CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Lívia Barcelos de Oliveira

SULFONAÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO PARA PREPARAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA E SUA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE ÁGUA

Belo Horizonte

Fevereiro de 2023

Lívia Barcelos de Oliveira

SULFONAÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO PARA PREPARAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA E SUA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE ÁGUA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET MG, na linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Agência Financiadora: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Belo Horizonte
Fevereiro de 2023

O48s Oliveira, Lívia Barcelos de.
Sulfonação do poliestireno expandido reciclado para preparação de resina de troca iônica e sua aplicação em tratamento de água / Lívia Barcelos de Oliveira. – 2023.
62 f. : il.
Orientador: Claudinei Rezende Calado.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Poliestireno. 2. Reciclagem. 3. Sulfonação. 4. Troca iônica. I. Calado, Claudinei Rezende. II. Título.

CDD: 668.4233

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - NS

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 1 / 2023 - PGMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.002258/2023-44

Belo Horizonte-MG, 01 de fevereiro de 2023.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

?SULFONAÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANDIDO PARA PREPARAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA E SUA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE ÁGUA?

Autor: Lívia Barcelos de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 02 de fevereiro de 2023 esta Dissertação:

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia (EXAMINADOR EXTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais ? CEFET-MG

(Assinado digitalmente em 14/02/2023 09:02)
CLAUDINEI REZENDE CALADO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (11.05.09)
Matrícula: 1930459

(Assinado digitalmente em 01/02/2023 13:48)
CLEVERSON FERNANDO GARCIA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEQUI (11.55.05)
Matrícula: 2550499

(Assinado digitalmente em 02/02/2023 10:04)
SIDNEY NICODEMOS DA SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DF (11.55.15)
Matrícula: 2519887

Visualize o documento original em https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 1, ano: 2023, tipo: ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO, data de emissão: 01/02/2023 e o código de verificação: 944d3ae1b1

Amazing Grace
Il Divo

“Amazing Grace how sweet the sound
That saved a wretch like me
I once was lost, but now I'm found
Was blind but now I see

'Twas grace that taught my heart to fear
And grace my fears relieved
How precious did that grace appear
The hour I first believed

Through many dangers, toils, and snares
I have already come
'Tis grace that brought me safe thus far
And grace will lead me home

When we've been here ten thousand years

Bright, shining as the sun
We've no less days to sing God's praise
Than when we first begun
Amazing Grace how sweet the sound
That saved a wretch like me
I once was lost, but now I'm found
Was blind but now I see”

“Para que todos vejam, e saibam, e considerem, e juntamente entendam que a mão do Senhor fez isto, e o Santo de Israel o criou.” Isaías 41:20 ACF.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, por sempre me apoiarem e darem suporte para realização dos meus projetos pessoais e profissionais.

AGRADECIMENTOS

À Deus por minha vida, minha salvação, minha fé, pelo sustento diário e direcionamento em cada decisão que tomo. Em tudo, vejo Suas mãos me guiando e sei que há um propósito para todas as coisas.

Aos meus pais, pelo apoio e suporte em todos os momentos da minha vida. Serei eternamente grata a vocês por tudo! Espero um dia conseguir retribuir a vocês tudo que fazem por mim.

À minha família, em especial minhas tias, que sempre oram, torcem por mim e me tratam como filha. Obrigada por todo carinho e suporte que sempre me deram. Vocês são um presente de Deus.

Aos amigos de infância, do Cefet, do Senai, do intercâmbio aos EUA, da ICM e de outros caminhos que já trilhei, muito obrigada por suas orações e sua torcida. Sem vocês, essa jornada seria muito mais penosa!!!

Ao meu orientador Claudinei pelo suporte, paciência e confiança em mim.

Ao Sidney e ao Cleverson, por tirarem um tempo de suas vidas e colaborarem com meu trabalho. Obrigada por serem a melhor banca que um mestrando poderia desejar.

Aos IC’s e técnicos de laboratório pela cooperação.

Ao CEFET e a CAPES, pelo fomento à minha pesquisa. E, acredito que agora, nossa despedida será definitiva. Três diplomas já estão de bom tamanho!

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Condições experimentais _____ 28
Tabela 02: Bandas de absorção no infravermelho dos principais grupos e ligações do poliestireno e poliestireno sulfonado _____ 29
Tabela 03: Massas medidas para construção da curva de calibração _____ 31
Tabela 04: Condições experimentais e massas finais obtidas _____ 33
Tabela 05: Resultados da análise do PSS por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X _____ 39
Tabela 06: Parâmetros experimentais para análise da variação do tempo ___ 39
Tabela 07: Construção da curva de calibração _____ 42
Tabela 08: Massa dos componentes do sistema de filtração _____ 43
Tabela 09: Condutividade (µS/cm) da solução passante _____ 43

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Estireno e Poliestireno _____ 10
Figura 02: Taticidade do poliestireno _____ 10
Figura 03: Mecanismo de sulfonação do benzeno _____ 13
Figura 04: Sulfonação antes e depois da polimerização _____ 14
Figura 05: Formação de sulfona e oxidação da cadeia _____ 17
Figura 06: Estrutura de material trocador de íons_____ 19
Figura 07: Estrutura das resinas _____ 21
Figura 08: (a) resina catiônica fortemente ácida e (b) resina catiônica fracamente ácida _____ 22
Figura 09: Resinas catiônicas fortemente básicas _____ 22
Figura 10: Resina catiônica fracamente básica _____ 23
Figura 11: (a) Diluição do sulfato de prata no ácido; (b)Início da diluição do isopor no ácido; (c) Acompanhamento da diluição do isopor no ácido _____ 26
Figura 12: (a) Precipitação do poliestireno sulfonado; (b) Poliestireno sulfonado úmido _____ 27
Figura 13: Sistema de filtração utilizando a resina _____ 32
Figura 14: Espectro de infravermelho dos produtos intermediários da reação de sulfonação _____ 34
Figura 15: Estudo termogravimétrico dos produtos intermediários da reação de sulfonação _____ 36
Figura 16: DRX do polieletrólito _____ 38
Figura 17: Difração de Raios-X do PSS _____ 40
Figura 18: Poliestirenos sulfonados nos tempos de 1,2,3 e 4 horas _____ 40
Figura 19: Espectro de infravermelho do PSS com 1,2,3 e 4 horas _____ 41
Figura 20: Estudo termogravimétrico dos produtos da reação de 1,2,3 e 4 horas _____ 42

LISTA DE ABREVIAÇÕES

PS: Poliestireno

EPS: Poliestireno expandido

PSS: Poliestireno sulfonado

PIP: Ponto de Identificação da Partícula

MMA: Ministério do Meio Ambiente

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

SISNAMA: Sistema Nacional do Meio Ambiente

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

SNVS: Sistema Nacional de Vigilância Sanitária

SNIS: Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

FTIR: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

TG: Termogravimetria

DRX: Difração de Raios-X

EDS: Espectroscopia por energia dispersiva

RESUMO

Neste trabalho, o poliestireno expandido reciclado foi sulfonado utilizando ácido sulfúrico como agente sulfonante e sulfato de prata como catalisador. Estudou-se as condições de contorno para essa reação (sulfonação, neutralização e purificação), bem como a influência do tempo (1,2,3 e 4 h) sobre ela. Além disso, realizou-se o estudo de adsorção do sódio proveniente de uma solução de cloreto de sódio, em concentração semelhante à da água salina para obtenção da capacidade de troca iônica das resinas obtidas com 1 e 2 horas de reação. As técnicas de caracterização utilizadas foram Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), difração de raios-x (DRX) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Foi possível concluir que o procedimento experimental proposto possibilitou a sulfonação do poliestireno expandido, o aumento do tempo proporciona o aumento do grau de sulfonação das resinas e a capacidade de troca iônica dos materiais, sendo que os materiais obtidos a partir de 2 horas de reação, ao final do processo de filtração, começaram a se solubilizar. Já os materiais de 1 hora de reação não se solubilizaram, mas saturaram após a segunda percolação de solução salina.

ABSTRACT

In this work, recycled expanded polystyrene was sulfonated using sulfuric acid as sulfonating agent and silver sulfate as catalyst. The boundary conditions for this reaction (sulfonation, neutralization and purification) were studied, as well as the influence of time (1, 2, 3 and 4 h) on it. In addition, a study was carried out on the adsorption of sodium from a sodium chloride solution, at a concentration similar to that of saline water, in order to obtain the ion exchange capacity of the resins obtained after 1 and 2 hours of reaction. The characterization techniques used were infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), x-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). It was possible to conclude that the proposed experimental procedure allowed the sulfonation of the expanded polystyrene, the increase in time provides an increase in the degree of sulfonation of the resins and the ion exchange capacity of the materials, and the materials obtained from 2 hours of reaction, at the end of the filtration process, they began to solubilize. The materials of 1 hour of reaction did not solubilize, but saturated after the second percolation of saline solution.

SUMÁRIO

1. Introdução _____ 01
2. Objetivos _____ 04
3. Revisão Bibliográfica _____ 05
3.1 Resíduos sólidos _____ 05
3.2 Reciclagem de plásticos _____ 07
3.3 Poliestireno _____ 09
3.3.1 Poliestireno expandido _____ 11
3.3.2 Reciclagem do Poliestireno Expandido _____ 12
3.4 Sulfonação de polímeros _____ 12
3.4.1 Agentes sulfonantes _____13
3.4.2 Dessulfonação e formação da sulfona _____15
3.4.3 Sulfonação homogênea e heterogênea _____16
3.5 Troca iônica _____18
3.6 Resinas de troca iônica _____ 20
4. Materiais e métodos _____24
4.1 Fluxograma do processo _____ 24
4.2 Lista de reagentes, vidrarias e equipamentos _____ 25
4.3 Sulfonação do EPS _____ 25
4.4 Neutralização e precipitação do PSS _____ 27
4.5 Estudo da influência do tempo na reação _____ 28
4.6 Caracterizações _____ 28
4.7 Estudo da capacidade de troca iônica da resina _____ 30
5. Resultados e discussões _____ 33
5.1 Sulfonação do poliestireno _____ 33
5.2 Influência do tempo sobre a reação de sulfonação do poliestireno expandido _____ 39
5.3 Estudo da capacidade de troca iônica das resinas _____ 42
6. Conclusões _____ 45
7. Referências Bibliográficas _____ 46

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos, conhecidos popularmente como plásticos, quando descartados de forma incorreta, contribuem muito para a poluição ambiental. Eles vêm, gradativamente, substituindo materiais convencionais como vidros, madeira e metais, por apresentarem propriedades físico-químicas mais adaptáveis às condições de uso do material e um baixo custo de fabricação (KARVAT, 2017). Se a poluição por plástico já era crítica, ela só se intensificou nos últimos anos, e especialmente durante a pandemia de COVID 19. Foi em razão do isolamento social, diz uma pesquisa desenvolvida pela empresa de consultoria ExAnte, que as refeições para viagem e a utilização de plástico para embalar, transportar e consumir essa comida explodiram no país. As cifras são claras: o uso de plástico nesse setor cresceu 46%, saindo de 17 000 toneladas para 25 000 entre 2019 e 2021. Só em 2021 foram consumidas 68 toneladas por dia, ou 2,8 toneladas por hora (GIANNINI, 2022).

Dentre os termoplásticos disponíveis no mercado, o poliestireno (PS) possui boas propriedades mecânicas e isolantes, sendo empregado em vários setores, como embalagens descartáveis, proteção para equipamentos eletrônicos e espumas. Devido ao seu elevado consumo, o destino final observado para este material são aterros e lixões. Outro aspecto que desfavorece sua reciclagem é que a resina virgem é barata, tornando-a mais atrativa do ponto de vista econômico do que o resina reciclada (ANDRADE et al, 2019). Um dos tipos comerciais do poliestireno é o poliestireno expandido (EPS), conhecido popularmente como Isopor®. Ele é obtido injetando-se pentano na reação de polimerização do PS. No processo de produção, esta etapa consiste em uma transformação física e, por isso, não interfere nas propriedades químicas do PS (FERREIRA, 2016).

Uma das alternativas para a reciclagem de resíduos de poliestireno é sua modificação química para a obtenção de materiais de maior valor agregado por meio de rotas químicas. Uma dessas rotas seria a introdução de átomos eletronegativos na cadeia polimérica alterando as suas propriedades físicas,

químicas e mecânicas. A sulfonação do poliestireno expandido leva à formação do poliestireno sulfonado (PSS). O PSS é um polieletrólito que pode ser empregado como aditivo para argamassas e concretos, agente floculante no processo de tratamento de água e esgoto, membranas, resinas de troca iônica, catalisadores, implantes e curativos e dispositivos fotovoltaicos (ANDRADE et al, 2019).

Os tratamentos de água e efluentes são imprescindíveis para a saúde pública de uma população. Cólera, hepatite A e gastroenterites são exemplos de doenças que podem ser transmitidas pela ingestão de águas que não foram corretamente tratadas ou mesmo pelo consumo de alimentos cozidos ou lavados com essa água, sendo que, de acordo com dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), cerca de 35 milhões de brasileiros não têm acesso à água tratada (RODRIGUES, 2017).

Para o tratamento de água ou esgoto, a propriedade do PSS explorada é a capacidade de troca iônica. Neste método, ocorre uma troca entre íons localizados em uma fase sólida e uma fase fluida, sem que haja mudanças na estrutura do sólido, apenas em sua superfície. Uma resina de troca iônica apresenta como principais características a seletividade de cargas, a capacidade de regeneração para reuso e a capacidade de troca de seus íons pelos que se desejam retirar do fluído a ser tratado (KARVAT, 2017).

O uso das resinas de troca iônica possui aplicação tanto para o tratamento de efluentes industriais (AVERSA et al, 2014) quanto em águas de abastecimento doméstico (MELO & SILVA, 2015). Apesar do planeta Terra ser composto em sua grande maioria por água na superfície, apenas 2,5% dessa água é doce. Somado a isso, o seu mau uso vem reduzindo drasticamente a qualidade desse recurso natural e, consequentemente, sua disponibilidade. Em virtude disso, cientistas de todo mundo buscam alternativas, novas metodologias e tecnologias sustentáveis, que possam minimizar os custos e problemas operacionais dos métodos tratamentos tradicionais. (MELO & SILVA, 2015).

