

## **ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO POLIESTIRENO FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO ACRÍLICO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR METAIS PESADOS**

Sabrina Macedo de Siqueira<sup>1</sup>; Flávio Aparecido Rodrigues<sup>2</sup>; Jean-Jacques Bonvent<sup>3</sup>

1. Estudante do curso de Engenharia Química; e-mail: [sabrina.siqueira@outlook.com](mailto:sabrina.siqueira@outlook.com)
2. Professor orientador; e-mail: [flaviorodrigues@yahoo.com](mailto:flaviorodrigues@yahoo.com)
3. Professor na Universidade Federal do ABC; e-mail: [jean.bonvent@ufabc.edu.br](mailto:jean.bonvent@ufabc.edu.br)

Área de Conhecimento: **Polímeros**

**Palavras-chave:** Metais pesados, adsorção, funcionalização, poliestireno, ácido acrílico.

### **INTRODUÇÃO**

É usual o recobrimento de peças metálicas e plásticas com metais como cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, visando a melhorar suas propriedades de resistência mecânica e à corrosão, condutividade, e até mesmo aspecto. (fiorotto, 2014) e uma vez que entre as principais causas da concentração excessiva de metais em sistemas aquáticos estão as atividades de indústrias de tratamento de superfícies, usualmente ditas indústrias galvânicas, deve-se remediá-las, para garantir a saúde humana e a vida aquática. Para tanto, propõe-se a potencialização da remoção dos íons metálicos dos afluentes gerados por indústrias de tratamentos de superfícies, cujos processos mais comuns são niquelação, cromação, anodização, zincagem e cobreação. Entre os métodos de alta eficiência de remoção de impurezas da água está a adsorção, na qual os solutos que se deseja remover, adsorbatos, são transferidos para a superfície de um sólido, adsorvente. Visto que a adsorção acontece na superfície do adsorvente, este deverá ter a maior área superficial possível, a fim de maximizar a eficiência do processo. (HOWE, 2016). Resinas poliméricas ativadas possuem ótimas propriedades adsorventes e seu desempenho depende da matéria prima utilizada e das condições de ativação. (MATOS, 2015). Por resinas ativadas entendem-se aquelas que passaram por algum processo de modificação de sua superfície de forma que essa apresente grupos químicos reativos como hidroxilas (-OH), aminas (-NH<sub>2</sub>) e ácidos carboxílicos (-COOH) (TIAN et al., 2011). A funcionalização de polímeros pode ser realizada ao mesmo tempo em que ele é polimerizado. Para tanto, polimerizam-se em emulsão aquosa dois monômeros ao mesmo tempo, devendo um deles ser hidrofóbico e outro hidrofílico, tal como é apresentado por Peixoto (2013).

### **OBJETIVOS**

Os objetivos deste projeto são a síntese de poliestireno por emulsão, funcionalização através de ácido acrílico e posterior avaliação deste material como adsorvente de metais pesados.

## METODOLOGIA

Realizou-se a polimerização em emulsão a 60°C, por 40 min, do monômero estireno (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), com o iniciador persulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS), hidroquinona (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) como inibidor da polimerização e água destilada (H<sub>2</sub>O), com base na metodologia descrita por Montezuma (2011). Selecionou-se as melhores receitas de poliestireno e com base nelas criou-se um plano experimental para a copolimerização em emulsão do poliestireno com ácido acrílico. Em seguida, avaliou-se as influências do AA sobre o tamanho final das partículas do látex. As polimerizações foram realizadas primeiramente em erlenmeyer vedado com alumínio em Banho Dubnoff da Tecnal, modelo TE-053, com ajuste de temperatura em 60° C, confirmada por termômetro, e agitação máxima. Após algumas dificuldades em obter látexes estáveis, substituiu-se o banho por agitadores magnéticos com controle de temperatura da Fisatom, modelo 752A em agitação máxima. Os erlenmeyers foram vedados da mesma forma, colocados dentro de um béquer maior contendo água, o qual foi colocado sobre o agitador. Acompanhou-se a temperatura do sistema através de um termômetro em contato com a água do béquer. As melhores amostras de poliestireno foram selecionadas para determinação do tamanho de partículas por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS – Dynamic Light Scattering) com um ângulo fixo de 90°, permitindo a determinação do raio hidrodinâmico, equipamento ALV/CGS-3, com laser de HeNe polarizado (22mW) comprimento de onda  $\lambda = 633$  nm, correlator digital ALV 7004 e par de detectores APD operando em modo pseudo-correlação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

