



Estudo da influência do tempo na reação de sulfonação do poliestireno expandido reciclado

Study of the influence of time on the sulfonation reaction of recycled expanded polystyrene

¹ Livia Barcelos de Oliveira  

² Claudinei Rezende Calado  

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

² Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Resumo

Devido ao aumento do consumo de materiais poliméricos, vem se tornando cada vez mais necessário alternativas para a reciclagem seja estudada, à fim de diminuir o impacto ambiental. Também conhecidos como plásticos, tais materiais possuem aplicações em diversas áreas, desde a construção civil até embalagens de alimentos. O objetivo deste artigo foi estudar a sulfonação do poliestireno expandido reciclado, utilizando o ácido sulfúrico como agente sulfonante e verificar a influência do tempo nessa reação. Após as reações (1, 2, 3 e 4 horas), os produtos obtidos foram caracterizados com Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Termogravimetria (TG). Observou-se que, para 1 e 2 horas, quanto maior o tempo reacional, maior a massa. Porém, para 3 e 4 horas, as massas diminuíram com o aumento do tempo. Houve também modificações nas bandas características de infravermelho, mas, no TG, o comportamento de degradação do material foi semelhante. Ao final, foi possível obter o poliestireno sulfonado, bem como observar as condições ideais para que a sulfonação ocorra.

Palavras-chave:

Reciclagem, Polímeros, Plástico, Poliestireno sulfonado

Abstract

Due to the increase in consumption of polymeric materials, alternatives for recycling are becoming increasingly necessary to be studied in order to reduce the environmental impact. Also known as plastics, these materials have applications in various areas, from construction to food packaging. The objective of this article was to study the sulfonation of recycled expanded polystyrene, using sulfuric acid as a sulfonating agent and to verify the influence of time on this reaction. After the reactions (1, 2, 3 and 4 hours), the products obtained were characterized with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetry (TG). It was observed that, for 1 and 2 hours, the longer the reaction time, the greater the mass. However, for 3 and 4 hours, the masses decreased with increasing time. There were also changes in the characteristic infrared bands, but, in TG, the degradation behavior of the material was similar. In the end, it was possible to obtain sulfonated polystyrene, as well as observe the ideal conditions for sulfonation to occur.

Keywords:

Recycling, Polymers, Plastic, Sulfonated polystyrene

1 INTRODUÇÃO

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 esse 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 a resina reciclada. Um dos tipos comerciais do poliestireno é o poliestireno expandido (EPS), conhecido popularmente como Isopor®, obtido injetando-se pentano na reação de polimerização do PS. No processo de produção, essa etapa consiste em uma transformação física e, por isso, não interfere nas propriedades químicas do PS (Andrade et al., 2019).

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).

A sulfonação de polímeros aromáticos são substituições eletrofílicas nas quais os átomos de oxigênio do grupo $-SO_3H$, mais eletronegativos, atraem a densidade eletrônica dos átomos de enxofre, atuando como centro eletrofílico. Esse centro eletrofílico pode reagir com os elétrons π deslocalizados do anel aromático, na posição de maior densidade eletrônica. Produtos sulfonados apresentam características físicas e químicas diferentes do material não sulfonado, como, por exemplo, uma melhor condutividade iônica, maior hidrofiliabilidade, maior acidez e melhor solubilidade em sistemas aquosos ou de alta polaridade (Kots, 2015).

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 (Kots, 2015).

Os polímeros podem ser sulfonados, empregando-se 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. 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 amidossulfônico (NH_2SO_3) e derivados halogenados de ácido sulfúrico que formam o primeiro grupo de agentes e são eletrofílicos. O segundo grupo contém reagentes nucleofílicos (como sulfitos, hidrogenossulfitos 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. (Meyer e Schrickel, 2013).

O objetivo deste artigo é estudar a sulfonação do poliestireno expandido reciclado, utilizando o ácido sulfúrico como agente sulfonante e verificar a influência do tempo nessa reação.

