



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS**



**Dissertação de mestrado**

**Bruna Torres Negreiros Cordeiro Andrade**

**Síntese de poliestireno parcialmente sulfonado a partir de  
resíduos de poliestireno para aplicação como aditivo  
superplastificante em concretos e argamassas**

**Belo Horizonte  
Março de 2017**



Bruna Torres Negreiros Cordeiro Andrade

**Síntese de poliestireno parcialmente sulfonado a partir de  
resíduos de poliestireno para aplicação como aditivo  
superplastificante em concretos e argamassas**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, 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.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais  
Linha de Pesquisa: Seleção, processamento e caracterização  
Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado  
Coorientador: Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra

Belo Horizonte  
Março de 2017

Andrade, Bruna Torres Negreiros Cordeiro

A553a Síntese de poliestireno parcialmente sulfonado a partir de resíduos de poliestireno para aplicação como aditivo superplastificante em concretos e argamassas / Bruna Torres Negreiros Cordeiro Andrade. – 2017.  
73 f.: il.; tabs. –  
Orientador: Claudinei Rezende Calado.  
Coorientador: Augusto Cesar da Silva Bezerra.  
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2017.  
Bibliografia.

1. Poliestireno. 2. Sulfonação. 3. Argamassa. 4. Reciclagem. I. Calado, Claudinei Rezende. II. Bezerra, Augusto Cesar da. III. Título.

CDD: 620.192

Aos meus pais e saudosos avós,  
meus maiores exemplos de vida, de valores  
e pessoas mais especiais do mundo inteiro.

# Agradecimentos

---

À minha mãe e ao meu pai, por todo o incentivo, por serem meu porto seguro, por me apoiarem em todas as minhas decisões e por me ensinarem a acreditar que eu sou capaz de realizar qualquer coisa na vida, basta querer.

Ao Claudinei, por me orientar e por todas as ideias e contribuições ao longo desses dois anos.

Ao Augusto, por me adotar no seu laboratório, me (co)orientar e por ser tão comprometido em ensinar.

À Raquel Mambrini, por todos os anos de amizade, por todo o apoio desde quando o mestrado ainda era uma ideia e por tudo o que fez por mim ao longo desses dois anos. Por estar perto nos momentos difíceis, por toda ajuda e pelas muitas ideias e discussões relacionadas à dissertação.

Aos amigos do mestrado, em especial à turma do Blá. Os momentos de estudo, de descontração e de stress ficarão para sempre na minha memória, assim como todas as coisas que aprendi com vocês durante todo o mestrado. Nay, Nat, Lucas, GD e Luis, obrigada pela amizade.

Ao Julio Madureira, meu grande companheiro acadêmico durante essa caminhada e amigo para toda a vida.

Aos amigos do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Materiais, em especial Luis Felipe, Magno e Cris, que me ajudaram a navegar pelas águas desconhecidas do mundo das argamassas e concretos.

Ao Sidney Nicodemos e Cleverson Garcia, por todas as críticas, sugestões e contribuições. Elas certamente tornaram esse trabalho mais rico.

Aos professores do Posmat. Levo comigo para o resto da vida tudo que aprendi com vocês.

Às minhas amigas que são fonte constante de inspiração e consulta na área acadêmica: Raquel, Luciana, Camilla, Lívia, Dani, Letícia, Laura e Bárbara. Obrigada

por toda a contribuição e por serem exemplos de profissionais nessa área tão dominada por homens.

A todos os meus amigos que contribuíram direta ou indiretamente na dissertação. Em especial à Jô, Nanda, Lucas, Fernando, Marcos e Luciano.

À minha família, pelo apoio constante, pelo interesse e pelas muitas sugestões. Amo vocês. Ao Leandro e à Bruna por todo o incentivo.

À Cláudia, por me ensinar tanto sobre persistência e disciplina.

Ao Tulio, por escutar sempre com tanta paciência e interesse e me fazer acreditar que ia dar tudo certo.

*"A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará ao seu tamanho original."*

Albert Einstein

# Resumo

---

Neste trabalho foram realizadas reações com diferentes graus de sulfonação empregando resíduos de poliestireno (PS) (copos descartáveis e poliestireno expandido - EPS). Foram realizadas reações de sulfonação homogênea utilizando acetilsulfato como agente sulfonante e de sulfonação heterogênea utilizando ácido sulfúrico como agente sulfonante. A caracterização dos produtos foi feita utilizando espectroscopia na região do infravermelho, ensaios de solubilidade e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES). Utilizando a espectroscopia na região do infravermelho foi possível concluir que a sulfonação foi eficiente e todos os materiais de partida testados foram sulfonados com sucesso, sendo então escolhido o EPS como substrato para variação do grau de sulfonação. Os ensaios de solubilidade e ICP-OES mostraram que, ao variar as condições de síntese, é possível variar o grau de sulfonação dos produtos. Os poliestirenos parcialmente sulfonados (PSS) obtidos nas reações foram selecionados de acordo com os graus de sulfonação e testados como aditivo superplastificante para argamassas e concretos, sendo os traços avaliados quanto a seu índice de consistência e resistência à compressão.

**Palavras chave:** Poliestireno sulfonado, sulfonação, argamassa, reciclagem

# Abstract

---

In this work, sulfonation reactions of polystyrene (PS) residues (disposable cups and expanded polystyrene - EPS) with different degrees of sulfonation were carried out. Homogeneous sulfonation reactions were carried out using acetylsulfate as a sulfonating agent and heterogeneous sulfonation used sulfuric acid as the sulfonating agent. The characterization of the products was done using infrared spectroscopy, solubility tests and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Infrared spectroscopy revealed that the reaction was efficient and all the starting materials tested were successfully sulfonated, and EPS was chosen as the substrate for further reactions varying the degree of sulfonation. Solubility and ICP-OES have shown that by changing the synthesis conditions it is possible to achieve different degrees of sulfonation of the products. Partially sulfonated polystyrene (PSS) obtained in the reactions were selected according to the sulfonation grades and tested as superplasticizer additive for mortars and concretes, and their flow and compressive strength were evaluated.

