porém, no caso do n-heptano o copolímero resultante exhibe uma morfologia diferente (hemiesferas) da esperada. Devido à sua menor afinidade para o copolímero, seria de esperar que o resultado fosse a produção de um copolímero com elevada porosidade, poros largos e consequentemente com uma pequena área específica. Contudo, o resultado obtido revela que, eventualmente, terá sido usada uma concentração elevada de n-heptano, originando partículas com uma morfologia hemiesférica. De facto, Tanaka *et al.* [70] publicaram morfologias deste género usando decano na síntese de partículas reticuladas de poliestireno. Os mesmos afirmaram que este

tipo de morfologia é causado pela absorção do diluente durante o processo de aquecimento, e posterior separação de fases poliestireno/decano durante o arrefecimento e eventual remoção do decano por evaporação, o que justifica a morfologia das partículas apresentadas na Figura 6.5.b. Devido à escassez de tempo, não foram levadas a cabo mais experiências para estudar o efeito do tipo de diluente e a sua concentração. Assim, as sínteses de compósito que serão discutidas seguidamente foram efectuadas utilizando o tolueno como diluente.

### 6.4. Tratamento superficial

O ponto-chave na síntese de materiais compósitos é obter uma distribuição uniforme das cargas (titanossilicato ETS-4) na matriz polimérica e uma boa “adesão” dos dois materiais (ETS-4 e polímero), de forma a preparar compósitos com uma composição e microestrutura controlada.

O processo de tratamento superficial das partículas de ETS-4 foi efectuado seguindo o procedimento proposto por Bourgeat-Lami *et al.* [69], tendo-se realizado três ensaios. Os produtos obtidos no primeiro ensaio foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA) sob fluxo de ar e de azoto (ver Figura 6.6).



**Figura 6.6** – Análise termogravimétrica de ETS-4 tratado e não tratado. Resultados obtidos a) sob fluxo de azoto e b) sob fluxo de ar.

No que concerne aos resultados de TGA seria de esperar que, sob aquecimento em ambas as atmosferas, os perfis se mantivessem idênticos até à temperatura de

decomposição do MPS, a partir da qual seria expectável a detecção de uma perda de massa para a amostra de ETS-4 modificada (ETS-4@MPS). De facto, observa-se que o material tratado superficialmente perde, em ambas as atmosferas, uma percentagem maior de massa à volta dos 400 °C, facto que atribuímos a essa decomposição. Há ainda que referir que a temperaturas superiores a 300 °C a massa do ETS-4 não tratado mantém-se constante e, sob condições atmosféricas, a estrutura não recupera a humidade que tinha inicialmente, o que está de acordo com a hipótese do colapso da estrutura a temperaturas a rondar os 200 °C proposta por vários autores [27, 29].

Para complementar os resultados obtidos por TGA, foram realizadas polimerizações com o material proveniente do primeiro tratamento superficial e efectuados estudos de microscopia do compósito resultante, cuja imagem se pode visualizar na Figura 6.7.

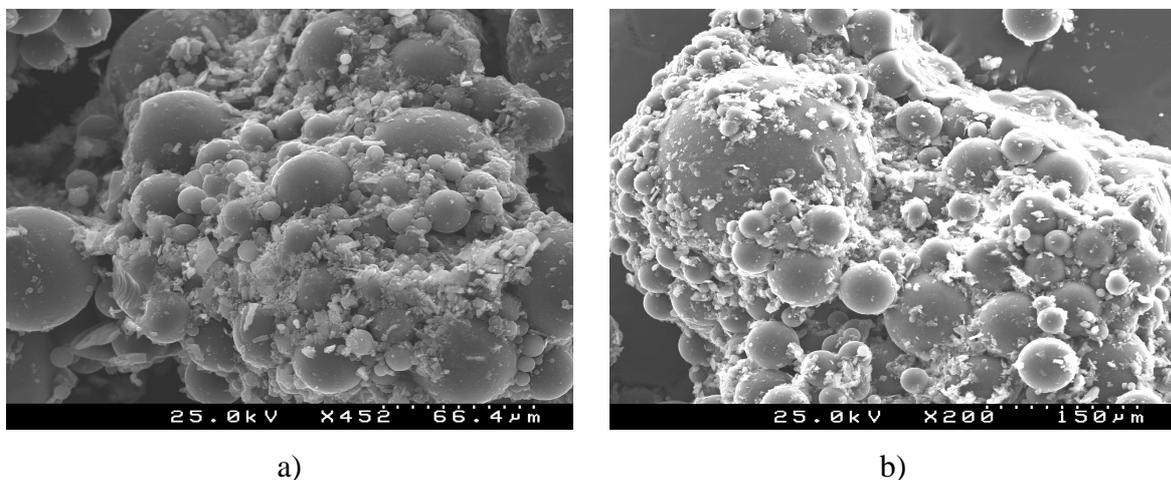


**Figura 6.7** – Imagem de SEM do compósito obtido usando o primeiro ETS-4 proveniente do primeiro tratamento superficial (40x).

A Figura 6.7 mostra que a utilização das cargas de ETS-4 provenientes do primeiro tratamento superficial resultou em aglomerados/blocos com morfologias completamente diferentes entre si, sendo ainda possível visualizar a presença de algumas esferas de polímero dispersas. Este resultado denuncia a ausência ou o reduzido número de grupos metacrilato (procedentes do agente acoplante) à superfície das partículas de ETS-4, factor indispensável para a sua boa adesão/ligação ao polímero. Este resultado indica que o primeiro tratamento superficial não foi bem sucedido, facto atribuído à insuficiente quantidade de MPS utilizada e que foi estimada com base numa área superficial externa do ETS-4 de cerca de 2,1 m<sup>2</sup>/g.

Esta área foi calculada com base no tamanho médio das partículas. No entanto, para confirmar este valor, fez-se a determinação da área específica por adsorção de  $N_2$  (BET), o que resultou num valor superior:  $18,3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Com base neste valor desta área efectuou-se um novo tratamento superficial e as partículas resultantes foram utilizadas para preparar um novo compósito que foi caracterizado por SEM e cuja imagem se mostra na Figura 6.8.

Os segundos resultados indicam que, contrariamente ao que seria de esperar, o ETS-4 tratado superficialmente terá tido um papel semelhante a um agente de suspensão, permanecendo na fase aquosa ou à superfície do polímero (Figuras 6.8.a e 6.8.b), mostrando que o titanossilicato usado na polimerização em suspensão estaria insuficientemente guarnecido de MPS.



**Figura 6.8** – Imagem de SEM do material com as segundas partículas de ETS-4 tratadas superficialmente.

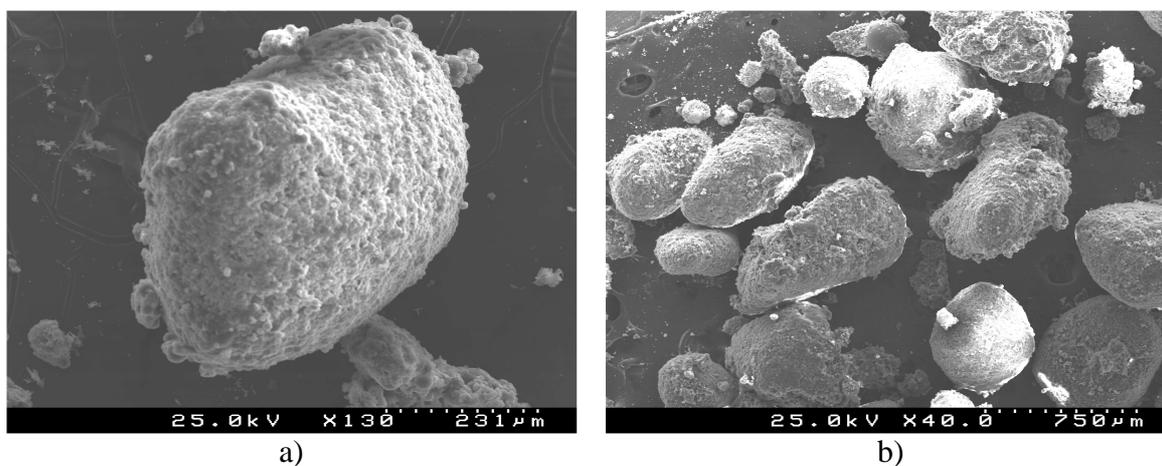
Os resultados anteriores mostraram ser necessário proceder à realização de outro tratamento superficial, aqui remetido e discutido na próxima secção em virtude de ter originado bons resultados.