2 METODOLOGIAS

2.1 Materiais e equipamentos

- Poliestireno expandido reciclado;
- Ácido Sulfúrico PA ACS Moderna (pureza de 98%);
- Sulfato de Prata PA ACS Vetec (pureza maior que 99%);
- Hidróxido de Amônio PA ACS Synth (pureza de 30%);
- Álcool Etílico PA ACS Moderna (pureza de 96%);
- Multiprocessador Arno Multichef 7 e 1;
- Béqueres de volumes variados;
- Proveta de 50,0 mL;
- Bastão de vidro;
- Espátula de inox;
- Balança analítica Shimadzu AUW220;
- Agitador magnético Ika C-Mag HS 7;
- Barra magnética 7x30 mm;
- Água destilada entre 0°C e 4°C;
- Centrífuga Kasvi K14-0815C;
- Estufa de secagem sem circulação de ar New Lab NL-80-27.

2.2 Métodos

Todo poliestireno expandido utilizado neste experimento foi proveniente de reciclagem. Antes das reações, foi higienizado com detergente neutro e água corrente, seco e triturado com o auxílio de um multiprocessador, aplicando pulsos na velocidade "Pulso", de maneira mais homogênea possível, no laboratório, de forma a obter quadrados de, aproximadamente, 0,5 cm de lado. Após esse processo, em um béquer de vidro, adicionava-se ao ácido sulfúrico, sulfato de prata (catalisador) e o EPS, nas quantidades mostradas na Tabela 01, sob agitação contínua em um agitador magnético a 30°C, na velocidade 03 por uma hora. Após esse tempo, um material borrachoso era precipitado, gotejando-se água gelada no sistema. Esse material foi neutralizado com hidróxido de amônio e, em seguida, purificado com álcool etílico. Por fim, era centrifugado e a parte sólida era levada à estufa por 48 h a 70°C. Após a secagem, foi submetido às caracterizações, conforme subitens 2.3.1 e 2.3.2. Todos os procedimentos experimentais foram repetidos por 2, 3 e 4 horas de reação.

2.3 Caracterizações

2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho das amostras de PSS foram obtidos em um Espectrômetro SHIMATZU, modelo Prestige-21 com auxílio de acessório ATR, nas seguintes condições experimentais:

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

2.3.2 Termogravimetria

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

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais obtidos encontram-se na tabela 01, a seguir.

Tabela 01: Resultados experimentais para análise da variação do tempo

Amostras	m _{catálisador}	vácido	válcool	vamônia	m _{inicial}	m _{final}	Tempo	Temperatura
1	0,1046 g				1,0103 g	3,7955 g	4 h	
2	0,1024 g				1,0175 g	3,6662 g	4 h	
3	0,1095 g				1,0020 g	5,4478 g	3 h	
4	0,1084 g				1,0042 g	5,2254 g	3 h	
5	0,1081 g	30 mL	30 mL	30 mL	1,0032 g	8,5394 g	2 h	30°C
6	0,1083 g				1,0081 g	8,5082 g	2 h	
7	0,1026 g				1,0045 g	5,1627 g	1 h	
8	0,1056 g				1,0082 g	5,5693 g	1 h	

Fonte: Autora via Microsoft Office Word 365®

Observou-se que, para 1 e 2 horas, quanto maior o tempo reacional, maior a massa. Porém, para 3 e 4 horas, as massas diminuem com o aumento do tempo. Isso pode ser explicado pela dessulfonação oxidativa do poliestireno. A sulfonação de compostos aromáticos pode ser muito complexa devido à sua reversibilidade. Então, o termo dessulfonação (ou hidrólise do grupo SO₃H) 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 (Meyer & Schrickel, 2013).