Falando especificamente da região do semiárido brasileiro, devido a problemas relacionados à poluição dos corpos d’água e escassez de chuvas, as águas apresentam alta força iônica, ou seja, alta concentração de sal, alta dureza

e supersaturação com carbonato de cálcio (CAVALCANTI et al, 2010). Assim, o tratamento de água salobras usando resinas de troca iônica surge como uma alternativa para diminuir os parâmetros de salinidade das águas e possibilitar seu consumo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Estudar a reação de sulfonação heterogênea para o poliestireno expandido (isopor) reciclado, bem como o controle dos parâmetros reacionais para controlar o seu grau de sulfonação e estabelecer condições operacionais ideais para o tratamento de soluções ricas em sais dissolvidos.

2.2 Objetivos específicos

a) Obter EPS com diferentes graus de sulfonação por rotas sintéticas;

b) Purificar o produto obtido, empregando técnicas de precipitação;

c) Caracterizar o produto obtido empregando técnicas de Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), difração de raios-x (DRX) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS);

d) Determinar a relação entre as condições experimentiais e o grau de sulfonação;

e) Realizar o estudo de adsorção do sódio proveniente de uma solução de cloreto de sódio, em concentração semelhante à da água salina, usando o material obtido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi instituída pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA) em 2010, dispondo sobre princípios, objetivos e instrumentos, bem como as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis. Nessa gestão, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (FIEP, 2014).

De acordo com a PNRS, os resíduos sólidos podem ser definidos como:

> *"material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível;"*

A PNRS também determina que os resíduos sólidos sejam classificados quanto à sua origem e à periculosidade. Quanto à origem, podem ser:

a) resíduos domiciliares: são resíduos originários das atividades domésticas em residências urbanas;

b) resíduos de limpeza urbana: são resíduos originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana;

c) resíduos sólidos urbanos: compreendem os resíduos domiciliares e os resíduos de limpeza urbana;

d) resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços: são resíduos gerados nessas atividades, excetuados os resíduos de limpeza urbana, os resíduos de serviços públicos de saneamento básico, de serviço de saúde, serviços de transporte e de construção civil;

e) resíduos dos serviços públicos de saneamento básico: são resíduos gerados nessas atividades, excetuados os resíduos sólidos urbanos;

f) resíduos industriais: são resíduos gerados nos processos produtivos e instalações industriais;

g) resíduos de serviços de saúde: são gerados nos serviços de saúde, conforme definido em regulamento ou em normas estabelecidas pelos órgãos do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) e do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS);

h) resíduos da construção civil: os gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis;

i) resíduos agrossilvopastoris: são resíduos gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades;

j) resíduos de serviços de transportes: são resíduos originários de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários, além de passagens de fronteira;

k) resíduos de mineração: são resíduos gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios.

Quanto à periculosidade, a classificação é bem mais simples. Podem ser:

a) resíduos perigosos: são resíduos inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos, patogênicos, cancerígenos, teratógenos e mutagênicos, que apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com Lei, regulamento ou norma técnica;

b) resíduos não perigosos: são aqueles não enquadrados como resíduos perigosos.

Sendo assim, cada resíduo sólido recebe duas classificações: uma quanto a sua origem e outra quanto à periculosidade (Lei 12.304, 2010).

3.2 Reciclagem de plásticos

A PNRS define a reciclagem como processo de transformação dos resíduos sólidos, envolvendo a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) e, se em alguns casos, do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) e do SUASA – um sistema unificado e descentralizado, coordenado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento que padroniza procedimentos de inspeção e fiscalização com foco na garantia da inocuidade dos alimentos ofertados (FIEP, 2014).

De acordo com dados obtidos em um estudo feito em 2019 pelo Fundo Mundial para a Natureza (WWF, sigla em inglês), o Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, China e Índia. Sabe-se que:

- Cada brasileiro produz em torno de 1 kg de lixo plástico por semana;
- Somente 145.043 toneladas de lixo plástico são recicladas ao ano;
- 7,7 milhões de toneladas ficam em aterros sanitários;
- Mais de 1 milhão de toneladas não é recolhida no país (COELHO, 2019).

Segundo a ONG, a poluição pelo plástico afeta a qualidade do ar, do solo e sistemas de fornecimento de água, já que o material absorve diversas toxinas e pode levar até 100 anos para se decompor na natureza. Há também os resíduos que acabam nos oceanos – aproximadamente 10 milhões de toneladas, o que equivale a 23 mil aviões Boeing 747 pousando nos mares e oceanos todos os anos (COELHO, 2019).

Os entraves no Brasil para uma taxa mais alta de reciclagem e descarte correto do lixo são muitos e passam por diferentes fatores: falta de estrutura para fazer coleta seletiva em larga escala, falta da educação ambiental e de conscientização por parte das empresas de que elas precisam ser responsáveis pelo produto durante todo o ciclo de vida (COELHO, 2019).

A reciclagem de plásticos pode ser dividida em Reciclagem Mecânica (reciclagem primária e secundária) e em Métodos Avançados (reciclagem

terciária e quaternária). Na reciclagem mecânica, a única diferença entre a reciclagem primária e a secundária é que na reciclagem primária o material a ser utilizado não precisa ser lavado, identificado ou separado de outros materiais. Como está limpo, o plástico vai direto para um moedor, reduzindo o material a um tamanho tal que possa ser passado na extrusora. Quando a reciclagem é do tipo secundária, ou seja, feita com resíduos pós-consumo, é necessário que haja uma separação seletiva e lavagem do material, para retirar impurezas que estejam aderidas à superfície. Em seguida, ele é seco, moído e levado para a extrusão (SARKIS, 2009).

Na reciclagem terciária, os polímeros descartados são convertidos em monômeros e misturas de hidrocarbonetos, que poderão ser reutilizados como produtos químicos em refinarias ou centrais petroquímicas. Este tipo de reciclagem permite também tratar misturas de plásticos, reduzindo custos de pré-tratamento, de coleta e seleção, além de permitir a produção de plásticos novos com a mesma qualidade de um polímero original (FRANCHETTI e MARCONATO, 2003).

Por fim, temos a reciclagem quaternária, onde é feita a recuperação de energia através do tratamento térmico aplicado aos resíduos plásticos. Distingue-se da simples incineração, pois utiliza os resíduos plásticos como combustível na geração de energia elétrica. Com a reciclagem de plásticos, pode-se economizar até 88% de energia elétrica, quando comparada com a produção de energia a partir de derivados de petróleo (FRANCHETTI e MARCONATO, 2003). Contudo este processo tem a desvantagem de geração de gases do efeito estufa, uma vez que a grande maioria dos materiais poliméricos empregados atualmente não são provenientes de fontes renováveis.

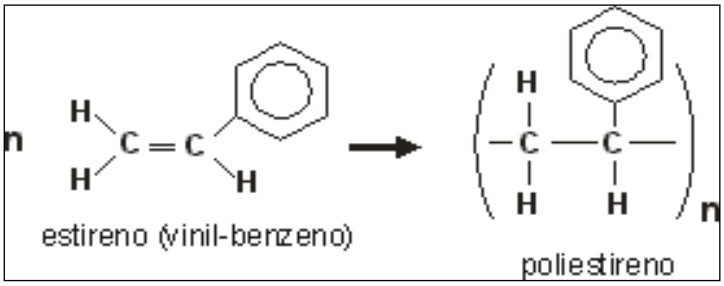
3.3 Poliestireno

O poliestireno (PS) é o termoplástico mais antigo fabricado comercialmente no mundo. Ele foi descoberto no ano de 1839 pelo químico Eduard Simon e a sua produção, em larga escala só ocorreu no ano de 1930 (MONTENEGRO e SEFARTY, 2002). Essa janela temporal de quase um século ocorreu devido à falta de tecnologia para manufatura, principalmente a existência de catalisadores adequados (HANSEN, 2013). O poliestireno é comercializado na forma de:

- **Cristal ou Standard:** transparente, de alto brilho e fácil coloração, é utilizado principalmente para confecção de copos descartáveis e outras embalagens na indústria alimentícia. As denominações poliestireno normal e estireno homopolímero também são comuns para este produto;
- **Poliestireno expandido (EPS):** é obtido através da injeção de um agente químico (os mais utilizados são os hidrocarbonetos criogênicos) na resina de PS durante a sua polimerização. Seu aspecto final é de uma espuma rígida e suas principais aplicações são isolamento térmico, embalagens e proteção contra impactos mecânicos;
- **Poliestireno de alto impacto (HIPS):** é uma resina formada de poliestireno modificado e elastômeros de polibutadieno. É obtida pela polimerização de uma solução de estireno-butadieno, formando um sistema final de duas fases: o poliestireno forma a fase contínua e o polibutadieno, a fase dispersa.

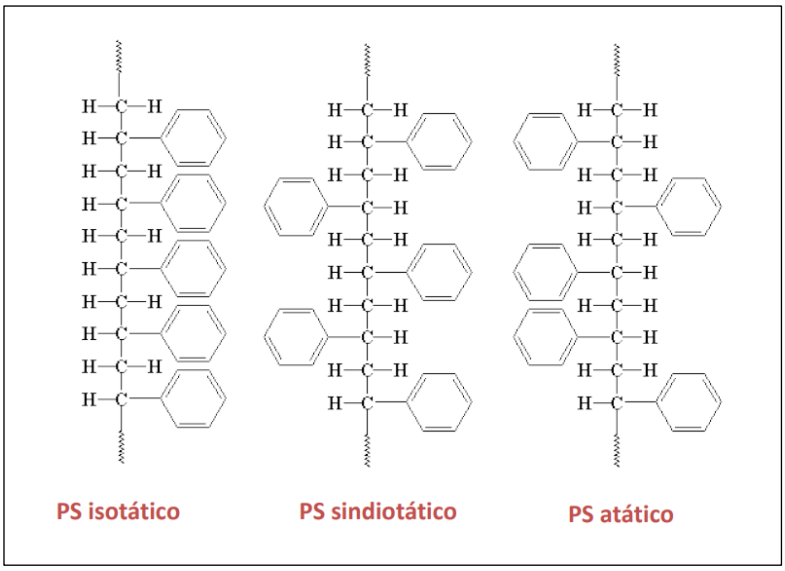
Sua obtenção ocorre através da reação de polimerização do vinil benzeno (estireno), cuja pureza deve ser maior que 99,6%, pois seus contaminantes afetam o peso molecular do produto final (MONTENEGRO e SEFARTY, 2002). As estruturas químicas do estireno (monômero) e do poliestireno encontram-se na Figura 1 (p. 8), sendo que o número de unidades repetidas de estireno, indicada pelo índice **n**, podem atingir valores em torno de 1000:

Figura 01: Estireno e Poliestireno. Fonte: ANDRADE et al, 2019.



Então, após a polimerização, a substância obtida consiste em uma macromolécula formada pela união sucessiva de vários monômeros, menor unidade estrutural de um polímero. Na polimerização por radicais livres, se forma o poliestireno atático (figura 2), tipo de configuração onde o grupo fenila está disposto espacialmente ao acaso ao longo da cadeia polimérica, sendo um polímero termoplástico amorfo. O poliestireno ainda pode ser obtido nas configurações isotática e sindiotática (figura 2), nas quais o grupo fenila está disposto de maneira ordenada para um mesmo lado ou de maneira alternada em um plano ao longo da cadeia polimérica (CANEVAROLO JR, 2002).

Figura 02: Taticidade do Poliestireno. Fonte: CANEVAROLO JR, 2002



As principais técnicas empregadas industrialmente para reações de polimerização são: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão. O EPS é produzido utilizando essa última técnica. De maneira suscinta, a metodologia

consiste na dispersão do estireno num meio aquoso na presença de um agente de suspensão e peróxidos organo-solúveis (geralmente péroxido de benzoíla) como iniciador (SARKIS, 2009).

3.3.1 Poliestireno expandido

O poliestireno expandido (EPS) foi descoberto na Alemanha em 1949 pelos químicos Fritz Stasny e Karl Buchholz. No Brasil é popularmente conhecido como Isopor®, marca registrada da empresa Knauf Isopor (EPS Brasil, 2020).

Num primeiro momento o meio reacional requer aquecimento para dissociação do iniciador e formação de radicais livres, responsáveis pela formação da cadeia polimérica. À medida que o monômero é convertido em polímero, ocorre uma mudança do estado de alta mobilidade para um estágio viscoso (efeito gel) até tornarem-se sólidas, quando atingem o Ponto de Identificação da Partícula (PIP). Quando o PIP é atingido, isômeros de pentano são adicionados ao meio reacional, os quais irão se difundir na matriz polimérica, formando o EPS. Em seguida o reator é resfriado e o EPS é separado do meio aquoso por centrifugação para posterior expansão (moldagem) e confecção dos produtos acabados (SARKIS, 2009). Após a expansão a peça moldada contém até 98% de ar e apenas 2% de poliestireno em volume (ABRAPEX, 2016).

O poliestireno expandido apresenta algumas vantagens em relação a outros materiais isolantes:

- ✓ As densidades do isopor giram em torno dos 10^{-3} $Kg.m^{-3}$;
- ✓ Resistência elevada à compressão, tração e flexão;
- ✓ Distribui as cargas atuantes, dissipando tensões concentradas e não induz fissuras ou trincas;
- ✓ Baixa absorção de água, garantindo a manutenção de suas características térmicas e mecânicas mesmo sob a ação da umidade;
- ✓ Baixo valor de condutividade térmica (k = 0,035 W/mK);
- ✓ Todas as propriedades do isopor mantêm-se inalteradas ao longo da vida útil do material;

- ✓ Ao contrário da crença espalhada no país, o poliestireno expandido é totalmente reciclável e já existem algumas empresas no Brasil que o reutilizam (ABIQUIM, 2017).

3.3.2 Reciclagem do Poliestireno Expandido

A reciclagem consiste na transformação mecânica do isopor em um poliestireno com as mesmas características do polímero virgem. Após a etapa de coleta do resíduo, o EPS passa por processo de trituração e compactação para retirada do ar, moagem e reprocessamento, por se tratar de um polímero termoplástico (EPS Brasil, 2020).

Uma pesquisa encomendada pela associação Plastivida indica que o Brasil reciclou, em 2012, 34,5% do EPS que consumiu. Esse valor corresponde a 13.570 toneladas das 39.340 toneladas totais. Os dados mostram que a reciclagem do EPS pós-consumo (tanto de origem doméstica quanto provenientes de estabelecimentos como hospitais, empresas, centros comerciais e instituições) tem crescido em um ritmo de 25,3% ao ano no Brasil (EPS Brasil, 2020).

Enquanto o processo de produção e expansão do EPS é bastante conhecido e estudados, os processos de reciclagem, economicamente viáveis e que sejam de implantação e propagação, são ainda pouco estudados. NOGUCHI et al. (1998a) estudou a possibilidade de utilizar d-limoneno para dissolver o EPS dos pontos de coleta até os locais de reciclagem. No entanto, a economia feita no transporte, devido à redução do volume do material, resultou em um problema adicional: a remoção do solvente, que exigiu uso de energia térmica para evaporação inviabilizando a metodologia proposta pelos autores (NOGUCHI et al., 1998b).