**Key words:** Sulfonated polystyrene, sulfonation, mortar, recycling

# Lista de figuras

---

	pág
Figura 1: Estrutura do monômero estireno e do poliestireno.....	16
Figura 2: Produção e consumo nacional do EPS entre os anos 1999 e 2012...	19
Figura 3: A evolução da reciclagem de EPS no Brasil.....	20
Figura 4: Mecanismo de sulfonação do benzeno.....	21
Figura 5: Esquema das reações de sulfonação antes e após a polimerização.....	22
Figura 6: Formação de acetilsulfato a partir da reação de anidrido acético e ácido sulfúrico.	24
Figura 7: Formação de sulfona e oxidação da cadeia.....	26
Figura 8: Estrutura química de alguns polímeros sulfonados	27
Figura 9: Estrutura dos superplastificantes.....	30
Figura 10: Estrutura em formato de pente do PCE.....	31
Figura 11: Diferença na dispersão do cimento entre os superplastificantes sulfonados e carboxilados.....	32
Figura 12: Fluxograma da sulfonação homogênea do PS e caracterização do produto.....	37
Figura 13: Estrutura do PSS.....	38
Figura 14: Reação de sulfonação heterogênea.....	40
Figura 15: Material e resultados possíveis do ensaio de consistência.	48
Figura 16: Espectro de infravermelho dos materiais de poliestireno.....	53
Figura 17: Espectro de infravermelho do isopor® e das amostras PSS1, PSS2 e PSS3.....	54
Figura 18: Espectro de infravermelho do isopor® e das amostras PSS1, PSS2 e PSS3 na região entre $400\text{ cm}^{-1}$ e $1750\text{ cm}^{-1}$ .....	55
Figura 19: Espectro de infravermelho das amostras PSS3, PSS6 e PSS7.....	56
Figura 20: Espectro de infravermelho do isopor® e das amostras PSS3, PSS6 e PSS7 na região entre $500\text{ cm}^{-1}$ e $1550\text{ cm}^{-1}$ .....	57
Figura 21: Resistência à compressão dos traços.....	63

# Lista de tabelas

---

	pág
Tabela 1: Nome das amostras, material de origem, quantidades de reagentes, condições de síntese e teor teórico de grupos sulfato das sínteses de sulfonação homogênea realizadas.....	39
Tabela 2: Nome das amostras, material de origem e quantidades de reagentes, das sínteses de sulfonação heterogênea realizadas.....	41
Tabela 3: Tabela 3: Bandas de absorção no infravermelho dos principais grupos e ligações do PS e PSS.....	45
Tabela 4: Traço, código referente à moldagem dos corpos de prova, tipo e quantidades de aditivo, pH e quantidade de água adicionada.....	47
Tabela 5: Resultado da determinação de enxofre das amostras PSS03, PSS06 e PSS07.....	58
Tabela 6: Grau de sulfonação das amostras PSS03, PSS06 e PSS07.....	58
Tabela 7: Índice de consistência para os traços produzidos.....	60
Tabela 8: Resultados individuais de resistência à compressão, média e desvio padrão.....	62
Tabela 9: Análise de variância (ANOVA) para os resultados de resistência á compressão.....	63
Tabela 10: Resultado do teste de Tukey entre os traços.....	64

# Lista de abreviaturas e siglas

---

C3A	Aluminato tricálcico
ANOVA	Análise de variância
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABRAPEX	Associação Brasileira do Poliestireno Expandido
CAN	Consumo aparente nacional
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MLS	Lignosulfonato modificado
SMF	Melanina-formaldeído sulfonato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SNF	Naftaleno-formaldeído sulfonato
PC	Policarbonato
PCE	Policarboxilato éter
PS	Poliestireno
HIPS	Poliestireno de alto impacto
EPS	Poliestireno expandido
PSS	Poliestireno sulfonado
PSSNa	Poliestireno sulfonato de sódio
PEEK	Polieteretercetona
PEK	Polietercetona
PPO	Polióxido de fenileno
PPS	Polisulfeto de p-fenileno
PSU	Polisulfona
a/c	Razão água/cimento
SP	Superplastificantes

## Sumário

---

1	Introdução .....	13
2	Objetivos .....	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	Revisão bibliográfica .....	16
3.1	Poliestireno .....	16
3.1.1	Poliestireno expandido .....	17
3.2	Sulfonação de polímeros .....	20
3.2.1	Agentes sulfonantes.....	23
3.2.2	Dessulfonação .....	24
3.2.3	Formação de sulfona.....	25
3.2.4	Sulfonação homogênea e heterogênea .....	26
3.3	Ionômeros.....	28
3.4	Superplastificantes .....	29
3.4.1	Poliestireno sulfonado como superplastificante para argamassas e concretos.....	34
4	Metodologia.....	36
4.1	Reagentes e materiais .....	36
4.1.1	Sulfonação homogênea: .....	36
4.1.2	Sulfonação heterogênea: .....	36
4.1.3	Ensaio de solubilidade: .....	36
4.1.4	Argamassa: .....	36
4.2	Sulfonação do Poliestireno .....	37
4.2.1	Sulfonação homogênea .....	37
4.2.2	Sulfonação heterogênea .....	40
4.3	Grau de sulfonação .....	41

4.3.1	Grau de sulfonação teórico .....	42
4.3.2	Determinação do grau de sulfonação real.....	42
4.3.2.1	Grau molar de sulfonação (mmol/g).....	42
4.3.2.2	Grau de sulfonação (%-SO <sub>3</sub> H substituído).....	43
4.4	Caracterização do PSS.....	43
4.4.1	Solubilidade.....	43
4.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho .....	44
4.5	PSS como aditivo em argamassas .....	45
4.5.1	Produção de argamassa .....	45
4.5.2	Índice de consistência .....	47
4.5.3	Ensaio de compressão .....	49
5	Resultados e discussão .....	51
5.1	Sulfonação do poliestireno.....	51
5.1.1	Sulfonação homogênea .....	51
5.1.2	Sulfonação heterogênea .....	51
5.2	Ensaio de solubilidade .....	51
5.3	Espectroscopia na região do infravermelho.....	52
5.4	Grau de sulfonação .....	57
5.5	Índice de consistência.....	59
5.6	Ensaio de compressão.....	62
6	Conclusão .....	66
7	Sugestões de trabalhos futuros.....	67
	Referências bibliográficas .....	68

# 1 Introdução

---

Poliestireno (PS) é um termoplástico amplamente utilizado no cotidiano e em aplicações que vão desde copos de plástico a embalagem para equipamentos eletrônicos, peças de isolamento térmico e acústico e peças técnicas de eletrodomésticos. Devido ao seu perfil estrutural, o poliestireno é altamente estável e resistente à decomposição. Grande parte das suas aplicações são para produtos descartáveis, tais como copos e talheres de plástico, bandejas de alimentos e material de proteção contra danos durante o transporte, possuindo assim um ciclo de vida muito curto. Devido ao baixo custo da resina virgem, o poliestireno apresenta uma baixa taxa de reciclagem, o que leva a grande maioria desses produtos ser descartada em aterros e lixões, gerando elevada poluição ambiental, e também poluição visual, especialmente no que se refere ao poliestireno expandido (EPS), também conhecido como isopor®, ou passar por processo de incineração que produz gases como CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos poliaromáticos tóxicos e cancerígenos (CHAUKURA *et al.*, 2016; GUTIÉRREZ *et al.*, 2016; RODRIGUES FILHO *et al.*, 2008).