### 6.5. Síntese do compósito

As duas tentativas anteriores para se efectuar o tratamento superficial do titanossilicato mostraram-se infrutíferas, revelando que a síntese do compósito seria algo mais delicada. Irredutivelmente, foi necessário proceder-se a um terceiro tratamento superficial, no qual a quantidade de agente acoplante (MPS) foi duplicada em relação ao

segundo tratamento. O material obtido foi caracterizado por SEM, EDS (ver Figuras 6.9-6.10) e análise termogravimétrica num forno tubular com temperaturas de 25 a 500°C para determinação da percentagem mássica de ETS-4 no compósito.

O resultado que a seguir se apresenta é interessante e bastante revelador de algumas características que predominam nas resinas de permuta iónica. De facto, foi possível sintetizar um compósito que conjuga a macroporosidade das resinas com a microporosidade dos titanossilicatos (neste caso, ETS-4). Como podemos verificar, o compósito é constituído por microesferas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) que formam uma só partícula macroporosa (Figura 6.9). Para além das microesferas de polímero, o compósito contém na sua estrutura o material microporoso ETS-4, como revelam as Figuras 6.10.a e 6.10.b. Embora as figuras sejam apenas uma focagem sobre a superfície do compósito, onde é perceptível a co-existência de polímero e placas de ETS-4, a análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) confirmou a presença de elementos metálicos na estrutura do compósito.



**Figura 6.9** – Imagem de SEM do compósito. a) Pormenor da partícula (130x) e b) conjunto de partículas de compósito (40x).

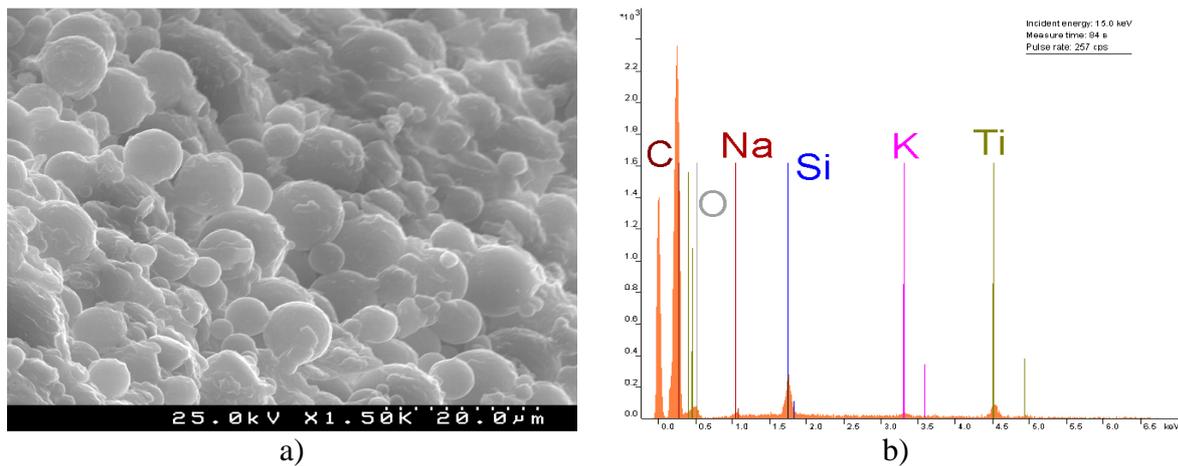


Figura 6.10 – a) Imagem de SEM da superfície do composto (1500x) e b) EDS da partícula.

### 6.6. Ensaio de permuta iónica: remoção de $\text{Cd}^{2+}$

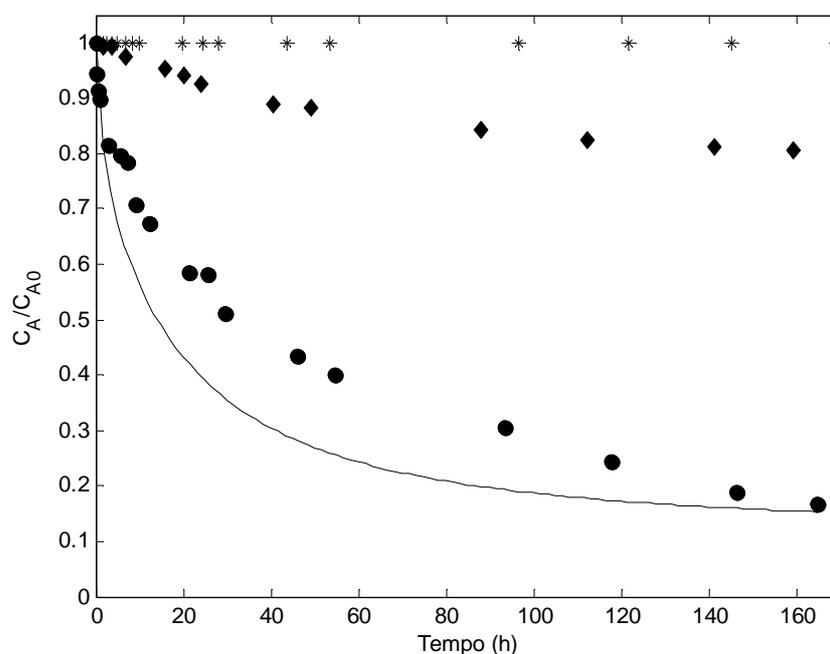
A avaliação do potencial de permuta iónica das partículas de composto foi efectuada com estudos de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  de soluções aquosas. Para isso realizaram-se três tipos de ensaios diferentes: com cristais de ETS-4 tratado superficialmente, partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) e finalmente com partículas de composto ETS-4/polímero. Os resultados experimentais estão comparados com uma simulação calculada para o caso de titanossilicado puro não tratado na Figura 6.11, uma vez que dispomos de parâmetros na literatura para efectuar esta simulação com rigor. Os programas desenvolvidos em Matlab encontram-se no Apêndice.

Os ensaios com as partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) visaram confirmar que o polímero não introduzia nenhuma capacidade de remoção do soluto. Isto ficou patente na Figura 6.11 uma vez que o valor de  $C_A/C_{A0} = 1$  se manteve inalterado ao longo do tempo. Assim, as variações de concentração nas outras experiências podem ser imputadas aos ETS-4.

Seguidamente estudou-se a permuta iónica com cristais de ETS-4 tratado superficialmente, para se averiguar se o tratamento a que o peneiro molecular foi sujeito afectava ou não os resultados. Pode ver-se na Figura 6.11 os dados experimentais obtidos e a curva simulada para o caso de ETS-4 não tratado. Estes cálculos foram efectuados usando valores de  $D_A$  e  $D_B$  tirados de um artigo de investigadores do Laboratório

Associado CICECO [10]. O valor de  $k_f$  foi estimado recorrendo à equação de Armenante e Kirwan [71]:

$$Sh = 2 + 0.52 Re^{0.52} Sc^{1/3} \quad (28)$$



**Figura 6.11** – Cinética de remoção de  $Cd^{2+}$  de soluções aquosas com vários permutadores: (●) ETS-4 tratado ( $m = 20,2$  mg); (◆) ETS-4/polímero ( $m = 402,3$  mg); (\*) Poli(estireno-co-divinilbenzeno); (–) Curva simulada para ETS-4 não tratado ( $m = 20,2$  mg).

Por comparação dos pontos experimentais do ETS-4 tratado com MPS e a curva teórica para ETS-4 não tratado podemos concluir que a cinética de permuta iónica foi afectada, uma vez que a velocidade de remoção nos dois casos, que é proporcional ao declive das curvas, é diferente. Isto sugere que o tratamento superficial introduziu uma resistência adicional à transferência de massa que é mais visível nas primeiras horas da experiência, onde a força directriz para o transporte iónico é mais elevada. À medida que a permuta iónica evolui, o sistema vai tendendo para o equilíbrio e a velocidade de permuta diminui.

As velocidades de transferência de massa foram calculadas para 0 e 20 h, obtendo-se para  $t = 0$  uma taxa de remoção do ETS-4 superior 40 vezes à das partículas tratadas e, para  $t = 20$  h, 112 vezes superior. Estes resultados podem ser atribuídos ao tratamento

superficial, uma vez que o MPS ancorado na superfície externa da partícula pode estar a limitar ou mesmo a impedir o acesso dos contra-íões aos poros do cristal.