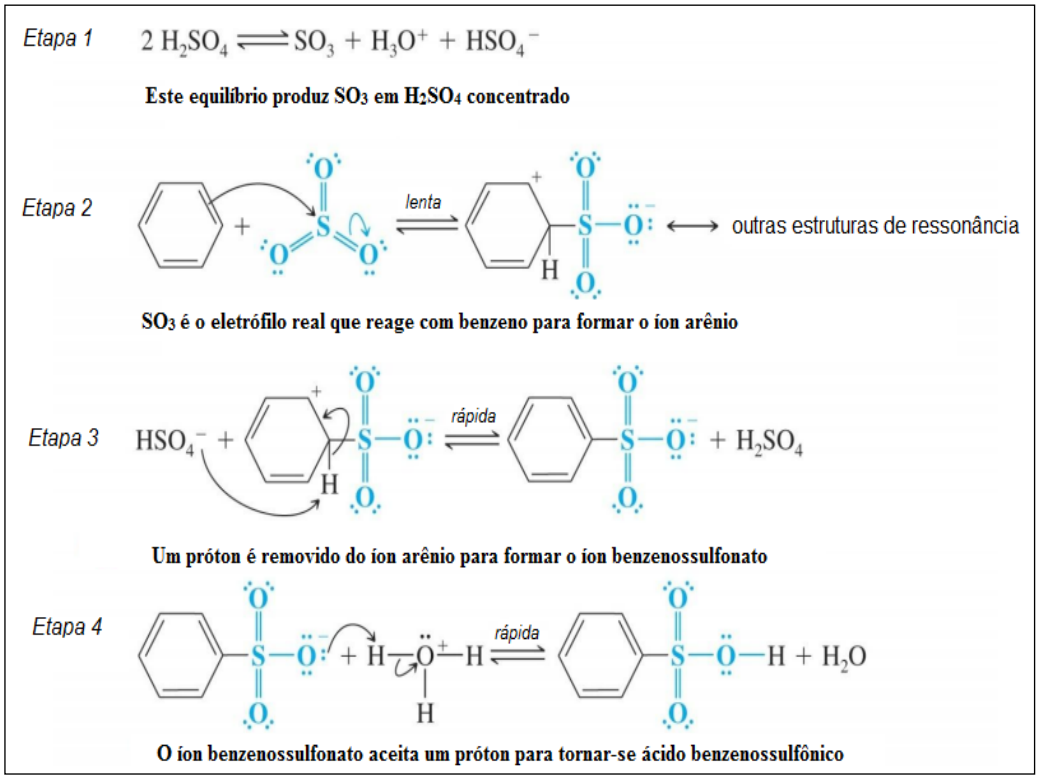
LEITE et al (2007) conduziram reações de polimerização para obtenção de poliuretano (PU) com EPS dissolvido na presença de peróxido de benzoíla (iniciador) para a formação de espumas compósitas de poliuretano-poliestireno. Os ensaios de caracterização evidenciaram a viabilidade da metodologia proposta para a reciclagem de até 5% de EPS no processo de obtenção de PU para a formação de espumas compósitas. Porém, os autores não procuraram

uma aplicação para o produto acabado. Vale ressaltar que, quando degaseificado, o EPS se comporta como o poliestireno cristal (PS).

3.4 Sulfonação de polímeros

Reações de sulfonação são substituições eletrofílicas nas quais os átomos de oxigênio do grupo -SO_3H, mais eletronegativos, atraem a densidade eletrônica dos átomos de enxofre, e este atua como centro eletrofílico. Este centro eletrofílico pode reagir com os elétrons π deslocalizados do anel aromático na posição de maior densidade eletrônica (KUCERA e JANCAR, 1998). A posição e o tipo dos outros grupos ligados ou localizados ao redor do anel aromático determinam qual é a posição de maior densidade eletrônica (SOLOMONS e FRYHLE, 2012). A Figura a seguir apresenta o mecanismo da reação de sulfonação do anel benzênico com trióxido de enxofre (SO_3):

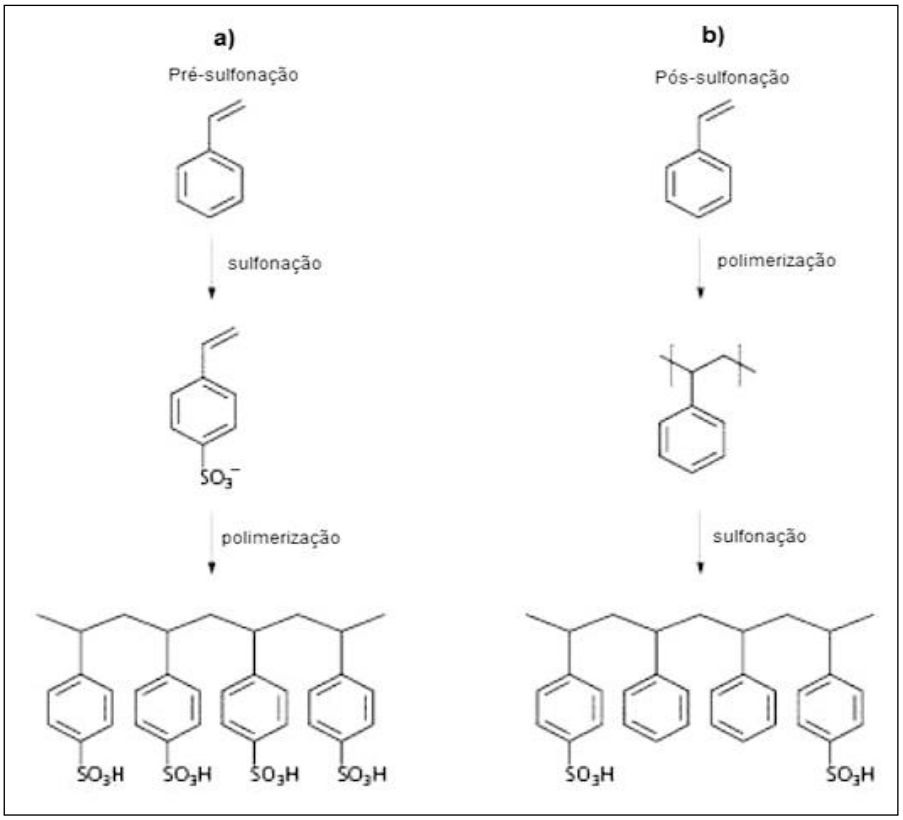
Figura 03: Mecanismo de sulfonação do benzeno.
Fonte: SOLOMONS e FRYHLE, 2012.



Produtos sulfonados apresentam características físicas e químicas diferentes do material não sulfonado como, por exemplo, uma melhor condutividade iônica, maior hidrofilicidade, maior acidez e melhor solubilidade em sistemas aquosos ou de alta polaridade (KUCERA e JANCAR, 1998).

A reação de sulfonação pode ocorrer por duas rotas distintas: diretamente sobre o monômero antes da polimerização (pré-sulfonação) ou no polímero (pós-sulfonação). A escolha de uma das rotas influencia diretamente no grau de sulfonação e nas propriedades do polímero sulfonado. Quando monômeros sulfonados são polimerizados ou copolimerizados, o grau exato de sulfonação e o padrão de substituição podem ser bem controlados. No caso da pós-sulfonação, o grau de sulfonação depende do tipo de reagente, substrato, tempo de reação e temperatura, ou seja, não pode ser controlado (MEYER e SCHRICKEL, 2013). A figura a seguir indica esses cenários:

Figura 04: Sulfonação antes e depois da polimerização.
Fonte: MEYER e SCHRICKEL (adaptada), 2013



Sendo assim, pode-se observar na Figura 04 (p. 14) que os polímeros obtidos com os monômeros sulfonados (Figura 04(a)) apresentam um grau de sulfonação maior do que os polímeros originados de monômeros não sulfonados (Figura 04(b)).

A sulfonação do poliestireno produz um polieletrólito, que pode ser usado em diversas áreas de acordo com as propriedades finais do produto obtido, tais como caráter eletrolítico do polímero, massa molecular, pH do meio, entre outras. Com isso, ele pode ser usado como aditivo para argamassas e concretos, agente floculante no processo de tratamento de água e esgoto, membranas, células a combustível, catalisadores, sensores e dispositivos fotovoltaicos (ANDRADE et al, 2019).

3.4.1 Agentes sulfonantes

Os polímeros podem ser sulfonados empregando uma grande variedade de reagentes, que diferem entre si pela reatividade, seletividade, potencial para induzir reações secundárias e economia. Os agentes sulfonantes podem ser classificados em três grupos devido aos mecanismos de sulfonação distintos (MEYER e SCHRICKEL, 2013). Os derivados do trióxido de enxofre (SO_3), como ácido sulfúrico (H_2SO_4), acetilsulfato (CH_3COSO_3), ácido sulfúrico fumegante, ácido clorosulfônico (HSO_3Cl), ácido fluorsulfônico (HSO_3F), ácido amidosulfônico (NH_2SO_3) e derivados halogenados de ácido sulfúrico formam o primeiro grupo de agentes e são eletrofílicos. O segundo grupo contém reagentes nucleofílicos (como sulfitos, hidrogenosulfitos e dióxido de enxofre) que reagem com derivados halogênicos e compostos insaturados contendo ligações duplas. O terceiro grupo consiste de reagentes formados por mistura de gases (SO_2 + Cl_2, SO_2 + O_2, etc). Os reagentes do primeiro grupo apresentam melhor capacidade de sulfonação dentre os três grupos citados (KUCERA e JANCAR, 1998). Por esse motivo serão os mais explorados nesse trabalho.

Ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumegante, trióxido de enxofre e ácido clorossulfônico são os reagentes mais utilizados por serem mais baratos e altamente reativos. No entanto, a alta reatividade pode causar vários efeitos

indesejáveis, como clivagem da cadeia, reticulação indesejada e um grau não reproduzível de sulfonação (MEYER e SCHRICKEL, 2013).

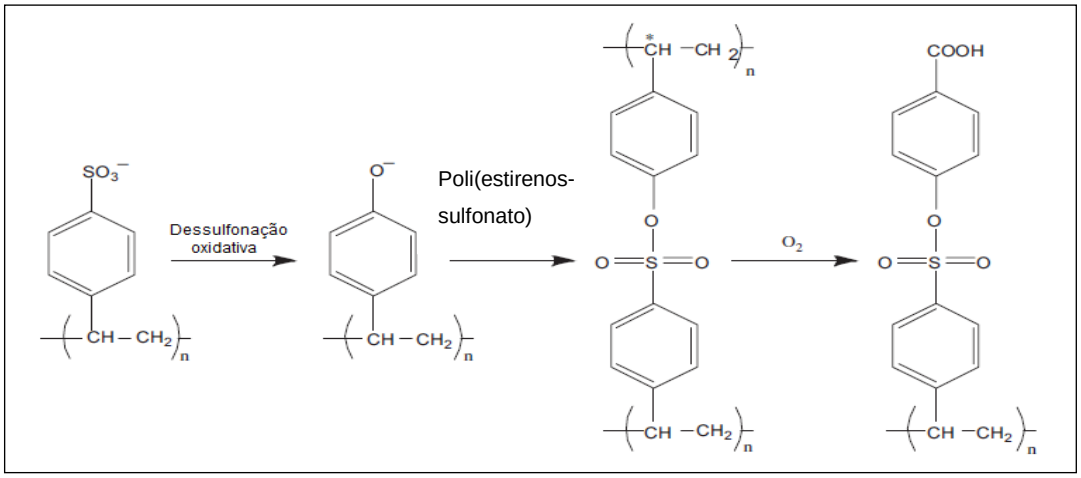
O ácido sulfúrico fumegante produz água como subproduto, que inibe a reação de sulfonação e favorece a dessulfonação. Quando o ácido sulfúrico concentrado é o solvente, o polímero pode, indesejavelmente, precipitar. O trióxido de enxofre (SO_3) é um dos compostos inorgânicos mais reativos. As reações podem ocorrer usando dióxido de enxofre (SO_2) como solvente ou na forma gasosa pura, especialmente para o polímero sólido. As reações com ácido clorossulfônico resultam na formação de ácido clorídrico (HCl) como subproduto, que deve ser neutralizado e descartado. Isso limita sua aplicação comercial (MEYER e SCHRICKEL, 2013).

3.4.2 Dessulfonação e formação da sulfona

A sulfonação de compostos aromáticos pode ser muito complexa devido à sua reversibilidade. Então, o termo dessulfonação (ou hidrólise do grupo SO_3H) é comumente usado para descrever o processo reverso. As condições de reação são estabelecidas de modo que o deslocamento ocorra preferencialmente no sentido da sulfonação, mas sabe-se que meios fortemente ácidos e com alta concentração de H^+ livre favorecem a dessulfonação (KUCERA e JANCAR, 1998).

Como os grupos SO_3H são relativamente reativos, pode haver a formação de ligação cruzada entre as cadeias do produto sulfonado. Não há muita informação sobre o mecanismo desta reação, entretanto, ela parece ser favorecida a altas temperaturas durante a reação de sulfonação. Alguns pesquisadores sugerem que a dessulfonação gera o íon fenolato, que reage com o grupo sulfonato formando uma ligação cruzada entre as cadeias poliméricas (ANDRADE et al, 2019), de acordo com a figura a seguir:

Figura 05: Formação de sulfona e oxidação da cadeia. Fonte: ANDRADE et al, 2019



Essas ligações cruzadas formam compostos bastante estáveis, que só podem ser decompostos na presença de grupos hidróxidos. O carbono indicado com um asterisco na figura fica suscetível à oxidação, levando à formação de um grupo carboxila em contato com o gás (ANDRADE et al, 2019).

3.4.3 Sulfonação homogênea e heterogênea

Para modificar os materiais, a condição de sulfonação pode ser ocorrer através de dois métodos: homogênea e heterogênea. No processo homogêneo, a reação de sulfonação ocorre após a solubilização do polímero. Sendo assim, a solubilidade é um parâmetro limitante. Em geral, eles são solúveis em ácidos fortes e solventes orgânicos clorados. Uma alternativa para a sulfonação sem o uso de solventes é a sulfonação heterogênea, a qual ocorre com o polímero em seu estado natural (sólido) imerso em uma solução contendo o agente sulfonante. Nesse caso, o parâmetro que mais irá influenciar a reação é área superficial, quanto maior o contato do polímero com o agente sulfonante, mais rápido e efetivamente o processo irá acontecer (KUCERA, 2001).