No Brasil, estudos encomendados pela associação Plastivida (2012) mostram que a taxa de reciclagem pós-consumo do EPS está crescendo ao longo dos anos, mas ainda representava, em 2012, cerca de um terço do poliestireno expandido pós-consumo.

Uma alternativa à reciclagem de resíduos de poliestireno é sua transformação em materiais de maior valor agregado por meio de rotas químicas. Uma dessas rotas seria a introdução de heteroátomos na cadeia polimérica alterando as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas e, com isso, sua condutividade elétrica e térmica, hidrofobicidade, solubilidade, acidez e outras propriedades que podem ser personalizadas para fins específicos, convertendo o material residual em um material de maior valor agregado (ELABD e NEPADENSKY, 2004).

A sulfonação do poliestireno conduz à produção de 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 (MEYER e SCHRICKEL, 2013; PROENÇA, 2009). Segundo Rodrigues Filho e colaboradores (2008), o tipo de aplicação depende do caráter eletrolítico do polímero, da massa molecular, do pH do meio, entre outras propriedades, que podem ser controladas através das condições da reação de sulfonação.

A fluidez de pastas frescas de materiais cimentícios é considerada uma das propriedades essenciais de argamassas e concretos, dado a importância desse parâmetro na determinação da trabalhabilidade de construção assim como nas propriedades do material endurecido. A fluidez adequada pode ser atingida com a adição de superplastificantes que agem como agentes dispersantes na superfície das partículas de cimento. O superplastificante modifica propriedades das pastas de cimento como propriedades reológicas, cinética de hidratação, desenvolvimento de resistência e estrutura porosa da pasta endurecida (ZHANG e KONG, 2015). Após a reação de sulfonação do poliestireno, a presença dos grupos sulfonato no PSS faz com que o polímero apresente estrutura semelhante à classe de superplastificantes sulfonados como condensados melamina-formaldeído sulfonatos (SMF) e condensados naftaleno-formaldeído sulfonatos (SNF). Ou seja, o poliestireno sulfonado tem capacidade de adsorver partículas de cimento melhorando a trabalhabilidade da pasta e deixando-a mais homogênea. Royer *et al.* (2005), Assunção *et al.* (2005), Omena (2012) e Motta *et al.* (2016) relatam o uso do polímero sulfonado atuando como superplastificante em argamassas e concreto. Royer e colaboradores relatam a diminuição em até 20% da razão água/cimento (a/c) mantendo a mesma trabalhabilidade da massa com o uso de 0,28% PSS e também resultado de abatimento quatro vezes maior ao utilizar 0,28% do PSS como aditivo e mantendo a razão a/c constante em relação ao traço controle.

## 2 Objetivos

---

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar o poliestireno sulfonado com diversos graus de sulfonação, como alternativa de reciclagem de resíduos de poliestireno, para serem empregados como aditivos superplastificantes em argamassas e concretos.

### 2.2 Objetivos específicos

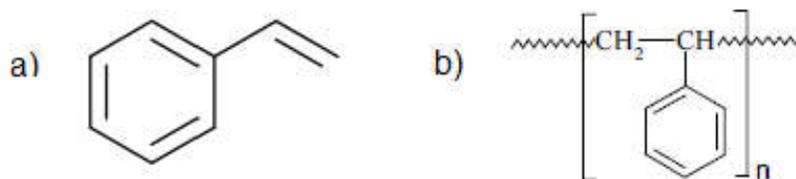
- Sintetizar poliestireno parcialmente sulfonado a partir de rotas químicas em substratos de embalagens descartáveis de poliestireno e poliestireno expandido utilizando as rotas de sulfonação homogênea e heterogênea.
- Comparar os PSS obtidos a partir de diferentes substratos utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho. A partir dessa análise, selecionar dentre os materiais de partida qual poliestireno será utilizado na síntese do aditivo plastificante.
- Caracterizar o poliestireno parcialmente sulfonado empregando as técnicas de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES), espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- Avaliar o desempenho e a eficiência do PSS produzido como superplastificante para argamassas e concretos.

## 3 Revisão bibliográfica

### 3.1 Poliestireno

O poliestireno (PS) é uma resina termoplástica de grande aplicabilidade e largamente empregada em nosso cotidiano. Ela é utilizada nos segmentos de eletrodomésticos, informática, construção civil, embalagens alimentícias, dentre outros. O PS foi o polímero pioneiro entre os termoplásticos, tendo iniciado a produção comercial em 1930. O poliestireno é um polímero apolar, resistente à água, de fácil polimerização, pode ser produzido a baixo custo e apresenta boa processabilidade (MONTENEGRO e SEFARTY, 2002). As estruturas químicas do estireno (monômero do poliestireno) e do poliestireno estão representadas na Figura 1.

Figura 1: Estrutura química do monômero estireno (a) e do poliestireno (b).



Fonte: a autora.

O poliestireno pode se apresentar sob várias formas:

- i. Resina cristal ou *standard*, de uso geral, cujas características principais são a transparência e a fácil coloração. Os maiores usos são para embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia), copos descartáveis e caixas de CDs;
- ii. Poliestireno expandido ou EPS (mais conhecido no Brasil pela marca comercial Isopor®, da Basf), que é uma espuma rígida obtida através da expansão da resina PS durante sua polimerização empregando um agente químico. É utilizado, basicamente, como embalagem protetora e isolante térmico;

- iii. Poliestireno de alto impacto (HIPS) que é um PS modificado com elastômeros de polibutadieno usado em componentes de refrigeradores e televisores (MONTENEGRO e SERFATY, 2002).