- **Síntese de copolímero de estireno e ácido acrílico**

As formulações de poliestireno e copolímero de estireno e ácido acrílico mais relevantes são apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1 – Receitas de homopolímero de estireno e copolímero de estireno e ácido acrílico, e respectivos tamanhos de partícula**

<i>Nome</i>	<i>Equipamento</i>	<i>Monômero (% massa)</i>	<i>Água (% massa)</i>	<i>Iniciador (% massa)</i>	<i>Emulsificante SDS (% massa)</i>	<i>AA (% massa)</i>	<i>Estabilizante (monofásico)</i>	<i>Raio (nm)</i>	<i>PDI</i>
2C	banho	21,14	77,78	0,38	0,71	0,00	Sim	-	-
3	banho	21,17	77,87	0,42	0,54	0,00	Não	-	-
4	agitador mag.	21,13	77,75	0,42	0,71	0,00	Sim	29,99	0,0731
5B	agitador mag.	21,14	77,79	0,42	0,65	0,00	Sim	49,08	0,2440
7D	agitador mag.	21,14	77,79	0,42	0,65	0,00	Sim	31,46	0,0516
7E	agitador mag.	21,15	77,82	0,38	0,65	0,00	Sim	28,89	0,0686
7F	agitador mag.	21,13	77,75	0,46	0,65	0,00	Sim	29,34	0,0666
11A	agitador mag.	21,14	77,79	0,42	0,65	0,00	Sim	-	-
11B	agitador mag.	21,15	77,82	0,38	0,65	0,00	Sim	-	-
11D	agitador mag.	21,13	77,75	0,46	0,65	0,00	Sim	-	-
13A	agitador mag.	<b>20,37</b>	74,93	0,40	0,52	3,78	Sim	18,18	0,2380
13B	agitador mag.	20,35	74,88	0,36	0,63	3,77	Sim	19,20	0,2810
13C	agitador mag.	20,34	74,85	0,40	0,63	3,77	Sim	18,46	0,3210
13E	agitador mag.	19,99	73,54	0,39	0,51	5,56	Sim	19,21	0,3740
13G	agitador mag.	19,97	73,47	0,39	0,62	5,55	Sim	18,65	0,2620
14A	agitador mag.	20,36	74,92	0,36	0,58	3,78	Sim	16,44	0,2350
14B	agitador mag.	20,36	74,89	0,40	0,58	3,77	Sim	17,91	0,2970

As amostras foram avaliadas quanto ao critério estabilidade, sendo observada a separação ou não em duas ou mais fases. No plano experimental com o AA (tabela 1), testou-se até mesmo as concentrações mais baixas de SDS, que para a homopolimerização resultaram num sistema bifásico. Considerando que todos os látexes do copolímero apresentaram-se monofásicos e que a quantidade dos outros reagentes seguiu os padrões adotados para o homopolímero, pode-se dizer que o AA como um agente modificador da superfície melhora a estabilidade do látex, conforme defende Oropeza (2011). Realizou-se então a análise de tamanho de partículas dos látexes de homopolímero e copolímero, cujos raios e polidispersidades (PDI) são dispostos na tabela 1. ntidades fixas de emulsificante e iniciador, a tendência é de diminuição do raio da partícula ao acrescentar o AA. Por exemplo, as amostras 5B e 7D apresentaram raio médio entre 31,46 e 49,08 nm (PDI de 0,0516 e 0,244 respectivamente) e após acrescentar 4 % em massa de AA nas amostras equivalentes 13C e 13G, o raio reduziu para 18,46 a 18,65 nm (PDI de 0,321 e 0,262 respectivamente). O mesmo acontece ao utilizar menores concentrações de SDS. A amostra 3 apresentou raio médio de 29,34 nm (PDI 0,067), havendo diminuição para 18,18 nm (PDI 0,238, amostra 13A) pela simples adição de 4% em massa de AA, e para 19,21 nm (PDI 0,347, amostra 13E) com 6 % em massa de AA. Conclui-se então que variando em 2% em massa a concentração de AA, não há mudança significativa do tamanho das partículas. Considerando os látexes de poliestireno estáveis, variando apenas a concentração do iniciador e mantendo-se os outros reagentes constantes (amostras 7D, 7E e 7F), verifica-se que há pouquíssima variação do tamanho das partículas, de 28,89 nm a 31,46 nm (PDI de 0,0686 e 0,0516 respectivamente), ou seja, a alteração da concentração de iniciador não interfere significativamente, o que é confirmado por Peixoto (2013). Látexes com PDI menores ou iguais a 0,3 podem ser considerados monodispersos. (DAS e CHAUDHURY, 2011). Entre esses estão as formulações 13A, 13B, 13G, 14A e 14B.