A reação de sulfonação mais utilizada na produção do poliestireno sulfonado (PSS) é a homogênea. Nela, o PSS é solubilizado em dicloroetano na presença de acetilsulfato, produzido pelo anidrido acético e ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante. Essa síntese foi patenteada por Makowsky et al (1975) apud ANDRADE et al (2019). Eles relataram que, nesta rota, a

reação acontece sem significativa degradação do PS e formação de ligações cruzadas, levando a inserções aleatórias do grupo sulfônico na cadeia polimérica. A rota de síntese proposta por Makowsky serviu de base para vários autores produzirem o PSS (ANDRADE et al, 2019).

A sulfonação homogênea permite que se utilize reagentes menos ativos, como complexos de SO_3 com aminas ou fosfatos, que reduzem a probabilidade de formação de ligações cruzadas e a degradação do reagente, comparado com reagentes convencionais mais reativos. Em contrapartida, nessa rota são necessários grandes volumes de solventes e em seguida separar o polímero do meio reacional (KUCERA, 2001).

Já na rota heterogênea, pode-se empregar o poliestireno sólido triturado adicionado em ácido sulfúrico concentrado (agente sulfonante) e sulfato de prata como catalisador (OMENA, 2012). A vantagem do uso do acetilsulfato como agente sulfonante é o emprego de baixas concentrações de ácido sulfúrico em comparação ao emprego direto do mesmo. Há divergência entre os autores sobre as vantagens do uso da rota heterogênea. Rodrigues Filho e colaboradores (2008) apud ANDRADE et al (2019) defendem que a ausência de solventes facilita a separação dos produtos finais. Já KUCERA e JANCAR (1996) afirmam que a sulfonação heterogênea é menos utilizada, pois é difícil separar o PSS da solução ácida após a reação. Uma desvantagem apresentada por SOLDI (2006) em relação à rota heterogênea é que a sulfonação pode ocorrer apenas na superfície exposta ao ácido, no caso do uso de pérolas de poliestireno, o que pode limitar a quantidade de polímero a ser sulfonado, diminuindo-a relação às outras rotas.

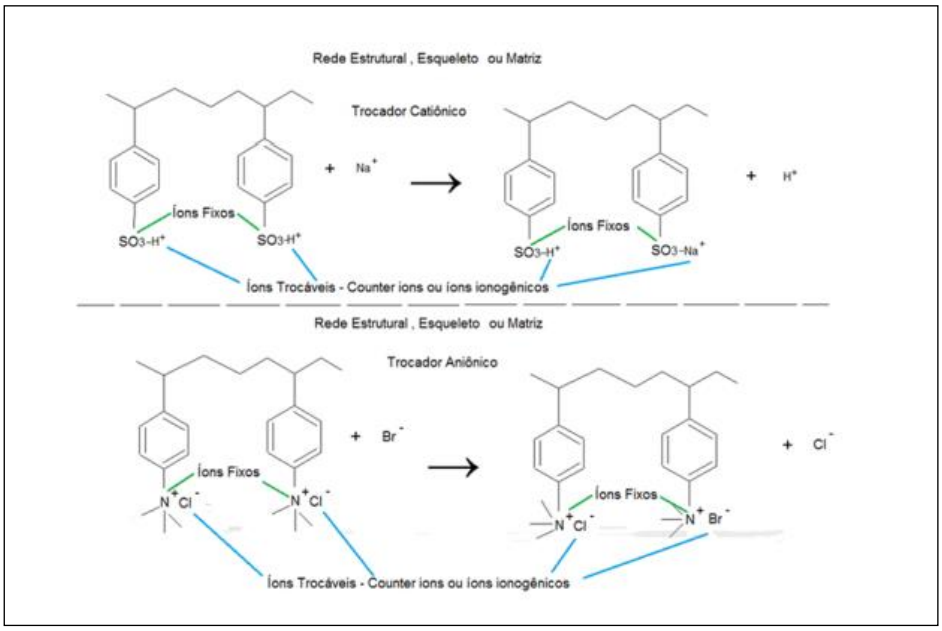
3.5 Troca iônica

A troca iônica é um método de separação que realiza permuta reversível entre íons localizados em uma fase sólida e uma fase fluida, sem que haja mudanças na estrutura do sólido. Essa tecnologia foi desenvolvida inicialmente para realizar o tratamento de água, no final da década de 1930 (KARVAT, 2017). Muitas substâncias apresentam propriedades trocadoras de íons. Um trocador

iônico pode ser definido como um material que contém uma matriz, onde cátions ou ânions podem ser aderidos (ABRÃO, 2014).

A Figura 05 apresenta a matriz estrutural de um trocador iônico. Quando os íons fixos da matriz são negativos, os íons deslocáveis ou trocáveis devem ser positivos, neste caso o trocador é catiônico. No caso contrário, isto é, quando os íons fixados são positivos, os íons trocáveis (grupos ionogênicos ou *counter íons*) são negativos e, portanto, tem-se um trocador aniônico (ABRÃO, 2014).

Figura 06: Estrutura de material trocador de íons – Fonte: ABRÃO, 2014.



Nos sítios dos trocadores iônicos, os íons difusíveis ficam aderidos à superfície devido a interações do tipo Van der Waals e às forças eletrostáticas das cargas. As interações eletrostáticas entre o grupo funcional e os contra-íons, na resina, são interações de longo alcance e cobrem distâncias maiores do que o raio molecular. Em contrapartida, as interações de Van der Waals são de curto alcance e sua magnitude diminui rapidamente com a distância. O comportamento da troca iônica depende da natureza das espécies iônicas, tais como tamanho, carga e grau de hidratação. Já a forma iônica das espécies químicas é influenciada pelo pH, força iônica e ainda a presença de outras espécies (SAUSEN, 2017).

Uma avaliação precisa da área superficial disponível no material é de fundamental importância na obtenção de sua capacidade de troca iônica. Quanto maior for a superfície do adsorvente, maior poderá ser a sua capacidade de sorção. Materiais com maior porosidade apresentam, geralmente, elevada área superficial, e tamanhos elevados de poros, de modo a facilitar o acesso do adsorbato aos sítios ativos. Com isso, materiais porosos são bastante utilizados nos processos de adsorção e troca iônica (SAUSEN, 2017).

Apesar do fenômeno de troca iônica assemelhar-se ao de adsorção, pois em ambos os casos, a espécie é extraída por um sólido de uma fase fluida, observa-se uma diferença característica quando os comparamos. Na troca iônica, o processo é estequiométrico, isto é, todo íon que é retirado da solução é substituído por uma quantidade eletricamente equivalente de outra espécie iônica. Na adsorção, uma espécie, que pode ser um eletrólito ou um não eletrólito, é extraída da solução sem ser substituída por outra espécie, ou seja, o processo é frequentemente não estequiométrico (SAUSEN, 2017).

A troca iônica pode utilizar resinas sintéticas ou zeólitas (que são naturais). Suas principais vantagens são a possibilidade de regeneração da matriz, a alta capacidade de troca das resinas, e a excelente estabilidade física, química e térmica e a alta seletividade da técnica (SAUSEN, 2017).

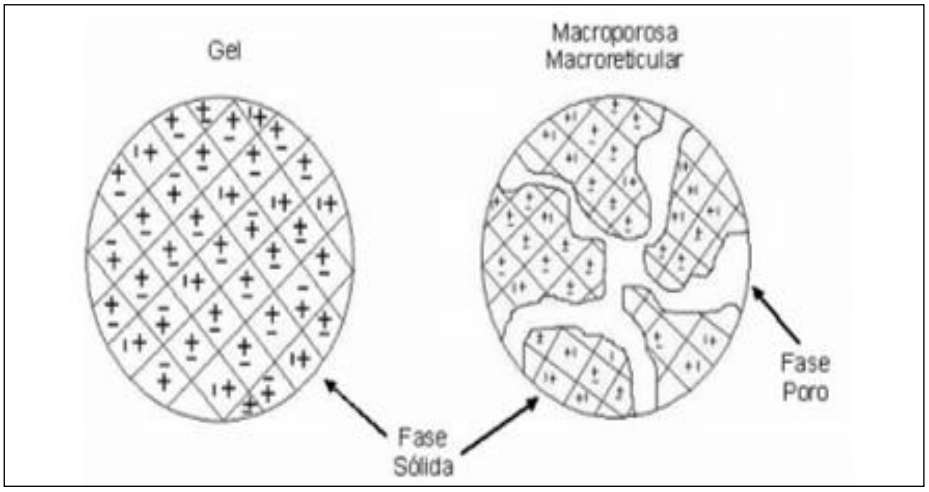
3.6 Resinas de troca iônica

Resinas do tipo convencionais são compostas de uma matriz de polímeros interligados de forma relativamente homogênea. Sendo assim, sua produção envolve a polimerização do poliestireno com o divinilbenzeno (DVB), que serão as matrizes ou “esqueletos” para os sítios ativos, que realizarão a troca iônica. A quantia de DVB influenciará diretamente na porosidade (cruzamento das ligações) da resina (KARVAT, 2017).

As resinas com teor de DVB abaixo de 9% possuem características de um gel, com poros com tamanho de 10 a 15 angstroms. Já resinas com valores entre 10 e 11% de DVB são classificadas como isoporosas, e aquelas com altos teores (maiores que 11%) classificadas como macroporosa ou macroreticular (Figura

06), estas últimas tendo grande índice de ligações cruzadas e poros com diâmetro entre 20 a 1000 nanômetros (KARVAT, 2017).

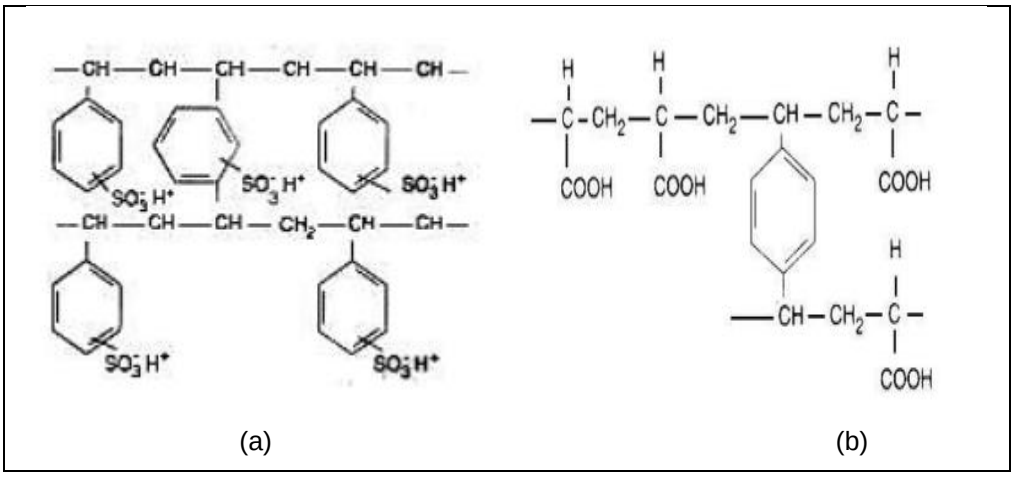
Figura 07: Estrutura das resinas
Fonte: KARVAT, 2017 *apud* WHEATON & LEVEFRE, 2000



A capacidade de troca e a seletividade são características fundamentais de uma resina. Estes aspectos determinam a escolha da resina mais assertiva durante um projeto. A primeira característica determina a quantidade de íons que a resina conseguirá captar, e a seletividade expressa quais os tipos de íons serão atraídos para os sítios ativos, sendo relacionada com a natureza do grupo funcional do trocador (KARVAT, 2017).

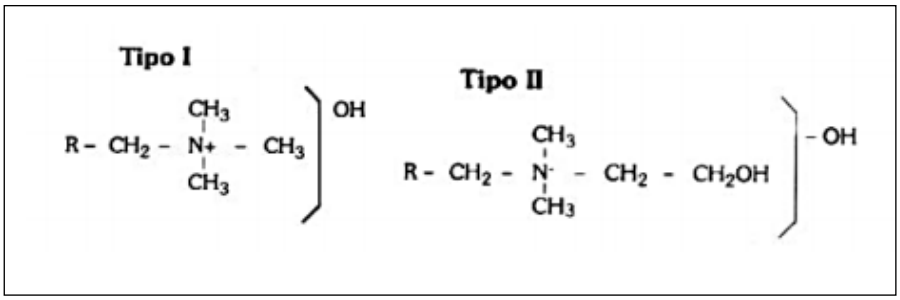
Dentre as resinas catiônicas, as fortemente ácidas (Figura 7, p. 21) são à base de grupos sulfonados como $-SO_3H$ e $-CH_2-SO_3H$. Muito utilizadas em processos de desmineralização, se ligam com facilidade a qualquer grupo catiônico. As fracamente ácidas (Figura 7, p. 21) têm grupo funcional a base de $-COOH$, $-OH$, $-SH$, $-PO(OH)_2$, e possuem afinidade com íons como cálcio e magnésio, mas pouca afinidade com sódio, sendo indicadas para processos de abrandamento (FONSECA, 2008).

Figura 08: (a) resina catiônica fortemente ácida e (b) resina catiônica fracamente ácida.
Fonte: FONSECA, 2008.



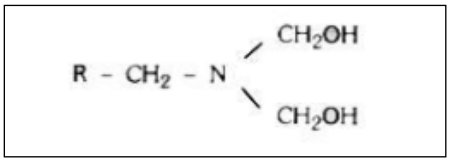
As resinas catiônicas do tipo fortemente básicas (Figura 8, p. 20) possuem grupos a base de amina terciária (Tipo I) e quaternária (Tipo II). Podem ter grupos ativos trimetilamina e dimetiletanolamina, respectivamente, sendo a primeira com afinidade a todos os ânions e a segunda possuindo menor afinidade com sílica, facilitando seu escape. Pela maior eletronegatividade da resina do tipo I fortemente básica, esta resina possui maior interação química com ácidos fracos, como ácido carbônico e ácido silícico, já que seu grupo funcional é fortemente alcalino, tendo maior retenção da sílica do que a resina aniônica do tipo fracamente básica (FONSECA, 2008).

Figura 09: Resinas catiônicas fortemente básicas
Fonte: Adaptada de FONSECA, 2008



Por fim, as resinas catiônicas fracamente básicas (Figura 9, p. 22) tem grupo funcional dimetilamina, que, por ser menos alcalino, tem afinidade com sulfatos e cloretos, mas não tem grande afinidade com sílica e gás carbônico dissolvido (FONSECA, 2008).