A demanda de poliestireno acompanha a tendência de crescimento identificada para a indústria de plásticos, e a estimativa de consumo global em 2020 é de 23 milhões de toneladas. Segundo levantamentos apresentados pela Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), a manufatura de poliestireno e poliestireno expandido ultrapassou a marca de 510 mil toneladas no ano de 2009. Do total consumido, 35% foram destinados à fabricação de derivados poliméricos na forma de bens de consumo, 33,4% foram aproveitados no segmento de eletrodomésticos e 18,1% atendeu ao mercado de embalagens alimentícias. Frações menores - 2,2% e 1,0% respectivamente - serviram aos segmentos de informática e construção civil. Os 10,3% restantes estiveram pulverizados por muitos mercados (HANSEN, 2013).

### *3.1.1 Poliestireno expandido*

O poliestireno expandido (EPS) conhecido comercialmente como Isopor®, é uma espuma rígida obtida por meio da expansão da resina PS durante o processo de polimerização. Essa expansão é realizada injetando-se um agente químico na fase de reação da polimerização. O processo de fabricação do isopor é um processo que consiste em uma transformação física e, por isso, não interfere nas propriedades químicas do PS (FERREIRA, 2016).

O processo de produção do poliestireno expandido consiste inicialmente em expandir pérolas de até 3 milímetros de diâmetro. No processo de transformação, essas pérolas são submetidas à expansão de até 50 vezes o seu tamanho original, fundindo-se e moldando-se em formas diversas. O gás pentano é usado como agente expansivo. Após a expansão a peça moldada contém até 98% de ar e apenas 2% de poliestireno em volume. Em 1 m<sup>3</sup> de EPS expandido existem de 3 a 6 bilhões de células fechadas e cheias de ar (ABRAPEX, 2016).

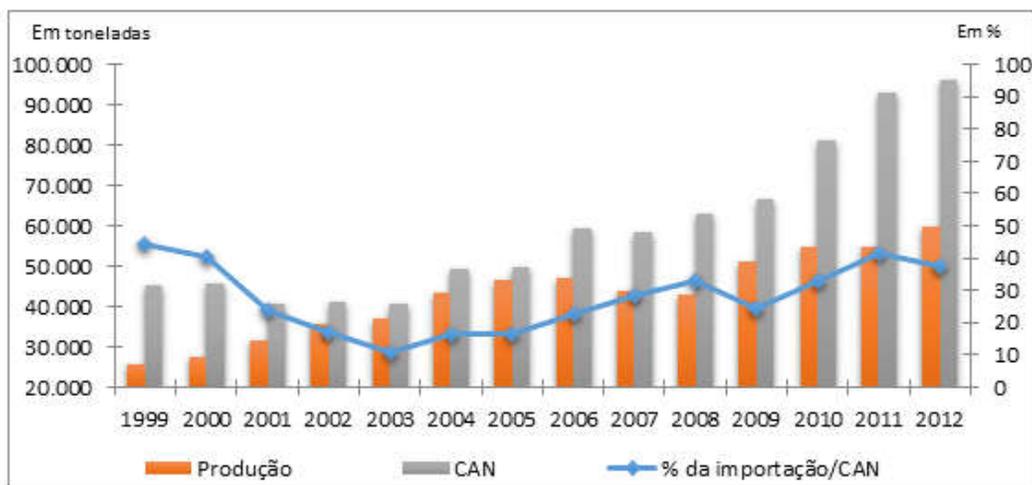
O poliestireno expandido apresenta algumas vantagens em relação a outros materiais poliméricos:

- Baixa condutividade térmica: a estrutura de células fechadas, cheias de ar, dificulta a passagem do calor o que confere ao isopor um grande poder isolante.
- Baixo peso: as densidades do isopor variam entre os  $10^{-3}$  Kg.m<sup>-3</sup>, permitindo uma redução substancial do peso das construções.
- Resistência mecânica: apesar de muito leve, o isopor tem uma resistência mecânica elevada (compressão, tração e flexão).
- Resiliência elevada e estabilidade dimensional: distribui as cargas atuantes deformando-se, dissipa tensões concentradas sem romper-se e não induz fissuras e trincas nos componentes contíguos.
- Baixa absorção de água: o isopor não é higroscópico. Mesmo quando imerso em água o isopor absorve apenas pequenas quantidades de água. Tal propriedade garante que o isopor mantenha as suas características térmicas e mecânicas mesmo sob a ação da umidade.
- Resistência ao envelhecimento: todas as propriedades do isopor mantêm-se inalteradas ao longo da vida do material, há estimativas de que em meio à natureza demore cerca de 150 anos para se degradar (FERREIRA, 2016; ABIQUIM, 2017).

A Figura 2 (p. 19) exibe o consumo aparente nacional (CAN) de poliestireno expandido entre os anos de 1999 e 2012. É possível observar que, assim como para o panorama geral do poliestireno, a tendência ao longo dos anos é de aumento de consumo para o EPS. Segundo a Associação Brasileira do Poliestireno Expandido (Abrapex), foram produzidas 82,9 mil toneladas do material no Brasil em 2015 e outras 2 mil toneladas foram importadas junto a equipamentos eletrônicos e diferentes bens trazidos do exterior. Ao contrário da crença espalhada no país, o poliestireno expandido é totalmente reciclável e já existem algumas empresas no Brasil que o reutilizam.

A reciclagem consiste na transformação mecânica do isopor em poliestireno com as mesmas características do poliestireno envolvido no processo inicial da produção (ABRAPEX, 2015). Após a etapa de coleta do resíduo, o EPS passa por processo de trituração e compactação para retirada do ar, moagem e reprocessamento, uma vez que o material é um termoplástico (EPS Brasil, 2017).

Figura 2: Produção e consumo nacional do EPS entre os anos 1999 e 2012.



Obs: - CAN (Consumo Aparente Nacional) = (Produção + Importação) - Exportação.