A curva de remoção de cádmio(II) em função do tempo obtida para o caso do compósito encontra-se também na Figura 6.11, onde se mostra que a sorção do metal é mais lenta e que no final da experiência ainda não se atingiu equilíbrio. Este resultado explica-se pelo facto de as partículas de compósito serem maiores do que os cristais de ETS-4 usados nas experiências anteriores. Note-se que o tamanho do compósito ronda 350  $\mu\text{m}$  (ver Figura 6.9) enquanto o ETS-4 é cerca de 3  $\mu\text{m}$  (ver Tabela 2.1), ou seja são duas ordens de grandeza diferentes. É importante referir que a difusividade intraparticular média do compósito deverá ser superior à do cristal, devido à macroporosidade do polímero. (Ver-se-á mais abaixo que os valores das difusividades ajustadas confirmam este facto). Sendo assim, a menor velocidade de remoção deve-se ao aumento do percurso para a difusão dentro da partícula.

No cômputo geral, a Figura 6.11 mostra que as curvas de remoção compreendem duas fases distintas: a primeira, correspondente aos instantes iniciais, onde a cinética de remoção é rápida e a segunda, onde a remoção é mais lenta à medida que se tende para o equilíbrio. Excluindo o caso do poli(estireno-co-divinilbenzeno), os dois perfis medidos e o simulado apresentam este comportamento típico.

Seguidamente, analisam-se os resultados da modelação. Conforme se referiu na secção 4.1, a isotérmica do compósito foi obtida multiplicando a do ETS-4 pela fracção volumétrica de titanossilicato na matriz, neste caso igual a 0,0226. Este valor foi determinado a partir do ensaio de calcinação do polímero. Assim:

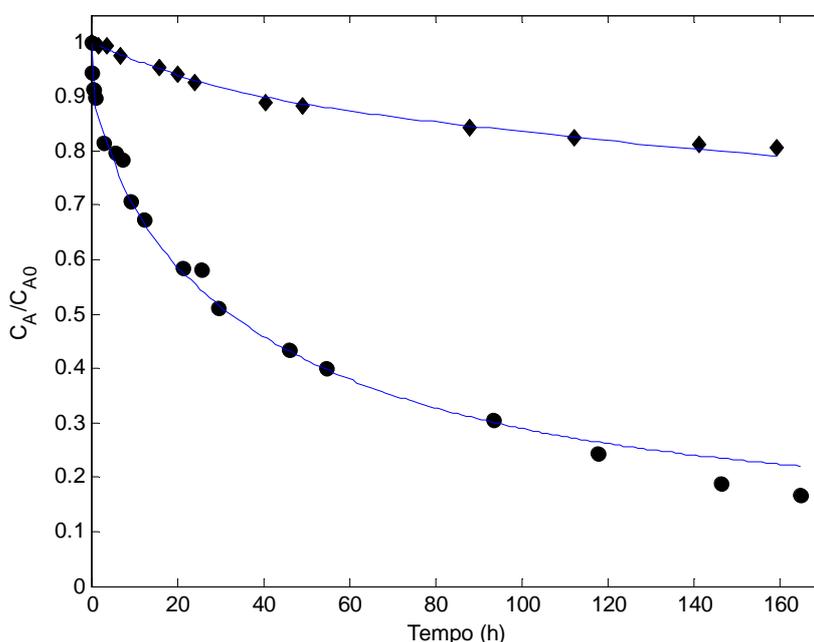
$$q_{A,e} (\text{eq. m}^{-3}) = \frac{30383 [C_{A,e} (\text{eq. m}^{-3})]^{1/0,8797}}{1 + 1715,6 [C_{A,e} (\text{eq. m}^{-3})]^{1/0,8797}} \quad (29)$$

Da mesma forma, a capacidade do compósito pode ser estimada como 317,7 eq.  $\text{m}^{-3}$ .

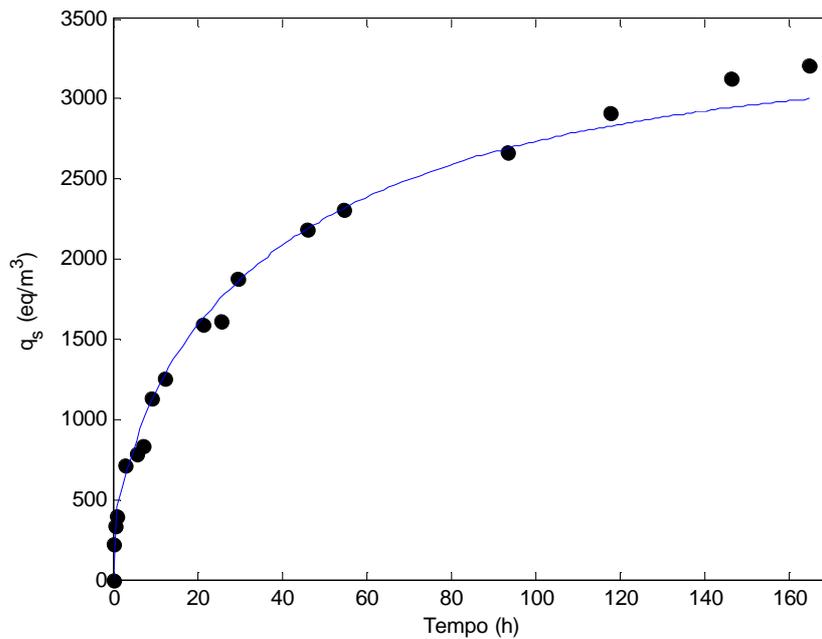
Representam-se na Figura 6.12 os resultados da modelação juntamente com os pontos experimentais, para o compósito e para o ETS-4 tratado superficialmente. As funções representadas são as concentrações da solução em função do tempo,  $C_A(t)$ . Na Tabela 6.1 listam-se os parâmetros do modelo ajustados aos dados experimentais,

nomeadamente  $D_A$  e  $D_B$ , os coeficientes de transferência de massa por convecção estimados e os desvios absolutos relativos médios ( $AARD$ ) obtidos. Os cálculos mostram que o modelo traduz bem os dados experimentais, obtendo-se  $AARD$  (ETS - 4 tratado) = 5,40 % e  $AARD$  (ETS - 4/polímero) = 0,52% .

A curva de concentração no permutador *versus* tempo,  $q_A(t)$ , encontra-se na Figura 6.13 juntamente com os pontos experimentais. Os resultados mostram que o modelo é capaz de traduzir igualmente bem o comportamento na fase sólida ao longo da permuta iónica. O desvio médio calculado foi de apenas 5,40 %.



**Figura 6.12** – Resultados experimentais e modelação. (●) ETS-4 tratado ( $m = 20,2$  mg); (◆) ETS-4/polímero ( $m = 402,3$  mg); (-) Modelo Nernst-Planck ( $m = 20,2$  mg).



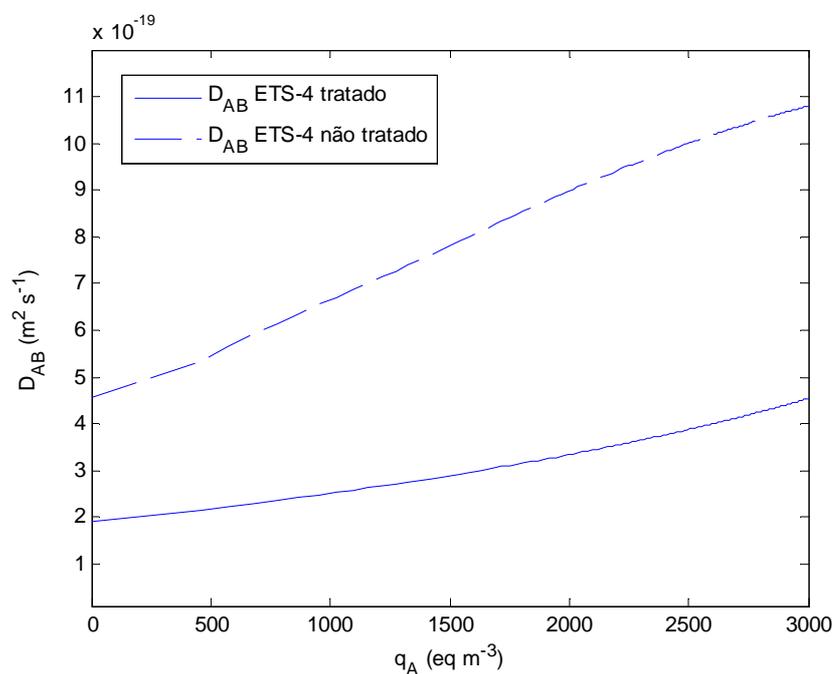
**Figura 6.13** – Evolução da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  ao longo do tempo para o ETS-4 tratado ( $m = 20,2 \text{ mg}$ ). Pontos experimentais e modelação.