Figura 10: Resina catiônica fracamente básica – Fonte: FONSECA, 2008

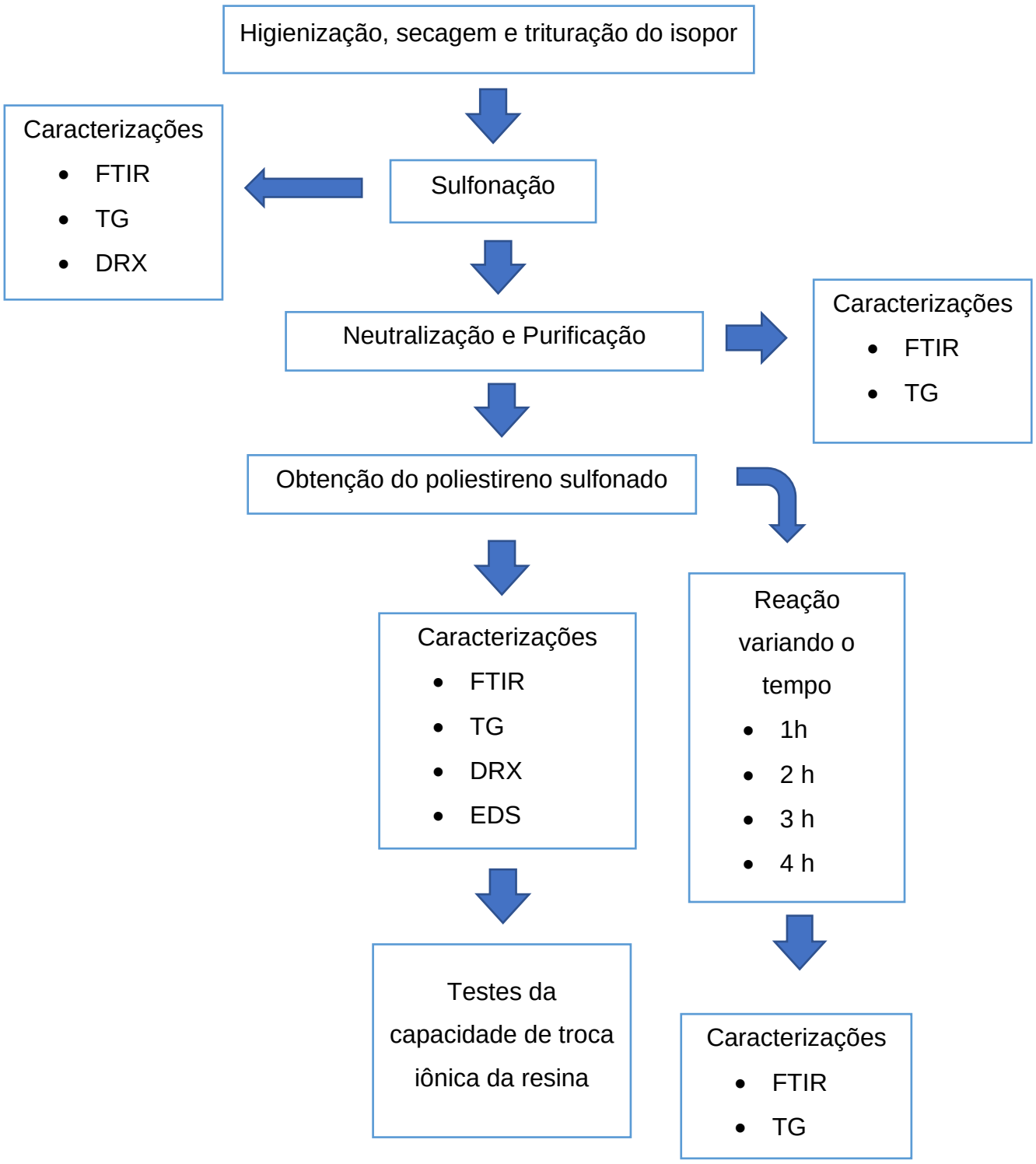


Desta maneira, para uma maior efetividade na troca iônica, as fases líquidas em contato com resinas de matrizes fracas ou médias devem estar com pH entre 11 e 12, ao passo que os eluentes que entram em contato com resinas de matrizes fortes podem estar em uma faixa entre 4 a 11 (KARVAT, 2017).

A capacidade de troca de uma resina fica limitada ao número de sítios ativos dentro de sua estrutura, de forma que, durante o processo de intercâmbio iônico, haverá um momento onde não será possível mais trocas, tendo sua capacidade de troca iônica exaurida, ficando em um estado de saturação. Como o processo de troca iônica é reversível, é possível realizar um processo de regeneração com a inserção de produtos químicos, ativando seus grupos funcionais e removendo os íons capturados anteriormente, tornando a resina novamente apta para a remoção de compostos indesejáveis do meio fluido (KARVAT, 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Fluxograma do proceso



4.2 Lista de reagentes, vidrarias e equipamentos

Ácido Sulfúrico PA ACS Moderna
Sulfato de Prata PA ACS Vetec
Álcool etílico PA ACS Moderna
Hidróxido de Amônio PA ACS Synth
Vidros de relógio de tamanhos variados
Proveta de 50mL
Bastões de vidro
Espátulas
Béqueres de volumes variados
Pipeta de Pasteur
Funil de separação
Balança Analítica 220g Calibração Interna Shimadzu
Agitador Magnético com aquecimento Ika C-Mag
Pistilo e almofariz
Tubos falcon
Suporta universal
Argola
Estufa de secagem

4.3 Sulfonação do EPS

Nesta estapa trabalho, foi detalhado o procedimento de obtenção das resinas levando em consideração o consumo de cerca de 1,0000 g de isopor. Todas as vezes em que utilizavamos uma massa diferente desse valor, ajustava-se as quantidades de reagentes empregados. Todo isopor utilizado foi proveniente de reciclagem. Antes das reações ele foi higienizado, seco e triturado de maneira mais homogênea possível, de forma a obter quadrados de aproximadamente 0,5 cm de lado. Os procedimentos foram realizados em duplicata e estão detalhados a seguir:

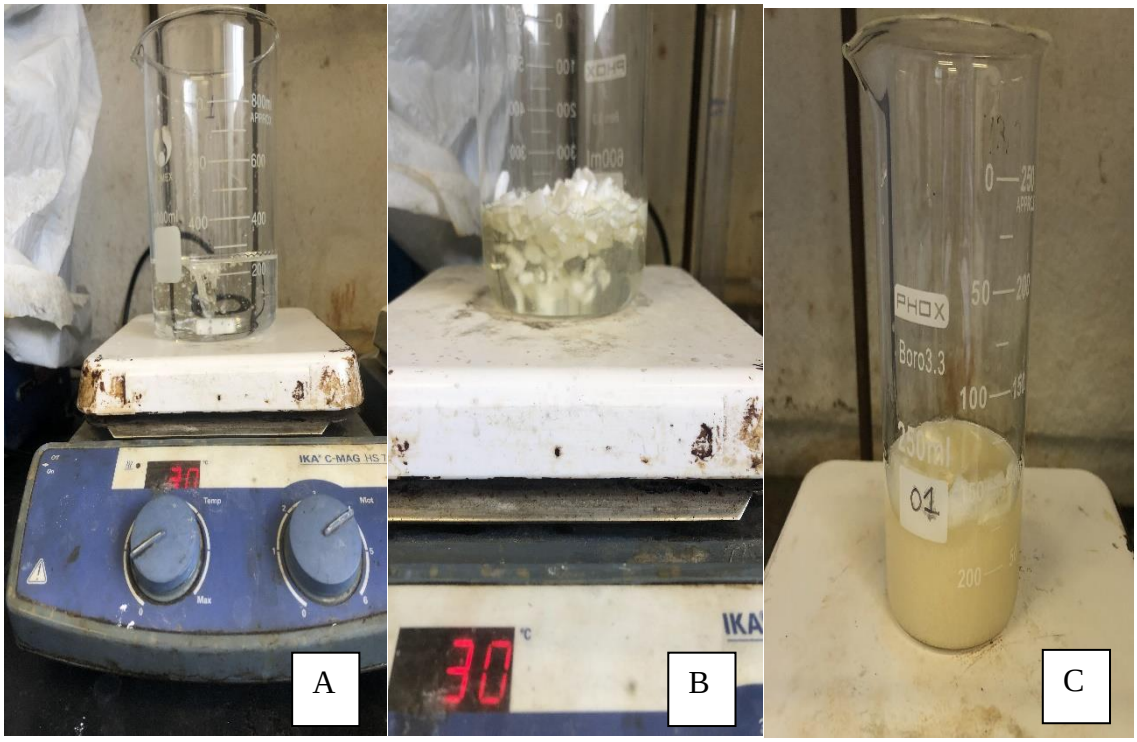
(a) Com o auxílio de uma proveta graduada, media-se 30,0 mL de Ácido Sulfúrico PA ACS Moderna com o auxílio de uma proveta e transferia-se para um béquer, que ia para o agitador magnético à 30ºC.

(b) Pesava-se cerca de 0,1000 g de Sulfato de Prata PA ACS Vetec, que era diluído sob agitação e adicionado ao ácido (Figura 11(a), p. 26);

(c) Quando a mistura se tornava homogênea, pesava-se também cerca de 1,000 g de isopor em balança anlítica e o adicionava ao béquer. Quando todo isopor estivesse diluído, começávamos a contar o tempo da reação (Figura 11(b) e 11(c), página 26);

(d) Após uma hora, a reação era interrompida e o bequer era colocado em banho de gelo, enquanto gotejava-se água gelada (entre 0ºC e 5ºC) até que todo material sulfonado fosse precipitado;

Figura 11: (a) Diluição do sulfato de prata no ácido; (b)Início da diluição do isopor no ácido; (c) Acompanhamento da diluição do isopor no ácido. Fonte: Arquivo pessoal da autora.

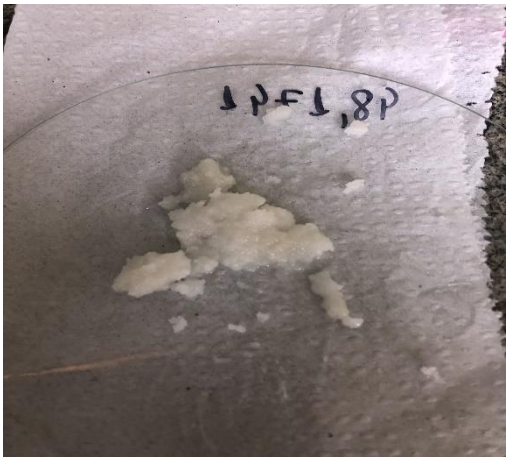


4.4 Neutralização e purificação do PSS

Os procedimentos de neutralização e precipitação do PSS foram realizados em duplicata e estão detalhados a seguir:

(a) O material sulfonado era transferido para um béquer, onde adicionava-se 30,0 mL de Hidróxido de Amônio PA ACS Synth com auxílio de uma proveta dentro da capela de exaustão, mantendo a agitação com o auxílio de um agitador magnético;
(b) Após a completa diluição do material, adicionava-se 100,0 mL de Álcool Etílico PA ACS Moderna com o auxílio de uma proveta, onde um pó fino e branco precipitava. Esse precipitado é o poliestireno sulfonado, material alvo do nosso estudo, como mostrado na Figura 12, p. 26;
(c) O sobrenadante era recolhido e adicionado à mistura de água e ácido obtida na precipitação à frio, neutralizando os resíduos;
(d) O material sólido era conduzido à estufa à 70ºC por 48 horas para secagem e finalização do processo de sua obtenção.

Figura 12: Poliestireno sulfonado úmido. Fonte: Arquivo pessoal da autora.



4.5 Estudo da influência do tempo na reação

Com o objetivo de verificar a influência do tempo no aumento do grau de sulfonação do poliestireno, realizou-se o mesmo procedimento descrito no tópico acima considerando os tempos reacionais de 1, 2, 3 e 4 horas.

A tabela a seguir irá resumir as condições esperimentais citadas até aqui:

Tabela 01: Condições experimentais

Nome	PS (g)	Ácido sulfúrico (mL)	Aquecimento	Hidróxido de amônio (mL)	Álcool etanóico (mL)	Tempo de reação (h)
1 e 2	1	30,0	Sim	30,0	30,0	4
3 e 4	1	30,0	Sim	30,0	30,0	3
5 e 6	1	30,0	Sim	30,0	30,0	2
7 e 8	1	30,0	Sim	30,0	30,0	1

4.6 Caracterizações

4.6.1 Termogravimetria

Para o ensaio de termogravimetria (TG), as amostras de PSS foram analisadas no Laboratório de Análises Térmicas/CEFET-MG no analisador térmico da marca SHIMADZU DTA – 60H. Os parâmetros de ensaio para as amostras foram:

- Taxa de aquecimento: 10ºC/min;
- Temperatura máxima: 900ºC;
- Atmosfera: nitrogênio;
- Fluxo de gás 50 mL/min;
- Massa: variou de 2,000 a 8,000 mg.

4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho das amostras de PSS foram obtidos em um Espectrômetro SHIMATZU, modelo Prestige-21 no Laboratório de Análises Térmicas/CEFET-MG, com auxílio de acessório ATR nas seguintes condições experimentais:

- Faixa de medição: 4000 a 400 cm-1;
- Número de medidas: 60;
- Resolução: 4.0.

Primeiramente obteve-se espectros para o poliestireno utilizado como material de partida e as bandas das principais ligações foram identificadas. A presença das bandas referentes às ligações do grupo sulfonato indica que esse grupo está presente na cadeia polimérica. A Tabela 3 apresenta as principais bandas a serem identificadas relacionadas aos grupos principais do poliestireno e poliestireno sulfonado.

Tabela 02: Bandas de absorção no infravermelho dos principais grupos e ligações do poliestireno e poliestireno sulfonado. Fonte: JANCAR, 2000.

Número de onda (cm^{-1})	**Grupo /Ligação**
3100 – 3000	Estiramento C-H do anel aromático
2960 – 2850	Estiramento simétrico CH_2
1470 – 1430	Deformação assimétrica CH_2
1.600, 1.580, 1.500 e 1.450	Vibração do esqueleto aromático
900 – 690	Vibração de deformação do C-H do anel aromático
1820 – 1630	Vibração de estiramento da ligação dupla entre carbono e oxigênio
860 – 800	Anel benzênico 1,4-dissubstituído
1200 – 1050	Deformação simétrico do grupo $-SO_3$
1500 – 1300	Deformação assimétrica do grupo SO_3

4.6.3 Difração de Raios-X

As análises por difração de raios X nas amostras PSS foram realizadas no Laboratório de Caracterização do DEMAT/CEFET-MG no Difratômetro de Raios X da marca SHIMADZU XRD modelo 7000, usando radiação Cu (λ = 1,5418Å), produzidos sob condição 40kV e 30mA. Os espectros de difração foram coletados varrendo no intervalo de 2θ, 4º - 80º, passo 0,02, velocidade de 2º/min e fendas de 1º e 0,3mm.