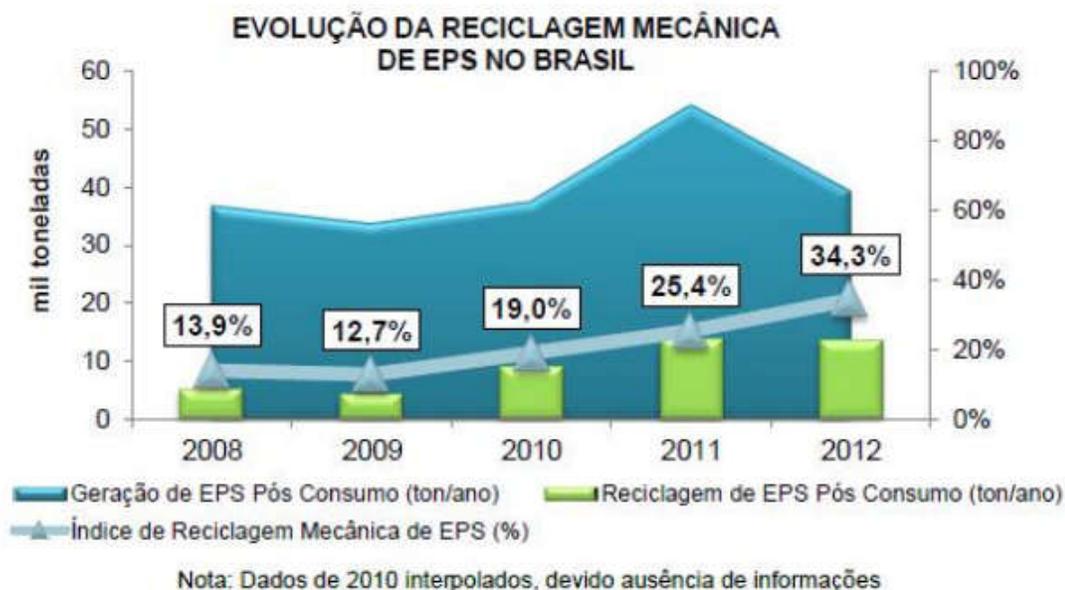
Fonte: EPS Brasil

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 de EPS pós-consumo. 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. Em 2008, o país reciclava apenas 13,9% do que era descartado na época. A Figura 3 (p. 20) mostra os dados de geração de EPS pós-consumo e seu percentual de reciclagem.

Além da reciclagem mecânica do poliestireno há a alternativa de reciclagem química, que transforma o PS em um outro material por modificações químicas na sua estrutura. A sulfonação do poliestireno produz um polieletrólito que pode ser empregado em diversas áreas de acordo com as propriedades finais do produto obtido. Propriedades como caráter eletrolítico do polímero, massa molecular, pH do meio, entre outras são importantes para definir qual o melhor uso para o polímero sulfonado, que pode ser utilizado como aditivo para argamassas e concretos (OMENA, 2012), agente floculante no processo de tratamento de água e esgoto (RODRIGUES FILHO *et al.*, 2008), membranas (MULLER, 2013), células a

combustível (CHEN *et al.*, 2012), catalisadores (ORDOMSKY *et al.*, 2012) sensores (RUBINGER *et al.*, 2006) e dispositivos fotovoltaicos (LIMA *et al.*, 2016).

Figura 3: A evolução da reciclagem de EPS no Brasil



Fonte: PLASTIVIDA (2012)

### 3.2 Sulfonação de polímeros

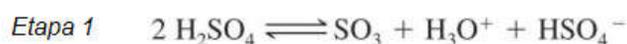
A sulfonação é definida como sendo uma reação de substituição usada para introduzir o grupo ácido sulfônico ( $-SO_3H$ ) em uma molécula ou composto orgânico pela formação de uma ligação química em um átomo de carbono ou, menos frequentemente, em um átomo de nitrogênio em um composto orgânico (KUCERA e JANCAR, 1998).

Ao introduzir heteroátomos nas cadeias poliméricas é possível modificar as propriedades deste polímero. Produtos sulfonados apresentam características diferentes da respectiva cadeia homogênea, como melhores condutividades iônicas, maior hidrofiliabilidade e melhor solubilidade do polímero em sistemas aquosos ou de alta polaridade (MEYER e SCHRICKEL, 2013).

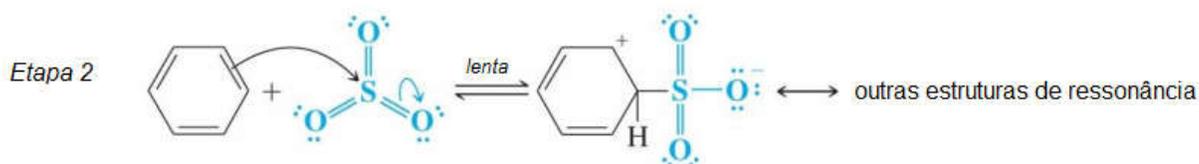
Reações de sulfonação são tipicamente substituições eletrofilicas nas quais os átomos de oxigênio do grupo  $-SO_3H$ , mais eletronegativos, atraem a densidade

eletrônica dos átomos de enxofre, e este atua como centro eletrofílico. Este centro eletrofílico pode reagir com os elétrons  $\pi$  deslocalizados do anel aromático na posição de maior densidade eletrônica. A posição e tipo dos outros grupos ligados ou localizados ao redor do anel aromático determina qual é a posição de maior densidade eletrônica (SOLOMONS e FRYHLE, 2012). A Figura 4 apresenta o mecanismo de sulfonação do anel benzênico com trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ). A sulfonação de polímeros contendo o anel aromático apresenta mecanismo semelhante.

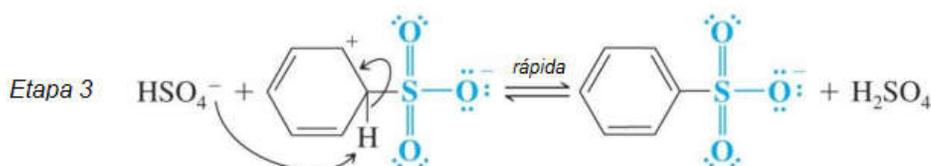
Figura 4: Mecanismo de sulfonação do benzeno.



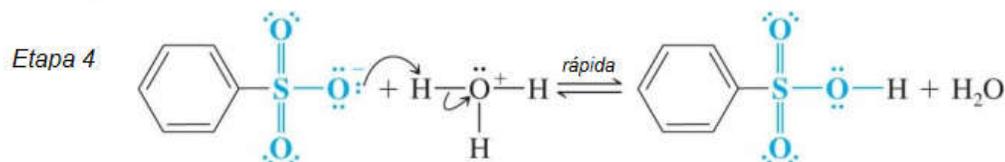
**Este equilíbrio produz  $\text{SO}_3$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado**