É importante comparar os coeficientes de difusão calculados para as duas experiências com os valores originais para o ETS-4 não tratado encontrados na literatura. Por exemplo, da Tabela 6.1 tira-se que  $D_A(\text{ETS-4 não tratado}) > D_A(\text{ETS-4 tratado})$ , o que está de acordo com o facto discutido atrás de o tratamento superficial introduzir uma resistência adicional à transferência de massa, que se traduz na cinética de remoção mais lenta observada na Figura 6.12. Todavia o mesmo não acontece com os valores de  $D_B$ , para os quais se tem  $D_B(\text{ETS-4 não tratado}) < D_B(\text{ETS-4 tratado})$ . Este resultado, aparentemente contraditório, tem uma justificação teórica sólida, pois sabe-se que o contra-íão menos abundante é o que controla a cinética de permuta iónica [72]. Por exemplo, nos instantes iniciais, onde  $q_A \cong 0$ , a equação (10) reduz-se a  $D_{AB} = D_A$ , ou seja, o coeficiente de interdifusão que realmente traduz a cinética da permuta (ver equação (9)) coincide com  $D_A$ . Adicionalmente, quando  $q_B \rightarrow 0$ ,  $D_{AB} \rightarrow D_B$ . Na Figura 6.14 representam-se os coeficientes de interdifusão em função de  $q_A$  para as experiências com ETS-4 tratado e não tratado, podendo-se concluir que os primeiros são inferiores aos segundos, (o que está de acordo com as curvas de remoção mostradas na Figura 6.12), facto que deve ser imputado exclusivamente a  $D_A$ .

Em relação aos coeficientes de difusão efectivos de A e B no compósito, os seus valores são duas a três ordens de grandeza superiores aos do cristal. Estes resultados decorrem de os poros da matriz polimérica serem maiores dos que os do ETS-4 (material microporoso) – ver Tabela 6.1. Contudo, como se referiu atrás, a partícula de compósito é maior do que os cristais de titanossilicato, e o efeito do aumento do percurso para a difusão prevalece sobre o incremento das difusividades efectivas, reduzindo a velocidade de remoção do cádmio da solução.

**Tabela 6.1** – Resultados calculados para os permutadores estudados neste trabalho.

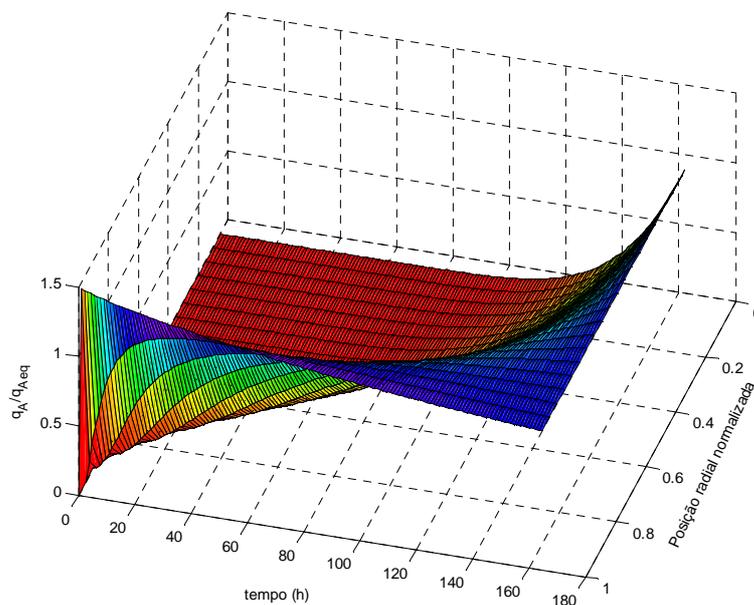
Permutador	$D_A$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) (ajustado)	$D_B$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) (ajustado)	$k_f$ ( $\text{m s}^{-1}$ ) (estimado)	AARD (%)
ETS-4 não tratado	$4,548 \times 10^{-19}$ [10]	$5,246 \times 10^{-18}$ [10]	$4,697 \times 10^{-4}$	-
ETS-4 tratado	$1,903 \times 10^{-19}$	$6,294 \times 10^{-18}$	$4,697 \times 10^{-4}$	5,40
ETS-4/polímero	$9,358 \times 10^{-17}$	$1,987 \times 10^{-16}$	$6,60 \times 10^{-7}$	0,52



**Figura 6.14** – Coeficientes de interdifusão no ETS-4 tratado e não tratado em função da carga de  $\text{Cd}^{2+}$  no permutador.

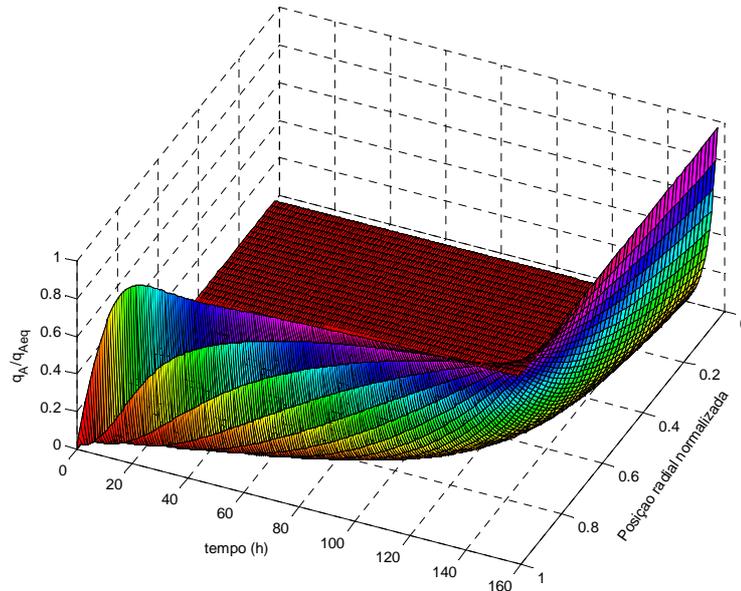
Nas Figuras 6.15 e 6.16 mostram-se os perfis de concentração normalizada de cádmio(II) nas partículas de ETS-4 (tratado) e de compósito. Nos dois casos e em qualquer instante observa-se que a concentração diminui da periferia para o centro, o que está de acordo com a força directriz imposta externamente. No entanto, o comportamento da concentração ao longo do tempo é bastante peculiar e merece uma análise mais cuidada. Nas posições mais interiores, a concentração aumenta sempre com o tempo nos dois casos, devido às partículas se encontrarem em sorção. No entanto, junto à superfície o seu comportamento é distinto:

i) Cristais de ETS-4 tratado, Figura 6.15: A baixa resistência no filme leva a que, para tempos curtos ( $t \rightarrow 0$ ), a concentração à superfície seja aproximadamente a de equilíbrio com a solução inicial, ou seja, toma o valor mais elevado. A partir daqui,  $q_A$  vai diminuindo até tender para o valor final de equilíbrio do sistema ( $q_{A,e}$ ). Como  $q_A$  está normalizado com  $q_{A,e}$ , o cociente  $q_A/q_{A,e}$  assume valores superiores à unidade ( $\sim 1.45$ ) para tempos curtos, evoluindo depois para 1.



**Figura 6.15** – Perfil de concentração normalizada de  $\text{Cd}^{2+}$  na partícula de ETS-4 tratada em função do tempo e da posição radial.

ii) Partículas de compósito, Figura 6.16: Neste caso, a maior resistência à transferência de massa no filme ( $k_f$  inferior) atenua os fenômenos descritos para os cristais de ETS-4. Daqui resulta que a concentração no sólido à superfície aumenta suavemente a partir de zero, ficando sempre aquém do valor final de equilíbrio para tempos curtos.



**Figura 6.16** – Perfil da concentração normalizada de  $Cd^{2+}$  na partícula de compósito em função do tempo e da posição radial.