4.6.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

As amostras de PSS foram caracterizados no Laboratório de Caracterização do DEMAT/CEFET-MG por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios – X por energia dispersiva (EDS). A fluorescência foi obtida pelo método do pó, coletado em um equipamento EDS – 720 SHIMADZU, nas seguintes condições de operação: ar sintético e colimador de 10mm.

4.7 Estudo da capacidade de troca iônica da resina

4.7.1 Calibração

O estudo da capacidade de troca iônica das resinas foi realizado analisando a condutividade das soluções passantes com Condutivímetro Portátil Simokit 983. De acordo com a resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, águas salobras possuem salinidade superior a 0,5 ppm e inferior a 30 ppm (CONAMA, 2005). Então, usamos a concentração máxima determinada pela lei (que também pode ser descrita por 30 mg/L) como o valor médio de concentração e contruímos uma curva de calibração, da seguinte maneira:

- Pesou-se as seguintes massas de cloreto de sódio P.A. para obtenção das soluções padrão desejadas:

Tabela 03: Massas medidas para construção da curva de calibração

Massas (mg)	Concentração aproximada (g/L)
0,00	0
21,40	20
42,71	40
61,09	60

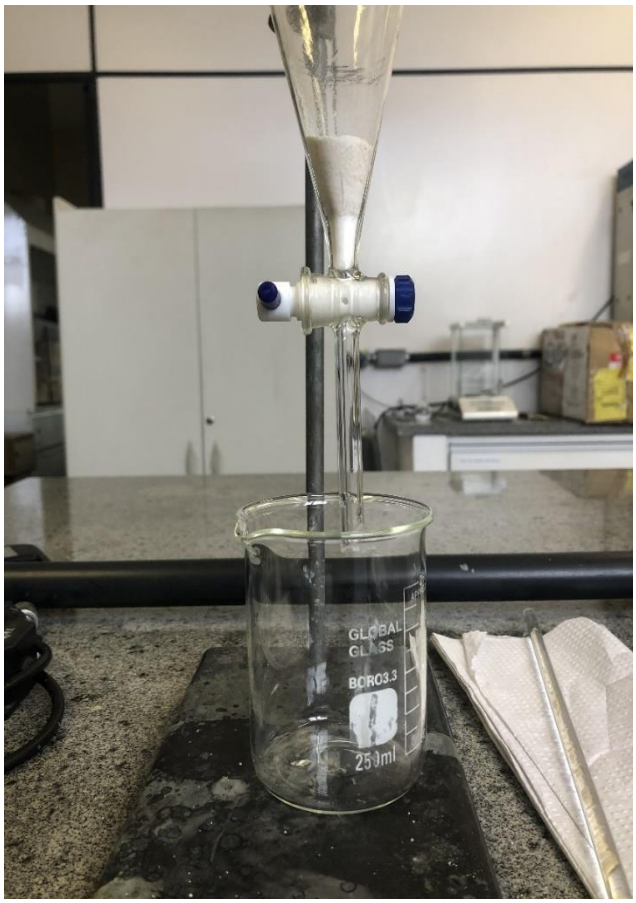
- Diluiu-se o sal em água destilada e trasferiu-se para balão volumétrico de 100,0 mL, fazendo a aferição correta do menisco;
- Fez-se a leitura da condutividade das soluções e reservou-se.

4.5.2 Sistema de filtração

O sistema de filtração construído está ilustrado pela Figura 13 (p. 30). Foram realizados testes com as resinas produzidas com 1 h e 2 h de reação e o procedimento está detalhado a seguir:

- Pesou-se cerca de 5 g de resina e 20 g de solução salina 30 g/L;
- A válvula da vidraria foi fechada e adicionou-se, nessa sequência, algodão, resina e solução salina. A válvula foi mantida fechada por 1 minuto.
- Após esse tempo, abriu-se a válvula, coletou-se a solução passante e mediu-se a condutividade.
- Esse processo foi realizado em duplicata;
- Repetiu-se todo o procedimento na proporção de 5 g de resina e 15 g de solução salina.

Figura 13: Sistema de filtração utilizando a resina. Fonte: Arquivo pessoal da autora.



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Sulfonação do poliestireno

A sulfonação trata-se da introdução do grupo ácido sulfônico (– SO_3H) em cadeias poliméricas aromáticas. Porém, é uma reação de difícil execução. O aumento do número desses grupos nos monômeros pode resultar em uma diminuição nas propriedades mecânicas do polímero, muitas vezes levando a materiais semelhantes a géis quando molhados e materiais quebradiços quando secos (Khomein et al, 2021). O polieletrólito produzido através da sulfonação do PS era borrachoso e apresentou coloração marrom escura em meio ácido, condição que mudou para uma solução marrom clara em meio alcalino, quando a solução foi tratada com Hidróxido de Amônio P.A. (NH_4OH). Assunção et al (2005) em seu trabalho, também obtiveram esse resultado, tratando o poliestireno sulfonado com Hidróxido de Sódio (NaOH).

Após a neutralização, o álcool etílico foi adicionado ao sistema reacional, com o objetivo de diminuir a polaridade do meio, forçando a precipitação do polieletrólito. Para esta aplicação, não é interessante que o material seja solúvel em água. Portanto, quanto maior a quantidade de produto precipitado nesse momento, menor o grau de sulfonação do material.

Neste primeiro momento do estudo, a reação foi testada em dois dias diferentes (dias a e B) e em duplicata (amostras I e II), para garantir a sua reprodutibilidade e repetitividade. Os dados encontram-se na tabela abaixo:

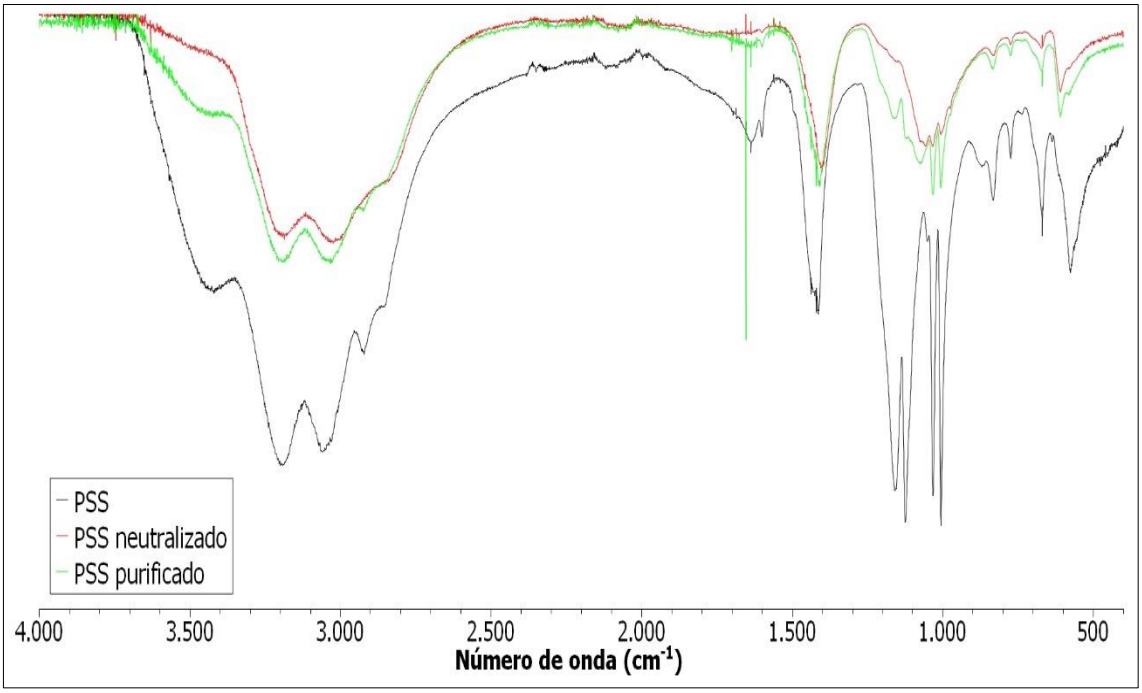
Tabela 04: condições experimentais e massas finais obtidas

Amostras	$m_{catalisador}$	$v_{ácido}$	$v_{amônia}$	$v_{álcool}$	$m_{inicial}$	m_{final}	Tempo	Temperatura
I-A	0,1054 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0064 g	5,3300 g	1 h	30ºC
II-A	0,1012 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,1591 g	5,9105 g	1 h	30ºC
I-B	0,1053 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0172 g	5,6662 g	1 h	30ºC
II-B	0,1004 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0019 g	5,0059 g	1 h	30ºC

Como a reação se mostrou repetitiva e reprodutível, ela foi realizada pela terceira vez e os produtos intermediários foram recolhidos para caracterização. Nesta dissertação, eles foram identificados como produtos intermediários o

polieletrólito sulfonado, o polieletrólito neutralizado e o polieletrólito precipitado. O polieletrólito precipitado é o poliestireno sulfonado, material alvo do nosso estudo. A primeira caracterização foi o infravermelho, cujo espectro está representado a seguir.

Figura 14: Espectro de infravermelho dos produtos intermediários da reação de sulfonação



As bandas típicas da vibração de estiramento C-H do anel aromático podem ser identificadas em 3025cm^{-1} e a banda em 2840 cm^{-1} característica do estiramento simétrico de CH_2 também é observada, assim como a deformação assimétrica destes grupos em 1450cm^{-1}. Outra banda a destacar inclui a vibração do esqueleto aromático em 1600cm^{-1}. As bandas entre 906 cm^{-1} e 750cm^{-1} foram associadas à vibração de deformação do C-H do anel aromático (FERREIRA, 2016).

Os espectros também exibem bandas características indicando a presença de grupos sulfônicos na região de 1200 a 1150cm^{-1}, atribuídas ao alongamento simétrico do grupo SO_2 e entre 1460 a 1330cm^{-1}, ao alongamento simétrico do grupo SO_2. Essas bandas evidenciam a presença de grupos $–SO_3H$ ligados ao anel aromático na amostra. Outra evidência da substituição no anel é a presença da banda na região de 800cm^{-1} característica do anel benzênico 1,4-

dissubstituído, ou seja, a sulfonação ocorreu na posição *para* dos anéis benzênicos (Assunção et al, 2005).

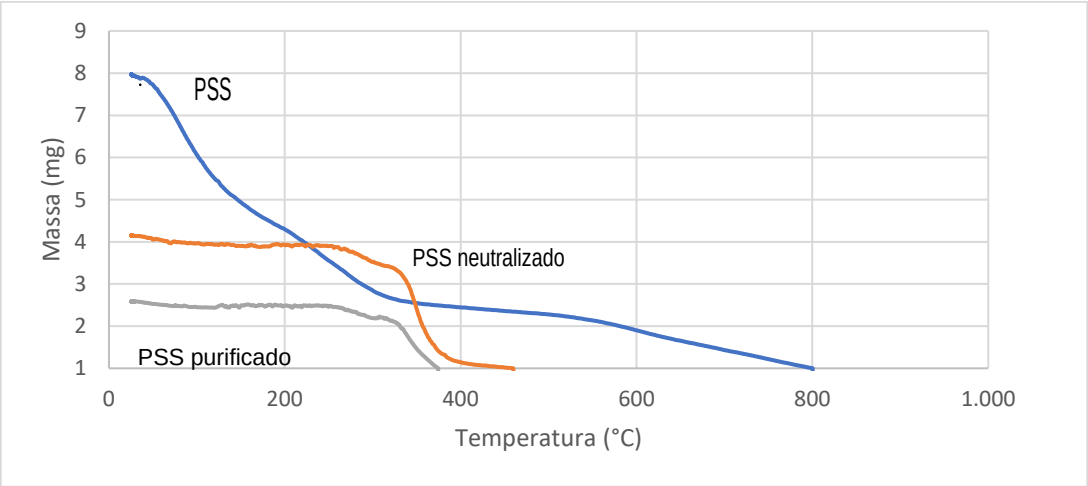
Outra região importante no espectro do polímero sulfonado está entre 3500 e 2900 cm^{-1}. Nesta região, uma banda intensa relacionada a absorção de água pelo grupo sulfônico pode ser observada (Assunção et al, 2005). À medida que o polímero passa pelos processos de neutralização e purificação, a quantidade de água adsorvida pela molécula diminui. De acordo com a informação fornecida pela técnica responsável pela operação do equipamento de análise FTIR, em 1657,9cm^{-1} aparece um pico que possui formato diferente dos demais e algumas vezes aparece invertido. Esse pico é um erro do equipamento.

A segunda caracterização realizada foi a de termogravimetria. As análises térmicas compreendem um conjunto de técnicas que medem a variação em uma propriedade física de uma amostra submetida a uma programação controlada de temperatura. Dentre essas técnicas, a TG é a mais utilizada. Através dela, a variação da massa é avaliada enquanto a amostra é aquecida.

A perda de massa pode ser relacionada com muitos fenômenos, tais como desidratação, sublimação, decomposição, entre outros, que podem servir para diferentes aplicações: estudo de decomposição térmica de minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos; estudos sobre corrosão de metais em atmosfera controlada, em faixas amplas de temperatura e estudos sobre a velocidade de evaporação de líquidos e sublimação de sólidos (Pereira et al, 2009).

A seguir, será analisado o termograma (Figura 15, p. 35) do polieletrólito sulfonado (curva em alaranjado), o polieletrólito purificado (curva em cinza) e o polieletrólito precipitado (curva em azul), que se trata do poliestireno sulfonado e comparar as diferenças das curvas.