**$\text{SO}_3$  é o eletrófilo real que reage com benzeno para formar o íon arênio**



**Um próton é removido do íon arênio para formar o íon benzenossulfonato**



**O íon benzenossulfonato aceita um próton para tornar-se ácido benzenossulfônico**

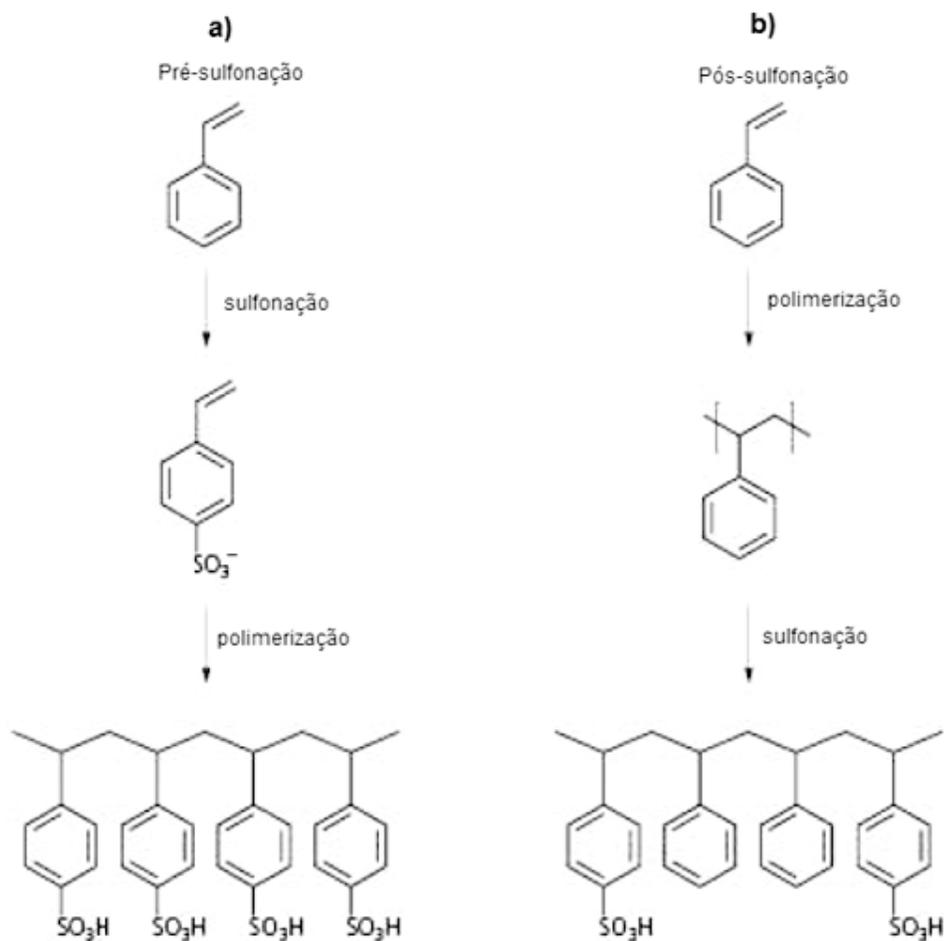
Fonte: SOLOMONS; FRYHLE (2012).

A presença de grupos substituintes no anel pode resultar na inserção preferencial do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  e a formação de isômeros específicos. Em geral, a sulfonação de compostos aromáticos usando substituintes ativantes, como  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCOR}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{HS}$  e alquil, dentre outros, resultam em mais isômeros *para* do que *orto*. As reações de sulfonação que ocorrem na presença de substituintes desativantes como  $\text{R}_3\text{N}^+$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOR}$ , etc resultam na inserção predominante do grupo

$\text{SO}_3\text{H}$  na posição *meta*. Em alguns casos, a sulfonação produz apenas o isômero *para*, devido aos efeitos estéricos e de repulsão entre os grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ . A razão entre os isômeros formados é determinado pelas condições gerais da reação de sulfonação (KUCERA e JANCAR, 1998).

A reação de sulfonação pode ocorrer por duas rotas distintas, uma 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. A Figura 5 ilustra os dois casos.

Figura 5: Esquema das reações de sulfonação (a) antes (b) após a polimerização.



Fonte: MEYER e SCHRICKEL, 2013 (adaptado).

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 das condições de reação, como o tipo do reagente, substrato, tempo de reação e temperatura. A reação de pós sulfonação leva a uma distribuição aleatória dos grupos ácido-sulfônicos na cadeia polimérica, ou seja, não há garantias que os grupos  $-SO_3H$  sejam inseridos na cadeia de forma regular. As desvantagens de sulfonar o polímero ao invés do monômero residem na dificuldade de controlar o grau de sulfonação, na baixa solubilidade do polímero e na degradação sofrida pelo material devido aos reagentes empregados, à temperatura e ao tempo de reação (MEYER e SCHRICKEL, 2013).

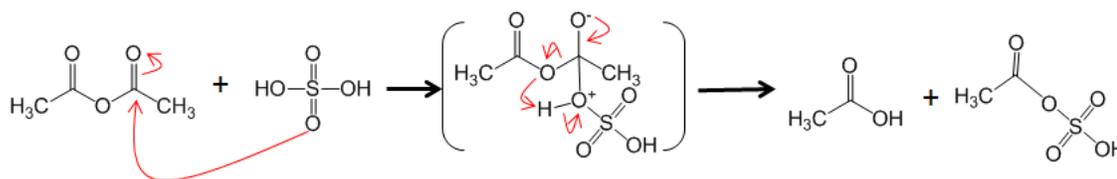
### *3.2.1 Agentes sulfonantes*

Os agentes sulfonantes são substâncias que vão introduzir o grupo  $-SO_3H$  na molécula do monômero ou no polímero. Os polímeros podem ser sulfonados usando uma grande variedade de reagentes de diferentes reatividades, seletividades, com potenciais reações secundárias e custo variados. Entretanto, a alta reatividade de alguns agentes sulfonantes podem levar a diversos efeitos colaterais, como a quebra da cadeia polimérica, a formação de ligações cruzadas não desejadas ou grau de sulfonação de difícil reprodutibilidade, devido a separação de fases no meio reacional. Podemos separar os agentes sulfonantes em três grupos devido aos mecanismos de sulfonação distintos (MEYER e SCHRICKEL, 2013). Os derivados do trióxido de enxofre como ácido sulfúrico, acetilsulfato, ácido sulfúrico fumegante, ácido clorosulfônico, ácido fluorsulfônico, ácido amidosulfônico,  $SO_3$  e seus complexos, derivados halogenados de ácido sulfúrico, dentre outros, formam o primeiro grupo de agentes e são reagentes 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 como  $SOCl_2$ , 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).