# Capítulo 7

Conclusões



Nesta dissertação investigou-se a preparação e caracterização de um compósito à base de poli(estireno-co-divinilbenzeno) e ETS-4 para utilizar na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  de soluções aquosas. A motivação do trabalho residiu no facto de este titanossilicato ter uma elevada capacidade de permuta iónica, mas, por se tratar de um material microporoso, o tamanho das partículas deve ser suficientemente baixo de forma a diminuir as limitações difusionais internas. Assim, investigou-se a síntese de um compósito de poli(estireno-co-divinilbenzeno) contendo o ETS-4 distribuído na matriz, recorrendo a uma polimerização em suspensão. Os ensaios de permuta iónica foram depois efectuados com a partícula final obtida. Da realização do trabalho e da análise dos resultados obtidos pode concluir-se que:

1 – Os estudos iniciais de polimerização de microesferas de poliestireno evidenciaram que o tamanho das partículas depende da concentração do agente de suspensão, o que está de acordo com o que antecipava. O diâmetro médio das partículas de polímero obtidas com 1% de azoisobutironitrilo (AIBN) e 1% de álcool polivinílico foi de 379 nm nas condições da reacção (80 °C, 6 h e 300 rpm). A introdução de um diluente (tolueno ou n-heptano) e do agente de reticulação (divinilbenzeno) permitiu obter partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) entre 10 e 50  $\mu\text{m}$ . É importante referir que esta parte do trabalho merece um estudo futuro mais detalhado de forma a aferir com rigor a influência das diversas variáveis de operação nas partículas sintetizadas.

2 – A preparação do compósito por polimerização em suspensão exigiu submeter o ETS-4 a um tratamento superficial prévio para compatibilizar as partículas de titanossilicato com a fase orgânica, caso contrário a sua hidrofobicidade levá-las-ia a manterem-se na fase aquosa. O tratamento foi efectuado com 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS). Os resultados obtidos por TGA e SEM permitiram concluir que o sucesso do tratamento superficial depende da concentração de MPS e da área específica das partículas (i.e., concentração de grupos silanol). Após se ajustar a concentração de agente acoplante à área específica medida por BET foi possível preparar o compósito final utilizado nos ensaios de permuta iónica.

3 – O compósito ETS-4/polímero que foi preparado foi caracterizado por SEM, EDS e TGA (calcinação). Por EDS confirmou-se a presença de elementos metálicos na matriz,

tendo a calcinação da amostra confirmado a existência de 2,22% (m/m) de ETS-4 na sua estrutura. O diâmetro médio das partículas é 350  $\mu\text{m}$ .

4 – A remoção de catiões cádmio(II) de soluções aquosas por permuta iónica foi estudada com: o poli(estireno-co-divinilbenzeno), os cristais de ETS-4 tratados superficialmente e as partículas de compósito. Nos três casos registaram-se as curvas normalizadas de remoção  $C_A(t)/C_{A0}$ .

Com o primeiro estudo visou-se confirmar que o polímero não sorvia o metal.

Seguidamente, com os cristais de ETS-4 tratados superficialmente pretendeu-se avaliar o impacto do tratamento sobre a velocidade de permuta iónica, tendo-se concluído que a cinética de remoção era mais lenta do que com ETS-4 puro (simulada nesta tese a partir de dados da literatura). Este resultado sugeriu que o MPS ancorado na superfície externa da partícula introduziu uma resistência adicional à transferência de massa, limitando ou mesmo impedindo o acesso dos contra-íons aos poros do cristal.

Por fim, avaliou-se a eficiência do compósito na descontaminação de águas. A curva de remoção medida mostrou que a velocidade de remoção era mais lenta do que a dos cristais de ETS-4, o que está de acordo com o facto de as partículas de compósito serem significativamente maiores do que as de titanossilicato, nomeadamente ca. 150 vezes, o que se traduz num acréscimo enorme do percurso para a difusão interna.

5 – O modelo desenvolvido com base nas equações de Nernst-Planck para traduzir a permuta iónica em vaso fechado agitado forneceu bons resultados. As curvas de remoção com o ETS-4 tratado superficialmente e com o compósito foram representadas com um erro absoluto relativo médio de 5,40% e 0,52%, respectivamente.

As difusividades dos contra-íons ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ ) foram optimizadas a partir dos resultados experimentais com o ETS-4 tratado superficialmente e com o compósito. O coeficientes de interdifusão, ( $D_{AB}$ : variável que efectivamente determina a cinética de permuta iónica), para o primeiro caso foram sempre inferiores aos calculados para o ETS-4 puro, corroborando a hipótese da introdução das limitações difusionais atribuídas ao MPS.

As difusividades  $D_A$  e  $D_B$  no ETS-4/polímero foram as mais elevadas, devido à maior porosidade da matriz de poli(estireno-co-divinilbenzeno). No entanto, o tamanho

elevado destas partículas é o factor dominante, penalizando no cômputo geral os tempos característicos para a difusão.

Os perfis de concentração normalizada do cádmio(II) calculados para as partículas de compósito e de ETS-4 tratado mostraram que a resistência interna à transferência de massa é fundamental em ambos os casos. Observam-se gradientes significativos junto à periferia, que apenas se esbatem para tempos mais longos do processo. Todavia, nos instantes iniciais, o perfil é muito mais abrupto para o ETS-4 tratado do que para o compósito, facto imputado às menores limitações difusionais externas: valores de  $k_f$  três ordens de grandeza superiores.



# Capítulo 8

Bibliografía



1. Helfferich, F.G., *Structure and Properties of Ion Exchangers*, in *Ion Exchange*. 1995, Courier Dover Publications: New York.
2. Delahay, G. and Coq, B., *Pollution abatement using zeolites: state of the art and further needs*, in *Zeolites for cleaner technologies*. 2002, Imperial College Press: London. p. 345-374.
3. Rocha, J. and Lin, Z., *Microporous Mixed Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral Framework Silicates*, in *Micro- and Mesoporous Mineral Phases - Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 2005. p. 173-201.
4. Clearfield, A., *Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates*. *Solid State Sciences*, 2001. **3**(1-2): p. 103-112.
5. Clearfield, A., Bortun, A.I., Bortun, L.N., Poojary, D.M., and Khainakov, S.A., *On the selectivity regulation of  $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ -type ion exchangers*. *Journal of Molecular Structure*, 1998. **470**(1-2): p. 207-213.
6. Behrens, E.A., Poojary, D.M., and Clearfield, A., *Syntheses, Crystal Structures, and Ion-Exchange Properties of Porous Titanosilicates,  $HM_3Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$  ( $M = H^+, K^+, Cs^+$ ), Structural Analogues of the Mineral Pharmacosiderite*. *Chemistry of Materials*, 1996. **8**(6): p. 1236-1244.
7. Harrison, W.T.A., Gier, T.E., and Stucky, G.D., *Single-crystal structure of  $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ , a titanosilicate pharmacosiderite analog*. *Zeolites*, 1995. **15**(5): p. 408-412.
8. Poojary, D.M., Bortun, A.I., Bortun, L.N., and Clearfield, A., *Structural Studies on the Ion-Exchanged Phases of a Porous Titanosilicate,  $Na_2Ti_2O_3Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$* . *Inorganic Chemistry*, 1996. **35**(21): p. 6131-6139.
9. Poojary, D.M., Cahill, R.A., and Clearfield, A., *Synthesis, Crystal Structures, and Ion-Exchange Properties of a Novel Porous Titanosilicate*. *Chemistry of Materials*, 1994. **6**(12): p. 2364-2368.
10. Barreira, L.D., Lito, P.F., Antunes, B.M., Otero, M., Lin, Z., Rocha, J., Pereira, E., Duarte, A.C., and Silva, C.M., *Effect of pH on cadmium (II) removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4*. *Chemical Engineering Journal*, 2009. **155**(3): p. 728-735.
11. Ferreira, T.R., Lopes, C.B., Lito, P.F., Otero, M., Lin, Z., Rocha, J., Pereira, E., Silva, C.M., and Duarte, A., *Cadmium(II) removal from aqueous solution using microporous titanosilicate ETS-4*. *Chemical Engineering Journal*, 2009. **147**(2-3): p. 173-179.