- **Identificação do tamanho das partículas**

O raio das amostras de homopolímero e copolímero foi determinado por espalhamento de luz dinâmico, conforme apresentado na tabela 1. Para quantidades fixas de emulsificante e iniciador, a tendência é de diminuição do raio da partícula ao acrescentar o AA. Por exemplo, as amostras 5B e 7D apresentaram raio médio entre 31,46 e 49,08 nm (PDI de 0,0516 e 0,244 respectivamente) e após acrescentar 4 % em massa de AA nas amostras equivalentes 13C e 13G, o raio reduziu para 18,46 a 18,65 nm (PDI de 0,321 e 0,262 respectivamente). O mesmo acontece ao utilizar menores concentrações de SDS. A amostra 3 apresentou raio médio de 29,34 nm (PDI 0,067), havendo diminuição para 18,18 nm (PDI 0,238, amostra 13A) pela simples adição de 4% em massa de AA, e para 19,21 nm (PDI 0,347, amostra 13E) com 6 % em massa de AA. Conclui-se então que variando em 2% em massa a concentração de AA, não há mudança significativa do tamanho das partículas. Peixoto (2013) concluiu que a concentrações abaixo de 10% de AA há pouca variação do tamanho das partículas, visto que elas permaneceram entre 97 e 103 nm, mas eleva-se significativamente a concentrações mais elevadas, chegando a 150 nm. Oropeza (2011) confirma que a baixas concentrações de AA, as partículas mantêm-se pequenas. Uma hipótese para justificar a diminuição do tamanho é que a concentração total de íons presentes no meio pode afetar a velocidade de difusão das partículas, porque mudam a densidade da dupla camada elétrica. Sendo assim, num meio pouco condutivo, a camada será mais larga, o que atrapalha no movimento da partícula, resultando em menor velocidade e menor, aparente raio hidrodinâmico. Já em meios com alta densidade de íons ocorre a supressão da dupla camada elétrica e, portanto, o raio hidrodinâmico medido será menor. (MALVERN PANALYTICAL, 2018). Tal é o caso das

partículas de copolímero de estireno e ácido acrílico, em cuja solução há íons H<sup>+</sup> livres. Considerando os látex de poliestireno estáveis, variando apenas a concentração do iniciador e mantendo-se os outros reagentes constantes (amostras 7D, 7E e 7F), verifica-se que há pouquíssima variação do tamanho das partículas, de 28,89 nm a 31,46 nm (PDI de 0,0686 e 0,0516 respectivamente), ou seja, a alteração da concentração de iniciador não interfere significativamente, o que é confirmado por Peixoto (2013). Os látex com PDI menores ou iguais a 0,3 podem ser considerados monodispersos. Considerando somente as amostras monofásicas e monodispersas, verifica-se que as formulações 13A, 13B, 13G, 14A e 14B são recomendadas, as quais devem ser selecionadas com base numa análise econômica que avalie os custos de cada reagente.

- **Estudos de adsorção de metais pesados**

Para a avaliação do desempenho das partículas na adsorção de metais pesados, faz-se necessário transformar o látex de copolímero em partículas sólidas. Isso porque, suponha-se que uma alíquota do látex seja adicionada diretamente na água contaminada por metais para testar a eficiência da adsorção. O sistema seria agitado para promover maior contato do polímero com os metais e, por fim, seria necessário remover o polímero por filtração. Mas uma vez que as partículas são nanométricas (raios de 28,89 a 49,08 nm para o homopolímero e de 16,44 a 19,21 nm para o copolímero), só seria possível retê-las por um sistema de ultrafiltração, conforme Howe (2016), equipamento indisponível na instituição. Sendo assim, fez-se necessário transformar o material em sólidos de maior diâmetro. Para isso, uma alternativa foi manter os látex de polímero e copolímero em estufa a 40°C para a completa eliminação da água. Ao final, a amostra tinha aspecto de um plástico quebrado. Supôs-se ser possível triturar esse material, adicionar à amostra contaminada por metais pesados, manter o sistema sob agitação, retirar o polímero por filtração e analisar o conteúdo de metais da solução, a fim de verificar a eficiência do polímero em adsorvê-los. Testou-se também desestabilizar a emulsão por ciclos de congelamento/aquecimento. Para isso, as amostras de polímero e copolímero foram colocadas em placas de Petri e congeladas. Em seguida, mantidas em estufa a 40°C até que se verificasse a completa eliminação da água. Ao final, as amostras estavam em forma de pó. Apesar de conseguir-se obter partículas sólidas, não foi possível realizar a Espectrometria de Absorção Atômica de Chamas para avaliar a eficiência das partículas em adsorver metais, pois o equipamento existente na universidade, Varian modelo AA240 FS, apresentou falha, que não foi possível ajustar em tempo hábil, devido a questões internas e que não estavam ao alcance dos envolvidos no estudo, aluna e orientador.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O estudo permitiu concluir que é viável obter partículas de poliestireno funcionalizadas com aa através de copolimerização em emulsão *in situ* utilizando-se as formulações 13a, 13b, 13g, 14a e 14b, a 60°C num tempo de 40 min. Os látexes mostraram-se estáveis, sem coalescer, coagular ou precipitar, com tamanhos de raio hidrodinâmico de 14,98 a 17,10 nm, pdi de 0,235 a 0,297. Verificou-se ainda que o surfactante ideal é o sds, que a adição de 4 a 6 % em massa de aa aumenta a estabilidade do látex, mesmo ao reduzir-se a concentração de sds, assim como provoca a redução do raio das partículas em comparação com aqueles do homopolímero, e que a variação da concentração do iniciador não provoca alterações significativas no tamanho das partículas. Quanto ao poder de adsorção de metais pesados