Os agentes sulfonantes mais usados são o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), óxido sulfúrico ( $SO_3$ ) e seus derivados, como alquilsulfatos, acilsulfatos e ácido clorosulfônicos. O

acetilsulfato, um agente sulfonante do tipo acilsulfato, é um reagente com poder de oxidação mais brando e é bastante utilizado nas rotas de sulfonação homogênea. Ele é obtido a partir da reação de substituição seguida de eliminação entre o anidrido acético e o ácido sulfúrico, conforme mostrado na Figura 6. Diversos trabalhos, entre eles: Kim *et al.* (2013), Rubinger *et al.* (2006), Muller (2013), Assunção *et al.* (2005), Kucera e Jancar (1996; 1998), Chen *et al.* (2012) e Martins *et al.* (2003) obtiveram o PSS a partir da rota homogênea usando acetilsulfato como reagente sulfonante.

Figura 6: Formação de acetilsulfato a partir da reação de anidrido acético e ácido sulfúrico.



Fonte: a autora.

### 3.2.2 Dessulfonação

A reação de sulfonação de compostos aromáticos não é um etapa elementar, devido principalmente sua a reversibilidade. O termo dessulfonação (ou hidrólise do grupo -SO<sub>3</sub>H) é comumente usado para descrever a reação reversa, e pode ocorrer por diversas causas, como por exemplo:

- i. fortes cargas positivas parciais no átomo de enxofre aumenta a densidade eletrônica na posição meta do anel e no átomo de carbono ligado ao enxofre;
- ii. depois da perda do próton, uma carga negativa localizada no grupo -SO<sub>3</sub>H pode hidrolizar outro grupo -SO<sub>3</sub>H. Grupos ligados ao anel que favorecem a sulfonação que causam um aumento da densidade eletrônica no carbono ligado ao enxofre também podem ser responsáveis pela hidrólise do grupo -SO<sub>3</sub>H (KUCERA e JANCAR, 1998).

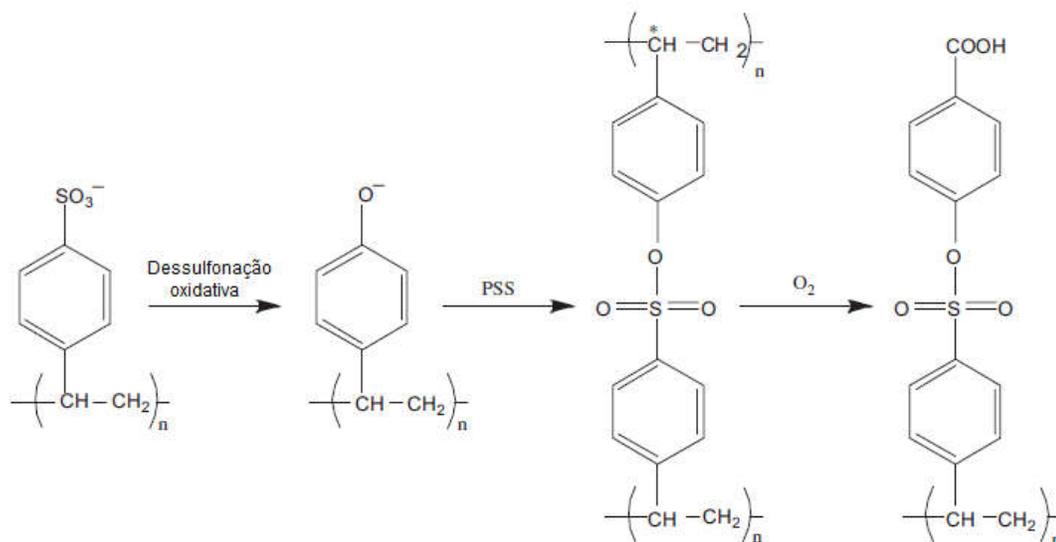
As condições de reação podem ser controladas com o objetivo de deslocar o equilíbrio entre as reações de sulfonação e dessulfonação no sentido desejado. A

hidrólise ocorre por meio da liberação eletrofílica do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  devido a participação de um próton na reação. Na presença de ácido sulfúrico ou clorídrico, a hidrólise pode ocorrer simultaneamente com a sulfonação, devido à alta concentração dos íons  $\text{H}^+$ . Para o uso do ácido sulfúrico fumegante como agente sulfonante, por exemplo, a água é um sub-produto indesejável da reação, pois inibe a sulfonação e leva à dessulfonação. A sulfonação é favorecida na presença de altas concentrações de ácido, entretanto, dessulfonações parciais foram observadas até mesmo em reações com alta concentração de ácido sulfúrico (KUCERA e JANCAR, 1998).

### 3.2.3 Formação de sulfona

Como os grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  são relativamente reativos, pode ocorrer a formação de uma ligação cruzada entre as moléculas do produto sulfonado. Não há muita informação sobre o mecanismo desta reação, entretanto, ela parece ser favorecida em condições reacionais mantidas a altas temperaturas durante a reação de sulfonação. Norman *et al.* (2006) sugere que o PSS pode sofrer dessulfonação dando origem a um íon fenolato que reagem com um grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  formando uma ligação cruzada entre as cadeias por meio da formação de um grupo éster sulfônico. A estrutura formada está ilustrada na Figura 7 (p. 26). O carbono indicado com um asterisco na figura fica suscetível à oxidação depois da formação da ligação cruzada, levando à formação de um ácido carboxílico em contato com oxigênio. Essas ligações cruzadas formam compostos bastante estáveis, que só podem ser decompostas na presença de grupos hidróxidos.

Figura 7: Formação de sulfona e oxidação da cadeia.



Fonte: JØRGENSEN *et al.*, 2008 (adaptado).

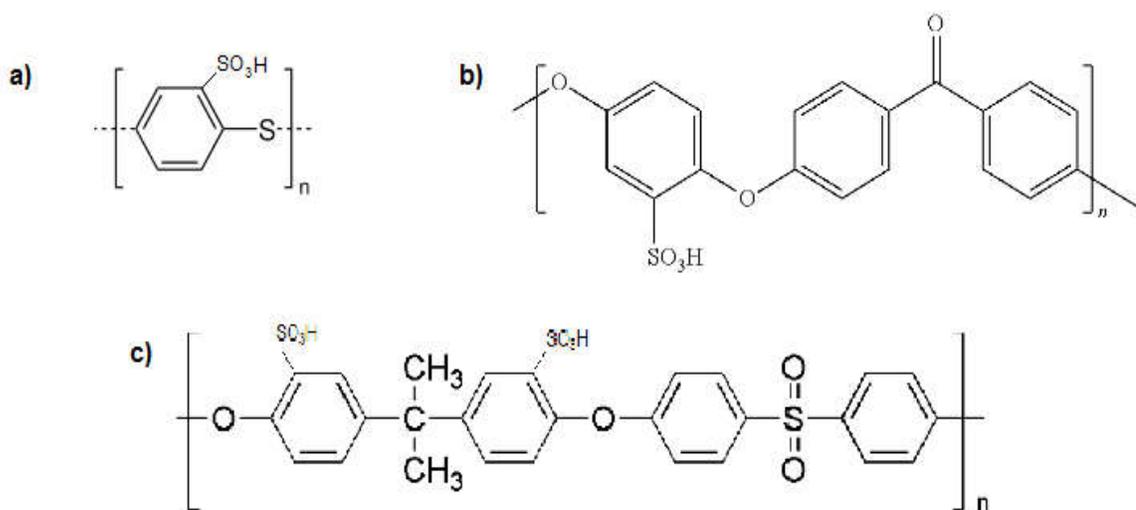
### 3.2.4 Sulfonação homogênea e heterogênea