12. Lopes, C.B., Lito, P.F., Otero, M., Lin, Z., Rocha, J., Silva, C.M., Pereira, E., and Duarte, A.C., *Mercury removal with titanosilicate ETS-4: Batch experiments and modelling*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(1-2): p. 98-105.
13. Otero, M., Lopes, C.B., Coimbra, J., Ferreira, T.R., Silva, C.M., Lin, Z., Rocha, J., Pereira, E., and Duarte, A.C., *Priority pollutants (Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) removal from water by ETS-4 titanosilicate*. Desalination, 2009. **249**(2): p. 742-747.
14. Lee, I.H., Kuan, Y.-C., and Chern, J.-M., *Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2007. **38**(1): p. 71-84.
15. Helfferich, F.G., *Elementary Principles*, in *Ion Exchange*. 1995, Courier Dover Publications: New York. p. 5-9.
16. Colella, C., *Ion exchange equilibria in zeolite minerals*. Mineralium Deposita, 1996. **31**(6): p. 554-562.
17. Hergeth, W.D., Peller, M., and Hauptmann, P., *Polymerizations in the presence of seeds. II. Monitoring the emulsion polymerization in the presence of fillers by means of ultrasound*. Acta Polymerica, 1986. **37**(7): p. 468-469.
18. Espiard, P., Revillon, A., Guyot, A., and Mark James, E., *Nucleation of Emulsion Polymerization in the Presence of Small Silica Particles*, in *Polymer Latexes*. 1992, American Chemical Society. p. 387-404.
19. Bourgeat-Lami, E. and Lang, J., *Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media - I. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **197**(2): p. 293-308.
20. Li, L., Qin, D., Yang, X., and Liu, G., *Synthesis of titania/polymer core-shell hybrid microspheres*. Colloid & Polymer Science, 2009. **288**(2): p. 199-206.
21. Rong, Y., Chen, H.-Z., Wu, G., and Wang, M., *Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **91**(2-3): p. 370-374.
22. Ihara, H., Kubota, S., Uchimura, A., Sakai, Y., Wakiya, T., Rahman, M.M., Nagaoka, S., and Takafuji, M., *A facile preparation method for self-assembled monolayers with silica particles on polystyrene-based microspheres*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **114**(1): p. 1-5.
23. Zhang, K., Chen, H., Chen, X., Chen, Z., Cui, Z., and Yang, B., *Monodisperse Silica-Polymer Core-Shell Microspheres via Surface Grafting and Emulsion Polymerization*. Macromolecular Materials and Engineering, 2003. **288**(4): p. 380-385.

24. Schmid, A., Fujii, S., and Armes, S.P., *Polystyrene-Silica Nanocomposite Particles via Alcoholic Dispersion Polymerization Using a Cationic Azo Initiator*. *Langmuir*, 2006. **22**(11): p. 4923-4927.
25. Warzywoda, J., Yilmaz, B., Miraglia, P.Q., and Sacco Jr, A., *Characterization of titanosilicate ETS-4 crystals grown from synthesis mixtures of different alkalinity*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. **71**(1-3): p. 177-183.
26. Rocha, J. and Anderson, M., *Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000. **2000**(5): p. 801-818.
27. Kuznicki, S.M., Bell, V.A., Nair, S., Hillhouse, H.W., Jacobinas, R.M., Braunbarth, C.M., Toby, B.H., and Tsapatsis, M., *A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules*. *Nature*, 2001. **412**(6848): p. 720-724.
28. Ferdov, S., *Temperature- and Vacuum-Induced Framework Contraction of Na-ETS-4*. *Langmuir*, 2010. **26**(4): p. 2684-2687.
29. Miraglia, P.Q., Yilmaz, B., Warzywoda, J., and Sacco, J.A., *Surface growth mechanisms and structural faulting in the growth of large single and spherulitic titanosilicate ETS-4 crystals*. *Journal of Crystal Growth*, 2004. **270**(3-4): p. 674-684.
30. Beldar, A.G., Tank, R., Saxena, A., and Gupta, D.C., *Synthesis of styrene-DVB copolymers in presence of diluents*. *Journal of Polymer Materials*, 2006. **23**(4): p. 415-421.
31. Gupta, D.C., Beldar, A.G., and Tank, R., *Suspension copolymerization of styrene and divinylbenzene: Formation of beads*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **101**(5): p. 3559-3563.
32. Liu, Q.Q., Wang, L., and Xiao, A.G., *Research progress in macroporous styrene-divinylbenzene co-polymer microspheres*. *Designed Monomers and Polymers*, 2007. **10**(5): p. 405-423.
33. Machado, F., Lima, E.L., and Pinto, J.C., *A review on suspension polymerization processes*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2007. **17**(2): p. 166-179.
34. Tank, R., Beldar, A., Saxena, A., and Gupta, D.C., *Effects of crosslinking agents and inert diluents on the characteristics of crosslinked polystyrene copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **108**(3): p. 1531-1537.
35. Tank, R., Beldar, A., Srivastava, A., and Gupta, D.C., *Suspension copolymerization of styrene and divinyl benzene in presence of polyvinyl alcohol*. *Journal of Polymer Materials*, 2007. **24**(3): p. 239-246.

36. Helfferich, F.G., *Ion Exchange Resins*, in *Ion Exchange*. 1995, Courier Dover Publications: New York.
37. Kiparissides, C., *Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions*. *Chemical Engineering Science*, 1996. **51**(10): p. 1637-1659.
38. Dowding, P.J. and Vincent, B., *Suspension polymerisation to form polymer beads*. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000. **161**(2): p. 259-269.
39. Paiva, M.d.C.J.R., *Apontamentos de Ciências de Polímeros I - Polimerização por adição de radicais livres*. 2007, Universidade do Minho.
40. Esteves, A.C.d.C., *Nanocompósitos de matriz polimérica do tipo SiO<sub>2</sub>/polímero e CdS/polímero*. 2002, Universidade de Aveiro: Aveiro.
41. Chen, C.W. and Chen, C.Y., *Preparation of monodisperse polystyrene microspheres: effect of reaction parameters on particle formation, and optical performances of its diffusive agent application*. *Colloid and Polymer Science*, 2009. **287**(12): p. 1377-1389.
42. Choi, J., Kwak, S.Y., Kang, S., Lee, S.S., Park, M., Lim, S., Kim, J., Choe, C.R., and Hong, S.I., *Synthesis of highly crosslinked monodisperse polymer particles: Effect of reaction parameters on the size and size distribution*. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry*, 2002. **40**(23): p. 4368-4377.
43. Conceição, B.M., *Preparação e caracterização de microesferas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno*. 2007, Universidade do Estado do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
44. Olayo, R., Garcia, E., García-Corichi, B., Sánchez-Vázquez, L., and Alvarez, J., *Poly(vinyl alcohol) as a stabilizer in the suspension polymerization of styrene: The effect of the molecular weight*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. **67**(1): p. 71-77.
45. Mendizabal, E., Castellanos-Ortega, J.R., and Puig, J.E., *A method for selecting a polyvinyl alcohol as stabilizer in suspension polymerization*. *Colloids and Surfaces*, 1992. **63**(3-4): p. 209-217.
46. Yang, B., Takahashi, K., and Takeishi, M., *Styrene drop size and size distribution in an aqueous solution of poly(vinyl alcohol)*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000. **39**(6): p. 2085-2090.

47. Kangwansupamonkon, W., Damronglerd, S., and Kiatkamjornwong, S., *Effects of the crosslinking agent and diluents on bead properties of styrene-divinylbenzene copolymers*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **85**(3): p. 654-669.
48. Kiatkamjornwong, S., Traisaranapong, S., and Prasassarakich, P., *Styrene-divinylbenzene copolymers: Influence of the diluents on absorption and desorption properties*. Journal of Porous Materials, 1999. **6**(3): p. 205-215.
49. Kun, K.A. and Kunin, R., *Macroreticular resins .3. Formation of macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers*. Journal of Polymer Science - Part A - 1- Polymer Chemistry, 1968. **6**(10): p. 2689-2701.
50. Yang, B., Takahashi, K., and Takeishi, M., *Unsteady stirring method staged used in suspension polymerization of styrene*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(8): p. 1873-1881.
51. Misak, N.Z., *Langmuir isotherm and its application in ion-exchange reactions*. Reactive Polymers, 1993. **21**(1-2): p. 53-64.
52. Ho, Y.S., Huang, C.T., and Huang, H.W., *Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern*. Process Biochemistry, 2002. **37**(12): p. 1421-1430.
53. Petrus, R. and Warchol, J., *Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of Na<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>/Cd<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>/Pb<sup>2+</sup>*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **61**(1-3): p. 137-146.
54. Aksu, Z., *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*. Process Biochemistry, 2005. **40**(3-4): p. 997-1026.
55. Smith, T.G. and Dranoff, J.S., *Film diffusion-controlled kinetics in binary ion exchange*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1964. **3**(3): p. 195-200.
56. Chanda, M. and Rempel, G.L., *Polyethyleneimine Gel-Coat on Silica - High Uranium Capacity and Fast Kinetics of Gel-Coated Resin*. Reactive Polymers, 1995. **25**(1): p. 25-36.
57. Dolgonosov, A.M., Khamizov, R.K., Krachak, A.N., and Prudkovsky, A.G., *Macroscopic model for multispecies ion-exchange kinetics*. Reactive & Functional Polymers, 1995. **28**(1): p. 13-20.
58. Patzay, G., *A simplified numerical solution method for the Nernst-Planck multicomponent ion exchange kinetics model*. Reactive & Functional Polymers, 1995. **27**(1): p. 83-89.