Figura 15: Estudo termogravimétrico dos produtos intermediários da reação de sulfonação



A curva em azul trata da degradação do elètrólito sulfonado. É possível observar que a diminuição da massa ocorre gradativamente a partir dos 50ºC. Isso acontece devido à perda de umidade da molécula. A partir dos 100°C essa perda se dá por desidratação e vai até aproximadamente 180ºC, onde o material perde águas de ligação. A partir dos 300ºC, é provável que a massa perdida se deva principalmente à degradação térmica do poliestireno. Em seu trabalho, Jesus et al (2019) mostraram que esse polímero mantém sua massa estável quando aquecido até 300°C. Só a partir de então ele se degrada. Também espera-se ter havido a pirólise do bissulfato de sódio ($NaHSO_4$). Este processo ocorre em duas etapas: desidratação, à 315ºC e cracking, à 460ºC, e estão representadas a seguir (Kots, 2015):

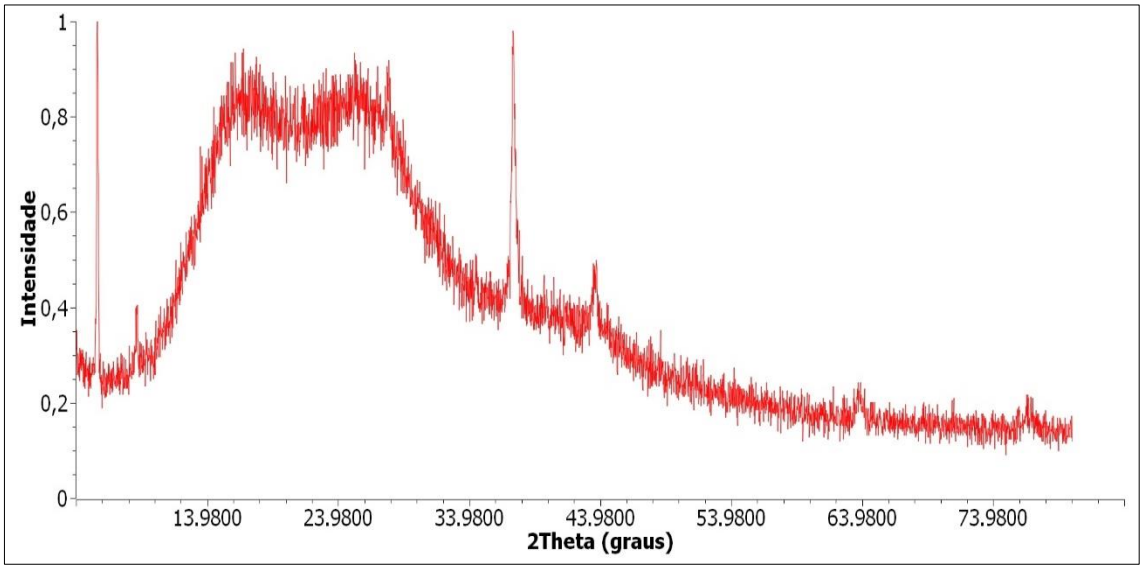
Eq. 1: $2\ NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O$

Eq. 2: $Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3$

Já a curva em cinza (polieletrólito purificado) e a curva em alaranjado (polieletrólito precipitado) apresentam um comportamento semelhante entre si: a massa se mantém constante até 300ºC, ou seja, essas moléculas não apresentam águas de hidratação, reforçando o que também foi visto na análise de infravermelho, e a perda de massa se dá pela degradação do poliestireno e possível pirólise do bissulfato de sódio ($NaHSO_4$).

Continuando nessa etapa inicial de caracterização, analisou-se o nível de cristalinidade do poliestireno sulfonado e do poliestireno sulfonado purificado através da Difração de Raios-X. O difratograma a seguir apresenta o resultado da análise do poliestireno sulfonado e é muito coerente com o observado visualmente durante a sua produção. O produto é um material com características predominantemente amorfa.

Figura 16: DRX do polieletrólito



Porém, após a neutralização e purificação, ocorre o inverso: o PSS apresenta características predominantemente cristalinas como mostra o difratograma (Figura 17, p.36). É possível obter o grau de cristalinidade do polímero de acordo com a equação a seguir (Oliveira et al, 2015):

$$\%\ Cristalinidade = \frac{Ac}{Ac + Aa}\ x\ 100\%$$

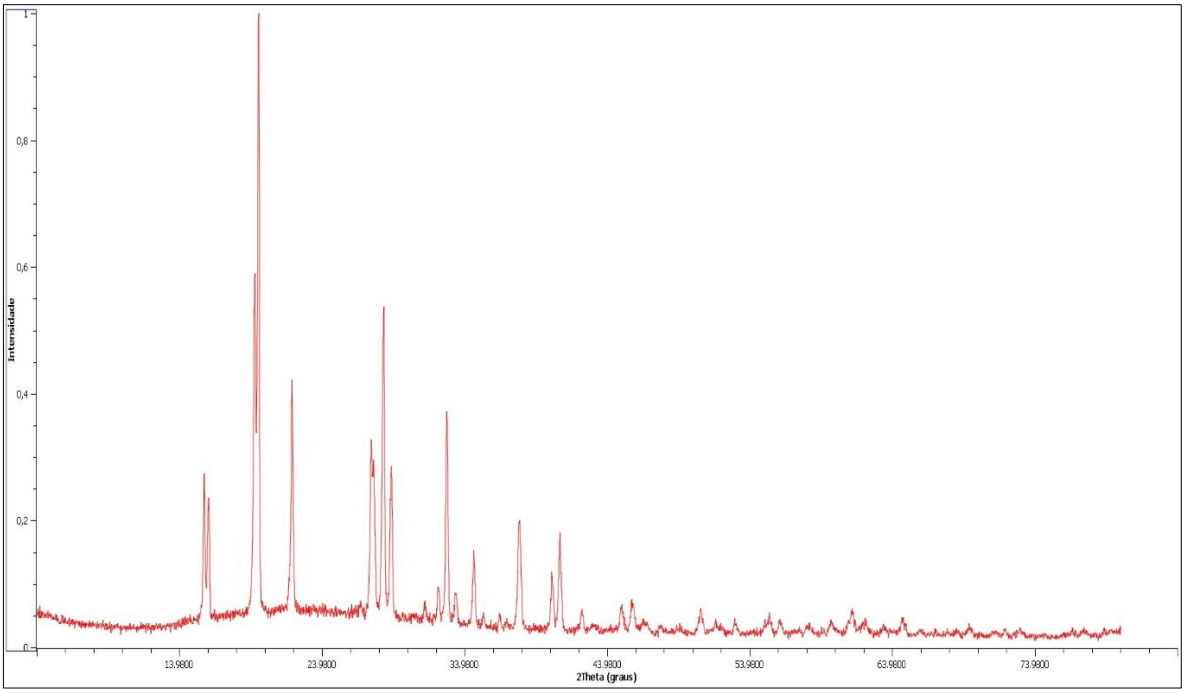
onde a região Aa representa a área referente a parte amorfa do polímero e Ac a soma das áreas referentes a parte cristalina do polímero.

Calculou-se esse valor através da integração da área abaixo da curva do gráfico com o auxílio do software SciDavis®, encontrando o seguinte valor:

$$\%\ Cristalinidade = \frac{778}{778 + 175}\ x\ 100\% = 81{,}64\%$$

Assim o produto após a neutralização se tornou cristalino com um grau de cristalinidade de aproximadamente 81,6%.

Figura 17: Difração de Raios-X do PSS



Para finalizar essa etapa do trabalho, utilizou-se a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X. O princípio de funcionamento do EDS se baseia na detecção de raios-X emitidos pela amostra durante as transições eletrônicas. Com o início do bombardeamento de um feixe de elétrons feito pelo equipamento, os elétrons presentes nas camadas mais internas dos átomos, que se encontram na superfície da amostra são ejetados, fazendo com que uma lacuna seja formada. Ocorre, assim, uma transição eletrônica, em que essa lacuna é preenchida por elétrons das camadas mais externas, promovendo a emissão da energia de raios-X, equilibrando a diferença de energia entre os dois estados que o elétron percorreu (Vieira et al, 2021).

A energia de raios-X emitida, será lida e classificada pelo equipamento de acordo com a voltagem apresentada, visto que cada elétron de cada elemento químico terá a energia de emissão bem definida. Assim que a voltagem emitida

é lida pelo detector, um espectro de contagens de raios-X (cps/eV) vs energia (keV) é gerado. O eixo de contagens é referente às unidades de fótons que atingem o detector por unidade de área (Vieira et al, 2021). A tabela com os resultados da análise via EDS do PSS encontra-se a seguir (Tabela 4, p. 38):

Tabela 05: Resultados da análise em termos dos óxidos consituintes do PSS por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Analito	Resultados	Intensidade (cps/eV)
SO_3	95.729 %	87.7684
P_2O_5	4.065 %	2.2639

Esse resultado, assim como os resultados das demais caracterizações, indica a existência do elemento enxofre na amostra analisada. A existência deste elemento é um indício que houve a sulfonação do grupo fenil existente no PS. Vale ressaltar que esta técnica não identifica o grupamento químico na qual o elemento está inserido, mas sim o seu teor elementar na amostra.

5.2 Influência do tempo sobre a reação de sulfonação do poliestireno expandido

Uma vez que as condições experimentais estavam bem estabelecidas, partiu-se para segunda etapa do trabalho, onde estudou-se a influência do tempo na reação de sulfonação do poliestireno expandido. Os testes foram realizados fixando-se o parâmetro temperatura e variando o tempo, de acordo com a tabela a seguir:

Tabela 06: Parâmetros experimentais para análise da variação do tempo

Amostras	$m_{catalisador}$	$v_{ácido}$	$v_{álcool}$	$v_{amônia}$	$m_{inicial}$	m_{final}	Tempo	Temperatura
1	0,1046 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0103 g	3,7955 g	4 h	30ºC
2	0,1024 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0175 g	3,6662 g	4 h	30ºC
3	0,1095 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0020 g	5,4478 g	3 h	30ºC
4	0,1084 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0042 g	5,2254 g	3 h	30ºC
5	0,1081 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0032 g	8,5394 g	2 h	30°C
6	0,1083 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0081 g	8,5082 g	2 h	30°C
7	0,1026 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0045 g	5,1627 g	1 h	30°C
8	0,1056 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0082 g	5,5693 g	1 h	30°C

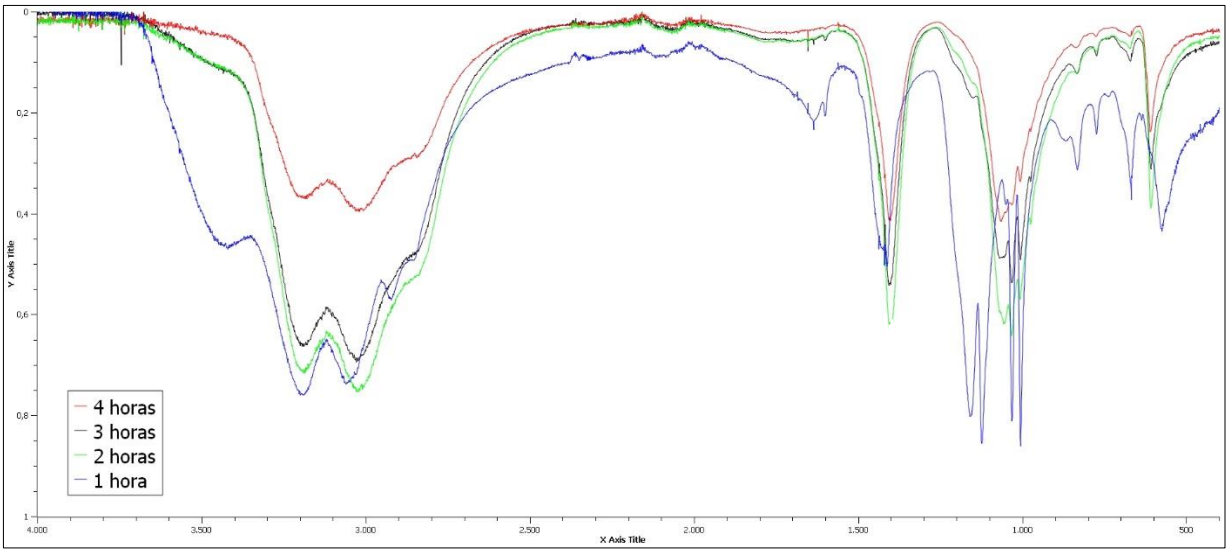
Observou-se que para 1 e 2 horas, quanto maior o tempo reacional, maior a massa do produto sulfonado. Porém, as amostras sulfonadas a 3 e 4 horas, as massas diminuem com o aumento do tempo. Isso pode ser explicado pela dessulfonação oxidativa do poliestireno, já citada no item 3.4.2 deste trabalho. Visualmente os produtos também apresentaram características bem distintas, como mostrado na figura 18.

Figura 18: Poliestirenos sulfonados nos tempos de 1,2,3 e 4 horas



As caracterizações realizadas para essas amostras (1, 2, 3 e 4 horas) foram FTIR e TG. Os espectros de infravermelho estão na figura 19 (p. 40).

Figura 19: Espectro de infravermelho do PSS com 1,2,3 e 4 horas

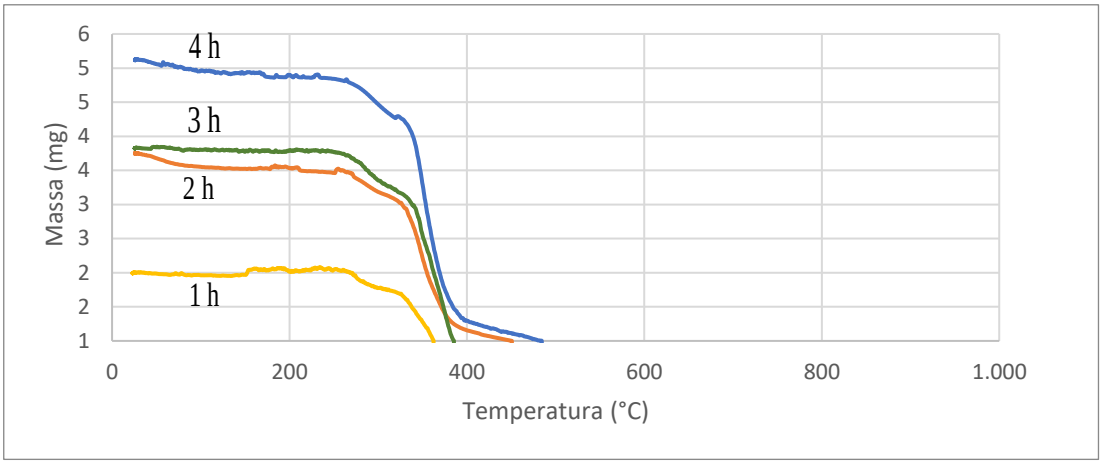


Foi observado que bandas características indicando a presença de grupos sulfônicos na região de 1200 a 1150 cm^{-1}, atribuídas ao alongamento simétrico do grupo SO_2, só aparecem no produto formado com 1 hora de reação. Na faixa entre 1460 a 1330 cm^{-1}, referente ao alongamento simétrico do grupo SO_2, também houve diminuição da intensidade da banda com o aumento do tempo, reforçando a teoria da dessulfonação oxidativa do poliestireno.