Como os grupos SO₃H são relativamente reativos, pode haver a formação de ligação cruzada entre as cadeias do produto sulfonado. Não há muita informação sobre o mecanismo dessa reação, entretanto, ela parece ser favorecida a altas temperaturas durante a reação de sulfonação. Essas ligações cruzadas formam compostos bastante estáveis, que só podem ser decompostos na presença de grupos hidróxidos (Andrade et al., 2019). Visualmente, os produtos também apresentaram características bem diferentes, como mostrado a seguir:

Figura 01: Poliestirenos sulfonados nos tempos de 1,2,3 e 4 horas

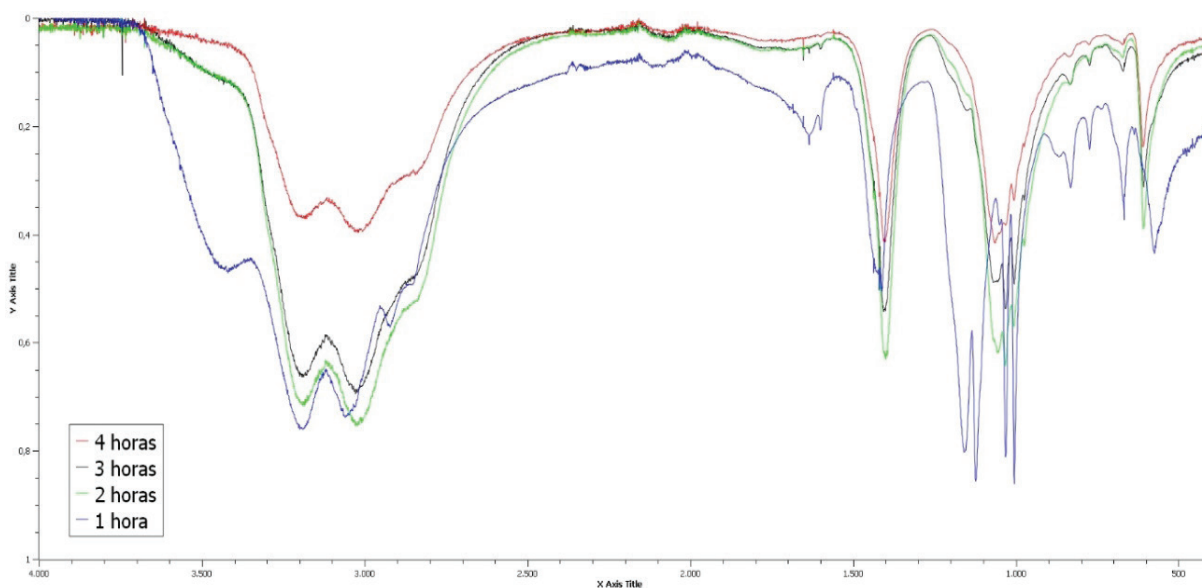


Fonte: Autora

3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho para os produtos de reação de 1, 2, 3 e 4 horas encontram-se a seguir.

Figura 02: Espectro de infravermelho do PSS com 1, 2, 3 e 4 horas



Fonte: Autora via SciDavis®

As bandas típicas da vibração de estiramento C-H do anel aromático podem ser identificadas em 3025 cm^{-1} e, a banda em 2840 cm^{-1} , característica do estiramento simétrico de CH_2 também é observada, assim como a deformação assimétrica desses grupos em 1450 cm^{-1} . Outra banda a destacar inclui a vibração do esqueleto aromático em 1600 cm^{-1} . As bandas entre 906 cm^{-1} e 750 cm^{-1} foram associadas à vibração de deformação do C-H do anel aromático (Andrade *et al.*, 2019).

Os espectros também exibem bandas características, indicando a presença de grupos sulfônicos na região de 1200 a 1150 cm^{-1} , atribuídas ao alongamento simétrico do grupo SO_2 e entre 1460 a 1330