pelas partículas de copolímero de estireno e ácido acrílico, propõe-se avaliar futuramente, uma vez que não foi possível testá-lo dentro da duração do presente estudo.

## REFERÊNCIAS

- ANTONIETTI, Markus; LANDFESTER, Katharina. **Polyreactions in miniemulsions**. Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 689-757. Disponível em: [https://doi-org.ez23.periodicos.capes.gov.br/10.1002/1521-3927\(20010801\)22:12896::AID-MARC8963.0.CO;2-R](https://doi-org.ez23.periodicos.capes.gov.br/10.1002/1521-3927(20010801)22:12896::AID-MARC8963.0.CO;2-R) Acesso em: 07/07/2018.
- DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.
- DAS, S.; CHAUDHURY, A. **Recent Advances in Lipid Nanoparticle Formulations with Solid Matrix for Oral Drug Delivery**. AAPS PharmSciTech, v.12, n. 1, p. 62-76, 2011. Disponível em: DOI: 10.1208/s12249-010-9563-0 Acesso em: 09/07/2018.
- FIOROTTO, Nilton Roberto. **Físico-química: propriedades da matéria, composição e transformações**. 1. Ed. São Paulo: Erica, 2014. [recurso digital] Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536519739/> Acesso em 07/07/2018.
- HOWE, Kerry J. **Princípios e tratamento de água**. São Paulo, SP: Cengage, 2016. [recurso eletrônico] Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522124084/> Acesso em: 30/05/2018.
- Malvern Panalytical Ltda. **Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes**. 2018. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/technical-notes/TN101104DynamicLightScatteringIntroduction.html> Acesso em: 24/03/2018.
- MATOS, Simone Pires de. **Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos**. 1a ed. São Paulo: Érica, 2015. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520018/> Acesso em: 30/05/2018.
- MONTEZUMA, German Giovanni Chaparro. **Investigação experimental da polimerização do estireno mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) em emulsão**. UEC, FEQ: Campinas, 2011. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266796> Acesso em: 30/05/2018.
- OROPEZA CARRANZA, María Verónica. **Síntese e caracterização de nanopartículas núcleo-casca de poliestireno e poliacrilado de metila obtidas por polimerização em emulsão sem emulsificante e fotoiniciada**. São Paulo: 2011. Disponível em: DOI 10.11606/T.3.2011.tde-16032012-133346 Acesso em: 30/05/2018.
- PEIXOTO, Ana Cristina Bomfim. **Funcionalização de nanopartículas poliméricas para liberação de medicamentos sítio-dirigida**. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013. Disponível em: <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2013-1/123-funcionalizacao-de-nanoparticulas-polimericas-para-liberacao-de-medicamentos-sitio-dirigida/file> Acesso em: 30/05/2018.

ROVARIS, Luiz Gustavo. **Avaliação da adsorção de íons chumbo por matrizes poliméricas ou compósitos de poli (metacrilato de metila) ou poliestireno com nanotubos de carbono ou negros de carbono.** Florianópolis: UFSC, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/107347/319085.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 30/05/2018.

TIAN, Huayu *et al.* **Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application.** Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, China: 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967001100092X?via%3Dihub> Acesso em 14/04/2018.