Outra região que sofreu variação significativa com o aumento do tempo está entre 3500 e 2900 cm^{-1}. Essa banda está relacionada a absorção de água pelo grupo sulfônico (Assunção et al, 2005) e houve uma diminuição bem expressiva em sua intensidade.

Já no TG, as amostras tiveram comportamento semelhante, onde a massa só começou a diminuir a partir dos 300ºC, devido principalmente à degradação térmica do poliestireno.

Figura 20: Estudo termogravimétrico dos produtos da reação de 1,2,3 e 4 horas



Analisando os resultados das caracterizações realizadas nesta etapa, escolheu-se os produtos sulfonados obtidos para os tempos de 1 e 2 horas de reação, visto que para tempos maiores de reação, o produto estava mais sulfonado e, por isso, esperava-se que estivesse mais solúvel.

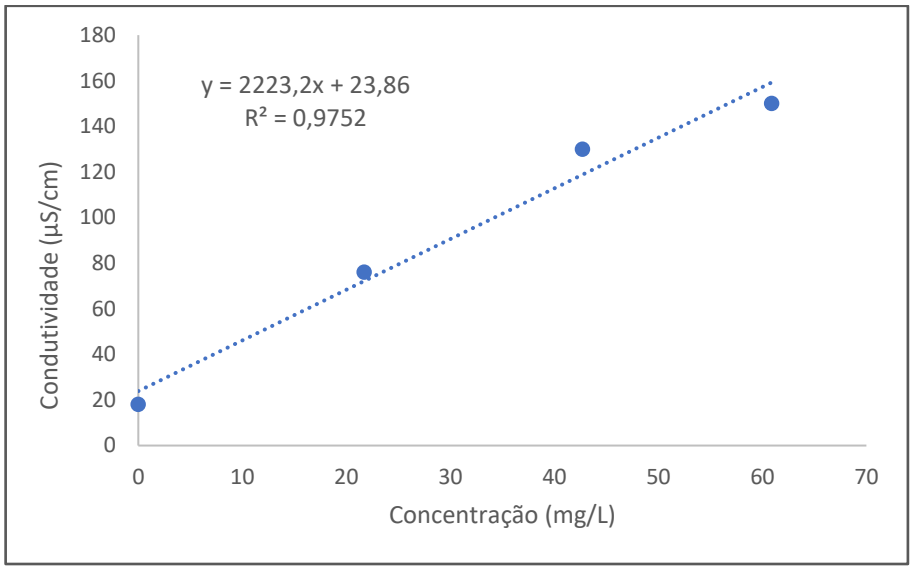
5.3 Estudo da capacidade de troca iônica das resinas

Com os dados da condutividade obtidos da leitura das soluções padrão, foi possível construir uma curva de calibração. Esses dados e a curva encontram-se a seguir:

Tabela 07: Construção da curva de calibração

Massas (mg)	Concentração aproximada (g/L)	Condutividade (µS/cm)
0,00	0,0	18
21,40	20	76
42,71	40	130
61,09	60	150

Gráfico 01: Concentração *versus* Condutividade



Em seguida, construiu-se os sistemas de filtração utilizado as seguintes massas de solução 30 g/L e resinas de 1 h e 2 h (ver Figura 13, p. 31):

Tabela 08: Massa dos componentes do sistema de filtração

Sistema	Massa da resina (g)	Massa da solução 30 g/L (g)
1 h/1:5	5,0112	20,2441
1 h/1:4	5,5408	15,7209
2 h/1:5	5,7408	20,0241
2 h/1:4	5,0236	15,3309

A solução de 30 g/L passava pelo sistema, era recolhida e passada novamente. Esse processo foi repetifo 4 vezes, para se observar a redução da condutividade e a capacidade de saturação das resinas. Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas a seguir:

Tabela 09: Condutividade (µS/cm) da solução passante

Sistema	Condutividade inicial	Primeira passada	Segunda passada	Terceira passada	Quarta passada
1 h/1:5	86	81,40	80,80	80,70	79,70
1 h/1:4	85	79,90	79,40	79,20	79,10
2 h/1:5	85	79,90	78,70	341,3	1248
2 h/1:4	86	78,80	78,30	357,1	1163

Em todos os sistemas, ocorre uma pequena redução da condutividade após a primeira passagem da solução pela resina. Para os sistemas com a resina obtida da reação de uma hora, ocorre uma saturação rápida dos sítios, de forma que a condutividade se torna praticamente estável após a segunda passagem. Isso é coerente visto que, para um tempo de reação menor, espera-se que o grau de sulfonação do polímero seja menor.

Para os sistemas com a resina obtida da reação de duas horas, após a primeira passagem, a condutividade diminuiu. Na segunda passagem, ela se manteve estável e da terceira em diante, aumentou. Pode-se inferir, então, que seu maior grau de sulfonação influenciou pouco em sua capacidade de troca iônica, mas aumentou sua solubilidade em água, assim como observado por Shen et al (2004) e Gomes et al (2014). Logo, sua solubilização foi responsável pelo aumento da condutividade, o que também era previsível.

6. CONCLUSÕES

Foi possível estudar a reação de sulfonação heterogênea para o poliestireno expandido (isopor) reciclado e purificar os produtos obtidos, empregando técnicas de precipitação, obtendo EPS com diferentes graus de sulfonação. Também foi possível caracterizar os produtos obtidos empregando técnicas de Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Análise termogravimétrica (TG), Difração de raios-x (DRX) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

Além disso, foi possível estudar a influência do tempo na reação de sulfonação do poliestireno, sendo que para tempos maiores (3 e 4 horas de reação), o grau de sulfonação foi maior, o que elevou também a solubilidade do produto. Para esta aplicação, não é favorável que a solubilidade seja alta, então o estudo da capacidade de troca iônica foi realizado apenas para os produtos de 1 e 2 horas de reação.

Por fim, avaliou-se também a capacidade de troca iônica das resinas. Os materiais obtidos a partir de 2 horas de reação, ao final do processo de filtração, começaram a se solubilizar. Já os materiais de 1 hora de reação não se solubilizaram, mas saturaram após a segunda percolação de solução salina, indicando que o grau de sulfonação foi menor.

Infelizmente o desempenho do material ficou abaixo do esperado, não sendo possível obter um produto que fosse viável operacionalmente para escalonamento. A grande quantidade de resíduos que o processo gera, a rápida saturação do material e a dificuldade de controle do grau de sulfonação foram os principais responsáveis por este desfecho. Como sugestão para trabalhos futuros, poderíamos deixar aqui métodos de reticulação para esse material, de maneira a dimunuir sua solubilidade ao ser percolado pela solução salina e, até mesmo, encontrar outras aplicações para esse material, junto à semicondutores e células de combustível.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química. 2017. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>. Acesso em 22 jan. 21.

ABRAPEX: Associação Brasileira do Poliestireno Expandido. 2016. Disponível em: <http://www.abrapex.com.br>. Acesso em 22 jan. 21.

ABRÃO, A. Operações de Troca Iônica. 2014. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN - CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/slr/cel/0399>. Acesso em 20 maio 2021.

ANDRADE, B. T. N. C.; Bezerra, A. C. da S.; Calado, C. R.. Adding value to polystyrene waste by chemically transforming it into sulfonated polystyrene. **Revista Matéria**, v.24, n.3, 2019.

Assunção, R. M. N.; Royer, B.; Oliveira, J. S.; Filho, R. G.; Motta, L. A. C. Synthesis, characterization and application of the sodium poly(styrenesulfonate) produced from waste polystyrene cups as an admixture in concrete. **Journal of Applied Polymer Science**, v.96, p.1534-1538, 2005.

AVERSA, T.M.; QUEIRÓS, Y. G. C.; LUCAS, E.F. Síntese e Sulfonação de Resinas Poliméricas Macroporosas e Avaliação na Remoção de Petróleo e de Anilina em Água. **Polímeros**, vol. 24, n. 1, p. 45-51, 2014.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros.** Editora Artliber Ltda, São Paulo, 2002.

CAVALCANTI, B.F.; AGOSTINHO, L.C.L.; NASCIMENTO, L. Determination of Alkalinity and dissociation constants of high salinity waters: use of F5BC titration function. **Eclética Química**, São Paulo, 35 - 2: 79 - 87, 2010.

COELHO, T. **Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo e recicla apenas 1%.** G1: São Paulo. 2019. Disponível em: < https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/03/04/brasil-e-o-4o-maior-produtor-de-lixo-plastico-do-mundo-e-recicla-apenas-1.ghtml>. Acesso em 20 maio 2021.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **CONAMA nº 357/2005:** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <

http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>. Acesso em 01 out. 2021.

EPS Brasil. 2020. Disponível em: < http://www.epsbrasil.eco.br/mercado.html>. Acesso em 22 jan. 21.

Federação das Indústrias do Estado do Paraná (FIEP). **Política Nacional de Resíduos Sólidos: Guia Técnico de Conceitos para o Setor Produtivo.** 2014. Disponível em: <http://www.fiepr.org.br/logisticareversa/uploadAddress/LR.Guia_Tecnico_Setor_Produtivo[59891].pdf>. Acesso em 10 maio 2021.

FERREIRA, C. F. **Obtenção de superfície super-hidrofóbica a partir de nanocompósitos de PS e EPS com nanopartícupas de ZnO modificado.** 2016, 85f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - Cefet-MG, Belo Horizonte.

FONSECA, A. L. **Uso da tecnologia de troca iônica no tratamento de águas contaminadas com Nitrato do Aqüífero Dunas-Barreiras, Natal/RN – Brasil.** Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, 129 f. 2008.

FRANCHETTI, S. M. M. e MARCONATO, J. C. A importância das propriedades físicas dos polímeros na reciclagem. **Química Nova**, v. 18, 2003.

GIANNINI, A. **Oceanos de plástico: as consequências da explosão do consumo do material.** Disponível em: https://veja.abril.com.br/agenda-verde/oceanos-de-plastico-as-consequencias-da-explosao-do-consumo-do material/. Acesso em 01 de outubro 2022.

Gomes, A. C. O.; Uiedal, B.; Tamashiro, A. A.; Filho, A. C. R.; Pessan, L. A.; Paranhos, C. M. Membranas híbridas com potencial uso em células a combustível - parte 1: nanocompósitos de poli(eterimida) sulfonada. **Polímeros**, vol. 24, n. 4, p. 464-473, 2014.

HANSEN, A.P. **Análise do efeito em termos de desempenho ambiental da substituição de eteno de origem fóssil por equivalente renovável na produção de poliestireno.** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, São Paulo. 227 f. 2013.

Jesus, L. C. C.; Luz, S. M.; Leão, R.M.; Zattera, A.J; Amico, S.C. Comportamento térmico de compósitos de poliestireno reciclado reforçado com celulose de bagaço de cana. **Revista Matéria**, v.24, n.3, 2019.

KARVAT, M. **Utilização de resinas de troca iônica para remoção de nitrato em águas para abastecimento público**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 15f f. 2017.

Khomein, P.; Ketelaars, W.; Lap T.; Liu, G. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, 16 p. 2021.

Kotz, J. C. **Química Geral e Reações Químicas.** Volume 1, 9ª edição, Cengage Learning, 2015.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. **Polymer Engineering and Science**, v.38, n.5, p.783-792, 1998.

KUCERA, F. **Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polystyrene.** 2001, 30f. Tese (PhD). Faculdade de Química – Brno University of Technology, Brno, República Tcheca.

LEITE, A. L.; KLOSS, J.; TRINDADE, E. M.; BARBOSA, R. V.; CESTARI, A. R.; FRAGOSO, E.; ZAWADZKI, S. F. Use of recycled polystyrene with polyurethane in polymer network compositions. **J Appl Polym Sci**, v. 104, p. 2714–2719, 2007.

MARTINS, C.R.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M.A. Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.14, n.5, p.797-802, 2003.

MELO, M. J. M; SILVA, D.D. Uso da tecnologia de troca iônica no tratamento de águas de abastecimento do município de Cuité-PB. **Educação Ciência e Saúde,** v.2, n.2, Julho a Dez. de 2015.

MEYER, M; SCHRICKEL, J. **Sulfonated polymers: simple chemistry for high-tech materials and applications.** Speciality chemicals magazine. 2013.

Montenegro, R.S.P.; Serfaty, M.E. **Aspectos Gerais do Poliestireno.** 2002. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2350>. Acesso em: 22 jan. 2021.

NOGUCHI, T., MIYASHITA, M., INAGAKI, Y., WATANABE, H. A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 1. A New Recycling Technique. **Packaging Technology and Science**, Vol. 11, p. 19-27, 1998.

NOGUCHI, T., INAGAKI, Y., MIYASHITA, M., WATANABE, H., A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 2. Development of a Prototype Production System. **Packaging Technology and Science**, Vol. 11, p. 29-37, 1998.

OLIVEIRA, A. C. F.; FERRETO, H. F. R.; PARRA, D. F.; LUGAO, A. B. Estudo comparativo de dois métodos de análise de cristalinidade, raios-X e DSC usando o polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) injetado, irradiados por radiação gama. In: **Congresso Brasileiro de Polimeros**, 13., 18-22 de outubro, 2015, Natal, RN. Anais... 2015. Disponível em: http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/25186. Acesso em: 08 jan. 2023.

OMENA, T.H. **Argamassa modificada com poliestireno sulfonado a partir de copos plásticos descartados.** 2012. 74f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Pereira, J. G.; Okumura, F.; Ramos, L.A.; Cavalheiro, E. T. G.; Nóbrega, J.A. Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Química Nova**, Vol. 32, No. 6, 1661-1666, 2009.

Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), **Lei n° 12.305.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em 10 maio 2021.

RODRIGUES, L. **Tratamento da água ajuda a evitar diversas doenças.** Disponível em: <https://www.medicina.ufmg.br/tratamento-da-agua-ajuda-a-evitar-diversas-doencas/>. Acesso em 01 de outubro de 2022.

SARKIS, C. D. **Reciclagem de poliestireno expandido (EPS) para o uso na fabricação de perfilados de poliestireno (PS).** 2009. 78 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

SAUSEN, M. G. **Remoção de ciprofloxacino em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica.** Dissertação (Mestrado) – Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 137 f. 2017.

Shen, L-K.; Xu, Z-K.; Yang, Q.; Sun, H. L.; Wang, S-Y. & Xu, Y-Y. - J. Appl. Polym. Sci., 92, p.1709 (2004). http://dx.doi.org/10.1002/app.20128

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. Química Orgânica, Vol. I. 10. Ed. Rio de Janeiro: LCT, 2012. 648p.

VIEIRA, M. E. M.; SILVA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. C.; PERRONA, I. T.; STHEPANI, R. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, e262101018622, 2021.