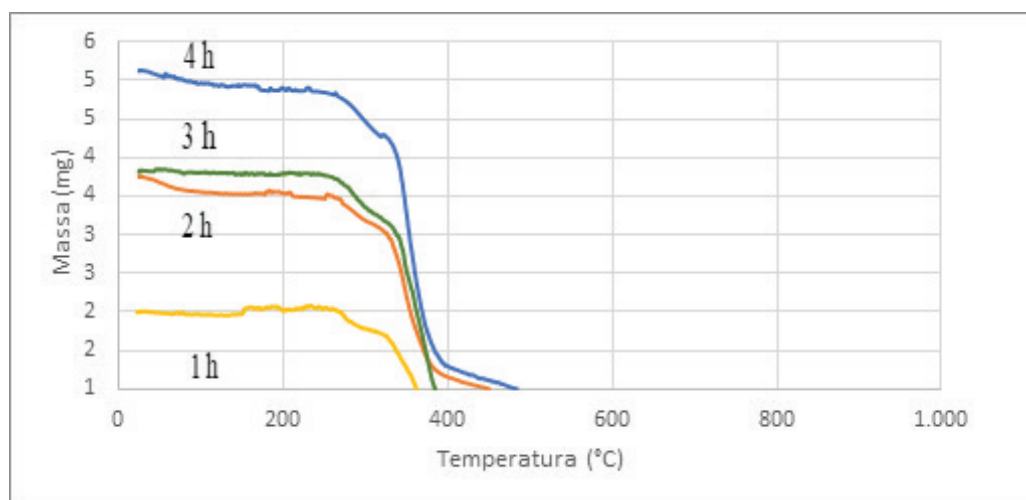
cm^{-1} , ao alongamento simétrico do grupo SO_2 . Essas bandas evidenciam a presença de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ ligados ao anel aromático na amostra. Outra evidência da substituição no anel é a presença da banda na região de 800 cm^{-1} , característica do anel benzênico 1,4-dissubstituído, ou seja, a sulfonação ocorreu na posição *para* dos anéis benzênicos. Outra região importante no espectro do polímero sulfonado está entre 3500 e 2900 cm^{-1} . Nessa região, uma banda intensa relacionada à absorção de água pelo grupo sulfônico pode ser observada (Chaudhary & Vijayakumar, 2020).

Pode-se observar 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} . Para tempos maiores de reação, houve uma diminuição bem expressiva em sua intensidade, indicando que os produtos obtidos em maior tempo de reação possuem menos moléculas de água em sua composição (Chaudhary & Vijayakumar, 2020).

3.2 Termogravimetria

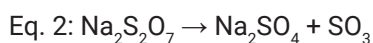
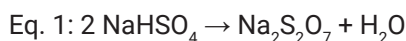
Os Termogramas para os produtos da reação de sulfonação de 1, 2, 3 e 4 horas encontram-se a seguir:

Figura 03: Estudo termogravimétrico dos produtos da reação de 1, 2, 3 e 4 horas



Fonte: Autora via Microsoft Office Excel 365®

A massa dos materiais sulfonados varia pouco, até 300°C . Já a partir dos 300°C , 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Esse processo ocorre em duas etapas: desidratação, a 315°C e cracking, a 460°C , representadas a seguir (Kots, 2015):



4 CONCLUSÃO

Esta pesquisa possibilitou realizar o estudo da sulfonação do poliestireno expandido com ácido sulfúrico concentrado, investigando-se também o impacto das condições experimentais sobre o produto final. As análises das amostras em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Termogravimetria contribuíram para determinar as propriedades físico-químicas em cada condição experimental. Através dos dados experimentais, foi possível observar que, quanto maior o tempo reacional, mais sulfonado será o material, sendo que para 1 e 2 horas, quanto maior o tempo reacional, maior a massa. Porém, para 3 e 4 horas, as massas diminuem com o aumento do tempo, pois começa a haver degradação do material sulfonado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, Rio de Janeiro, v. 24, 10 p., jan. 2019.

CHAUDHARY, A.K., VIJAYAKUMAR, R.P. **Studies on biological degradation of polystyrene by pure fungal cultures.** Environ Dev Sustain, Nagpur, 2020, v. 22, 13 p., jun. 2019.

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, Rio de Janeiro, v.24, 11 p., mar. 2019.

KOTZ, J. C. **Química Geral e Reações Químicas.** São Paulo: Cengage Learning, 2015.

JAIDEV, K., BISWAL, M., MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. **Sustainable Waste Management of Engineering Plastics Generated from E-Waste: A Critical Evaluation of Mechanical, Thermal and Morphological Properties.** J Polym Environ, Odisha, v. 29, 13 p., jan. 2021.

MEYER, M; SCHRICKEL, J. **Sulfonated polymers: simple chemistry for high-tech materials and applications in Encyclopedia of membranas.** Berlim: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.