59. Rodríguez, J.F., Valverde, J.L., and Rodrigues, A.E., *Measurements of effective self-diffusion coefficients in a gel-type cation exchanger by the zero-length-column method*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. **37**(5): p. 2020-2028.
60. Samson, E. and Marchand, J., *Numerical solution of the extended Nernst-Planck model*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **215**(1): p. 1-8.
61. Varshney, K.G. and Pandith, A.H., *Forward and reverse ion-exchange kinetics for some alkali and alkaline earth metal ions on amorphous zirconium(IV) aluminophosphate*. Langmuir, 1999. **15**(22): p. 7422-7425.
62. Rodríguez, J.F., de Lucas, A., Leal, J.R., and Valverde, J.L., *Determination of intraparticle diffusivities of  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  in water and water/alcohol mixed solvents on a strong acid cation exchanger*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(12): p. 3019-3027.
63. Varshney, K.G., Gupta, P.A., and Tayal, N., *Kinetics of ion exchange of alkaline earth metal ions on, acrylamide cerium(IV) phosphate: A fibrous ion exchanger*. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2003. **28**(1): p. 11-16.
64. Valverde, J.L., De Lucas, A., Carmona, M., Gonzalez, M., and Rodriguez, J.F., *A generalized model for the measurement of effective diffusion coefficients of heterovalent ions in ion exchangers by the zero-length column method*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(1): p. 71-79.
65. Valverde, J.L., De Lucas, A., Carmona, M., Gonzalez, M., and Rodriguez, J.F., *Model for the determination of diffusion coefficients of heterovalent ions in macroporous ion exchange resins by the zero-length column method*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(21): p. 5836-5844.
66. Cincotti, A., Mameli, A., Locci, A.M., Orru, R., and Cao, G., *Heavy metals uptake by Sardinian natural zeolites: Experiment and modeling*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(3): p. 1074-1084.
67. Scheisser, W.E., *The Numerical Method of Lines - Integration of Partial Differential Equations*. 1991: Academic Press.
68. Lawton, W.H. and Sylvestre, E.A., *Elimination of Linear Parameters in Nonlinear Regression*. Technometrics, 1971. **13**: p. 461-467.
69. Bourgeat-Lami, E. and Lang, J., *Silica-polystyrene composite particles*. Macromolecular Symposia, 2000. **151**: p. 377-385.

70. Tanaka, T., Komatsu, Y., Fujibayashi, T., Minami, H., and Okubo, M., *A Novel Approach for Preparation of Micrometer-sized, Monodisperse Dimple and Hemispherical Polystyrene Particles*. *Langmuir*, 2010. **26**(6): p. 3848-3853.
71. Armenante, P.M. and Kirwan, D.J., *Mass transfer to microparticles in agitated systems*. *Chemical Engineering Science*, 1989. **44**(12): p. 2781-2796.
72. Helfferich, F.G., *Kinetics*, in *Ion Exchange*. 1995, Courier Dover Publications: New York.



# Apêndice



Neste apêndice encontra-se o programa elaborado em Matlab R2007a para modelar o processo de permuta iônica com as partículas de ETS-4. Não se apresenta o código para o caso do compósito, dado ser análogo ao anterior, sendo apenas necessário alterar os parâmetros de entrada correspondentes às suas propriedades.

```
function PermutaIonicaETS4LFoptBi()

clc
clear all

%----- Parâmetros de entrada-----%
tic

CA0 = 8.754e-3;           % Concentração inicial (mol/m3)
Q = 14058;               % Capacidade de permuta (eq/m3)
Vl = 2e-3;               % Volume de Líquido (m3)
Rp = 2e-6;               % Raio da partícula (m)
N = 21;                  % Número de pontos no espaço
h = Rp/(N-1);           % Tamanho de cada passo
r = 0:h:Rp;              % Discretização no espaço
R = r/Rp;                % Adimensionamento da posição
Vs = 9.091e-9;           % Volume de ETS-4 (m3)
h = h/Rp;
kf=4.70e-4;              % coeficiente de tm (m s-1)

%----- Valores Experimentais + Representação Gráfica -----%

t_exp = [0 1200 2670 3870 10350 19758 26229 32615 44070 77401 91990 106708 165430 196819
336619 423055 527208 592612]';
xA_exp = [1 0.943089431 0.914634146 0.897357724 0.81504065 0.797764228 0.784552846
0.707317073 0.674796748 0.586382114 0.581300813 0.512195122 0.432926829 0.400406504
0.306910569 0.244918699 0.18902439 0.167682927]';
num = length(t_exp);

CA_exp=xA_exp*CA0;
qA_exp=(CA0-CA_exp)*2*Vl/Vs;

figure(1)
plot(t_exp/3600,xA_exp,'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','k');
xlabel('Tempo (h)')
ylabel('C_A/C_A_0')
axis([0 170 0 1.05])
hold on

figure(2)
plot(t_exp/3600,qA_exp,'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','k');
xlabel('Tempo (h)')
ylabel('q_s (eq/m^3)')
axis([0 170 0 3500])
hold on

%----- Estimativas iniciais dos parâmetros a otimizar -----%

xsigma = sqrt(33.0708);
sigma = xsigma*xsigma;
xDA = sqrt(1.9031e-019);
xDB = sqrt(6.2937e-018);

p0 = [xDA xDB];

options = optimset('MaxFunEvals',5000,'MaxIter',5000);
```

## Apêndice

---

```
[poptLF, FVAL1, exitflag, output] =
fminsearch(@fobjLF,p0,options,kf,CA0,Q,N,h,R,Rp,Vl,xA_exp,t_exp,num)

%----- Após a otimização -----%

xDALF = poptLF(1); DALF = xDALF*xDALF;
xDBLF = poptLF(2); DBLF = xDBLF*xDBLF;

% Parâmetros da isotérmica - Langmuir-Freundlich do artigo "Effect of pH on cadmium(II)
removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4"

kLF = 1715.6241;
nLF = 0.8797;
qAmLF = 7836.1797;

tau_expLF = t_exp*DALF/Rp^2;

yinicial = zeros(N+2,1);
yinicial(1) = 0; % Concentração inicial média dentro do sólido
yinicial(2) = 1; % Concentração inicial da solução
yinicial(3:N+2) = 0; % Concentração inicial dentro do sólido

Vs = 9.091e-9;

tau_fLF = tau_expLF(num);

options = odeset ('RelTol',1e-6,'AbsTol',1e-9);

[tauLF,yLF] =
ode15s(@SEDOLF,linspace(0,tau_fLF,150),yinicial,options,DALF,DBLF,kf,CA0,Q,N,h,R,Rp,Vs,Vl,k
LF,nLF,qAmLF);

tLF=tauLF*Rp^2/DALF;

xALF=yLF(:,2); % A concentração na solução corresponde à segunda coluna
qALF=yLF(:,1)*Q;

% Cálculo de DAB e representação
zA=2;
zB=1;
qBLF=Q-qALF*zA/zB;

DABLF=DALF.*DBLF.*(zB^2.*qBLF+zA^2.*qALF)./(DALF*zA^2.*qALF+DBLF*zB^2.*qBLF);

figure(5)
plot(qALF,DABLF,'-b')
hold on

% Representação Gráfica dos resultados da otimização

figure(1)
plot(tLF/3600,xALF,'-b');
axis([0 170 0 1.05])

figure(2)
plot(tLF/3600,qALF,'-b');

% Declive dos pontos a t=0 e t=20;

tau_exp_0_20 = [0 0+1e-5 72000-1e-5 72000+1e-5]*DALF/Rp^2;
[tauLF_0_20,yLF_0_20] =
ode15s(@SEDOLF,tau_exp_0_20,yinicial,options,DALF,DBLF,kf,CA0,Q,N,h,R,Rp,Vs,Vl,kLF,nLF,qAmL
F);
tLF_0_20=tauLF_0_20*Rp^2/DALF
xALF_0_20=yLF_0_20(:,2)
dx_dt_0=(xALF_0_20(1)-xALF_0_20(2))/(tLF_0_20(1)-tLF_0_20(2))
dx_dt_20=(xALF_0_20(3)-xALF_0_20(4))/(tLF_0_20(3)-tLF_0_20(4))

% Representação 3D da concentração normalizada em função do tempo e da posição radial
normalizada
```

```

figure(4)
[x,y]=meshgrid(R,tLF/3600);
for i=3:N+2
    qA_qAeq(:,i-2)=yLF(:,i)/yLF(end,i);
end

surf(x,y,qA_qAeq)

xlabel('Posição radial adimensionalizada')
ylabel('tempo (h)')
zlabel('q_A/q_A_e_q')

%% Impressão dos Resultados Optimizados no ecrã

fprintf('----- Coeficientes de Difusão -----\n')
fprintf('_____ \n')
fprintf('DA Langmuir-Freundlich:  % 11.4e \n',DALF)
fprintf('DB Langmuir-Freundlich:  % 11.4e \n',DBLF)
fprintf('----- Números de Biot -----\n')
fprintf('_____ \n')
fprintf('Bi Langmuir-Freundlich:  % 11.4e \n',kf*Rp/DALF)
fprintf('_____ \n')

toc

%----- ETS-4 não tratado (s/optimização) -----%

DALF = 4.548e-19; %Artigo Lidiana
DBLF = 5.246e-18; %Artigo Lidiana
BiLF=kf*Rp*DALF; % mantenho o coeficiente de tm

% Parâmetros da isotérmica - Langmuir-Freundlich do artigo "Effect of pH on cadmium(II)
removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4"

kLF = 1715.6241;
nLF = 0.8797;
qAmLF = 7836.1797;

tau_expLF = t_exp*DALF/Rp^2;

yinicial = zeros(N+2,1);
yinicial(1) = 0; % Concentração inicial média dentro do sólido
yinicial(2) = 1; % Concentração inicial da solução
yinicial(3:N+2) = 1e-10; % Concentração inicial dentro do sólido

Vs = 9.091e-9;

tau_fLF = tau_expLF(num);

options = odeset ('RelTol',1e-6,'AbsTol',1e-9);

[tauLF1,yLF1] =
ode15s(@SEDOLF,linspace(0,tau_fLF,150),yinicial,options,DALF,DBLF,kf,CA0,Q,N,h,R,Rp,Vs,Vl,k
LF,nLF,qAmLF);
tLF1=tauLF1*Rp^2/DALF;

xALF1=yLF1(:,2); % A concentração na solução corresponde à segunda coluna
qALF1=yLF1(:,1)*Q;

% Representação Gráfica dos resultados
figure(1)
plot(tLF1/3600,xALF1,'-k');
axis([0 170 0 1.05])
figure(2)
plot(tLF1/3600,qALF1,'-b');

% Cálculo de DAB e representação
zA=2;
zB=1;
qBLF=Q-qALF*zA/zB;

```

## Apêndice

---

```
DABLF1=DALF.*DBLF.*(zB^2.*qBLF1+zA^2.*qALF1)./(DALF*zA^2.*qALF+DBLF1*zB^2.*qBLF);

figure(5)
plot(qALF,DABLF1,'--')
axis([0 3000 .1e-19 1.2e-18])
xlabel('q_A (eq m^-^3)')
ylabel('D_A_B (m^2 s^-^1)')

% Declive dos pontos a t=0 e t=20;

tau_exp_0_20 = [0 0+1e-5 72000-1e-5 72000+1e-5]*DALF/Rp^2;
[tauLF_0_20,yLF_0_20] =
ode15s(@SEDOLF,tau_exp_0_20,yinicial,options,DALF,DBLF,kf,CA0,Q,N,h,R,Rp,Vs,Vl,kLF,nLF,qAmLF);
tLF_0_20=tauLF_0_20*Rp^2/DALF
xALF_0_20=yLF_0_20(:,2)
dx_dt_0_1=(xALF_0_20(1)-xALF_0_20(2))/(tLF_0_20(1)-tLF_0_20(2))
dx_dt_20_1=(xALF_0_20(3)-xALF_0_20(4))/(tLF_0_20(3)-tLF_0_20(4))

v0=dx_dt_0_1/dx_dt_0*100 % Cálculo do quociente das velocidades de remoção para t=0
v20=dx_dt_20_1/dx_dt_20*100 % Cálculo do quociente das velocidades de remoção para t=20

% Cálculo do desvio médio relativo entre a curva ajustada e a simulada (otimizada e não
otimizada)

desviorel=abs((qALF(2:end,:)-qALF1(2:end,:))/qALF1(2,end,:))
desviomedio=sum(desviorel)/length(qALF1(2:end,:))*100

%% Otimização dos parâmetros DA, DB e Bi da isotérmica de LANGMUIR-FREUNDLICH - Função
ERRO

function FLF = fobjLF(p0,kf,CA0,Q,N,h,R,Rp,Vl,xA_exp,t_exp,num)

% Parâmetros a otimizar:
xDALF = p0(1); DALF = xDALF*xDALF;
xDBLF = p0(2); DBLF = xDBLF*xDBLF;

sigma = DBLF/DALF;

% Parâmetros da isotérmica - Langmuir-Freundlich do artigo "Effect of pH on cadmium(II)
removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4"

kLF = 1715.6241;
nLF = 0.8797;
qAmLF = 7836.1797;

% Condições Iniciais

yinicial = zeros(N+2,1);
yinicial(1) = 0; % Concentração inicial média dentro do sólido
yinicial(2) = 1; % Concentração inicial da solução
yinicial(3:N+2) = 1e-10; % Concentração inicial dentro do sólido

% Cálculo de tau_exp
tau_expLF = t_exp*DALF/Rp^2;

Vs = 9.091e-9;
options = odeset('RelTol',1e-6,'AbsTol',1e-9);
[tauLF,xALF] =
ode15s(@SEDOLF,tau_expLF,yinicial,options,DALF,DBLF,kf,CA0,Q,N,h,R,Rp,Vs,Vl,kLF,nLF,qAmLF);

erroLF = abs((xA_exp-xALF(:,2))./xA_exp); % A concentração na solução corresponde à segunda
coluna
erroLFmed = sum(erroLF)/num*100

FLF = sum(erroLF)/num;

%% Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (obtidas pelo método das linhas) -
Isotermica de LANGMUIR-FREUNDLICH

function dydt=SEDOLF(t,y,DALF,DBLF,kf,CA0,Q,N,h,R,Rp,Vs,Vl,kLF,nLF,qAmLF)

sigma = DBLF/DALF;
zA=2; % valência electroquímica do cádmio
```

```

zB=1; % valência electroquímica do sódio

dydt=zeros(N+2,1);

for i=3:N+2

    DAB(i)=sigma*(zB*(1-y(i))+zA*y(i))/(zB*(1-y(i))*sigma+zA*y(i));
    DABd(i)=zA*zB*sigma*(sigma-1)/(zB*(1-y(i))*sigma+zA*y(i))^2;

    if i==3
        dydt(i)=0;
    elseif i==N+2
        dydt(i) = (2/R(i-2))*DAB(i)*((kf*Rp/DALF*CA0)/(DAB(i)*Q)*(y(2)-xAs)) +
        DABd(i)*((kf*Rp/DALF*CA0)/(DAB(i)*Q)*(y(2)-xAs))^2 +
        DAB(i)/h^2*(4/3*h*(kf*Rp/DALF*CA0)/(DAB(i)*Q)*(y(2)-xAs))-7/3*y(i-1)+10/3*y(i-2)-y(i-3));
    else
        dydt(i) = (2/R(i-2))*DAB(i)*(y(i+1)-y(i-1))/(2*h) + DABd(i)*((y(i+1)-y(i-1))/(2*h))^2 +
        DABd(i)*(y(i+1)-2*y(i)+y(i-1))/(h^2);
    end

qs = y(N+2)*Q;
CAs = (qs/((qAmLF-qs)*kLF))^(nLF);
xAs = CAs/CA0;

j=1; k=1;

f(3)=R(1)^2*dydt(3);
f(N+2)=R(N)^2*dydt(N+2);

for i=4:N+1

    f(i)=R(i-2)^2*dydt(i);

    if mod(i,2) == 0
        par(j) = f(i);
        j=j+1;
    else
        impar(k) = f(i);
        k=k+1;
    end
end

I = h/3*((f(3)+f(N+2))+4*sum(par)+2*sum(impar));
dydt(1) = 3*I;

dydt(2) = - Vs*Q/(Vl*zA*CA0)*dydt(1);

end

```