A sulfonação de um polímero pode ser feita por meio de uma reação heterogênea (o polímero e o agente sulfonante estão em fases diferentes) ou por uma reação homogênea, usando hidrocarbonetos ou solventes clorados (KUCERA e JANCAR, 1998).

A maioria das reações de sulfonação que ocorrem após a polimerização são conduzidas em meio homogêneo, portanto, são limitadas pela solubilidade dos polímeros, que, em geral, são solúveis em ácidos fortes e solventes orgânicos clorados. Uma alternativa para a sulfonação sem o emprego desses solventes é a sulfonação heterogênea, a qual ocorre com o polímero em seu estado natural (sólido) imerso em uma solução contendo o agente sulfonante. Neste caso é interessante que a área superficial do sólido seja a maior possível, pois a reação estará limitada à área de contato entre o polímero e o reagente responsável pela sulfonação. À medida que a sulfonação acontece, os grupos  $\text{-SO}_3\text{H}$  que são inseridos na cadeia modificam a solubilização do material e esse se torna solúvel na solução do agente sulfonantes (KUCERA, 2001).

Segundo Rodrigues Filho (2008), a reação de sulfonação mais empregada na produção do PSS ocorre em meio homogêneo onde o PS é solubilizado em dicloroetano na presença de acetilsulfato, produzido pela reação do anidrido acético com o ácido sulfúrico concentrado, como agente sulfonante, síntese patenteada por Makowsky *et al.* em 1975. Makowsky *et al.* (1975, apud RODRIGUES FILHO, 2008) cita que empregando esta rota a reação acontece sem significativa degradação do PS e formação de ligações cruzadas e leva a inserções aleatórias do grupo ácido sulfônico na cadeia polimérica. A rota de síntese proposta por Makowsky serve de base para vários autores produzirem o PSS. Outros autores também usam essa rota para sulfonar outros tipos de polímeros, como o policarbonato (PC) (SMITHA *et al.* 2003 e RUBINGER *et al.*, 2013), poli(estireno-isobutileno-estireno) (ELABD e NAPADENSKY, 2003; MULLER, 2013; KIM, 2013), MEYER e SCHRICKEL (2013) e Becker (2007) citam também a sulfonação de poliéterétercetona (PEEK), polietercetonas (PEK), polisulfeto de p-fenileno (PPS) e polisulfonas (PSU). A Figura 8 ilustra alguns desses polímeros após a reação de sulfonação.

Figura 8: Estrutura química de alguns polímeros sulfonados.



a) polisulfeto de p-fenileno sulfonado b) poliéterétercetona sulfonada e c) polisulfona sulfonada.

Fonte: MEYER e SCHRICKEL, 2013 (adaptado).

As desvantagens no uso da rota homogênea na reação de sulfonação são, por exemplo, a utilização de grandes volumes de solventes e a separação do polímero do meio reacional. Em contrapartida, a sulfonação homogênea permite que se use reagentes menos ativos, como complexos de SO<sub>3</sub> com aminas ou fosfatos, que

reduzem a probabilidade de formação de ligações cruzadas e a degradação do reagente, comparado com reagentes convencionais mais reativos.

Poliestireno sulfonado com um elevado grau de sulfonação também pode ser obtido através da rota heterogênea. Neste caso, pode-se empregar o PS sólido adicionado em ácido sulfúrico concentrado (agente sulfonante) e sulfato de prata como catalisador. Recomenda-se que o PS seja triturado no intuito de aumentar a área de contato do reagente com o agente sulfonante (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 ácido sulfúrico. Há divergência entre os autores sobre as vantagens do uso da rota heterogênea, por exemplo, Rodrigues Filho e colaboradores (2008) 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 PS.

### **3.3 Ionômeros**

Ionômeros são polieletrólitos produzidos pela introdução de grupos iônicos nas cadeias de um polímero apolar afetando significativamente as suas propriedades físicas e químicas. A maioria dos ionômeros contém grupos carboxilatos ou sulfônicos ( $-SO_3H$ ) em sua estrutura. Aqueles que possuem grupo carboxilato são preparados a partir da copolimerização direta de ácido acrílico ou metacrílico com etileno, estireno ou comonômeros similares, por meio da copolimerização via radical livre. Os polieletrólitos com grupos sulfônicos são obtidos pela funcionalização do polímero empregando um reagente de sulfonação. As reações de sulfonação geram produtos com distribuição randômica dos grupos  $-SO_3H$  ao longo da cadeia e degradação insignificante do polímero (MARTINS, 2003; BECKER, 2007).

Devido às suas propriedades químicas e mecânicas, esses compostos são usados em diversas aplicações, como na produção de blendas de polímeros não miscíveis, materiais de troca iônica, membranas para osmose reversa e ultrafiltração, plastificantes para concretos, compósitos condutores, entre outros. Em todas as

aplicações, as interações dos grupos iônicos e a morfologia resultante são críticas para o estabelecimento das propriedades singulares do material. Para cada aplicação citada há um grau de sulfonação ideal, que pode ser modulado na reação de sulfonação.

Considerando a estrutura e as propriedades de diversos polímeros hidrocarbônicos comercialmente disponíveis, pode-se observar que estes são uma alternativa promissora para a produção de polieletrólitos via reação de sulfonação. Smitha e colaboradores (2003) realizaram um estudo com diferentes polímeros comerciais, como o poliestireno, policarbonato, polisulfona e poli (óxido de fenileno) (PPO), os quais foram sulfonados com agentes sulfonantes do tipo ácido sulfúrico, sulfato de acetila e ácido clorossulfônico. O critério de seleção do reagente foi baseado na compatibilidade e na afinidade química dos polímeros pelo agente sulfonante utilizado.

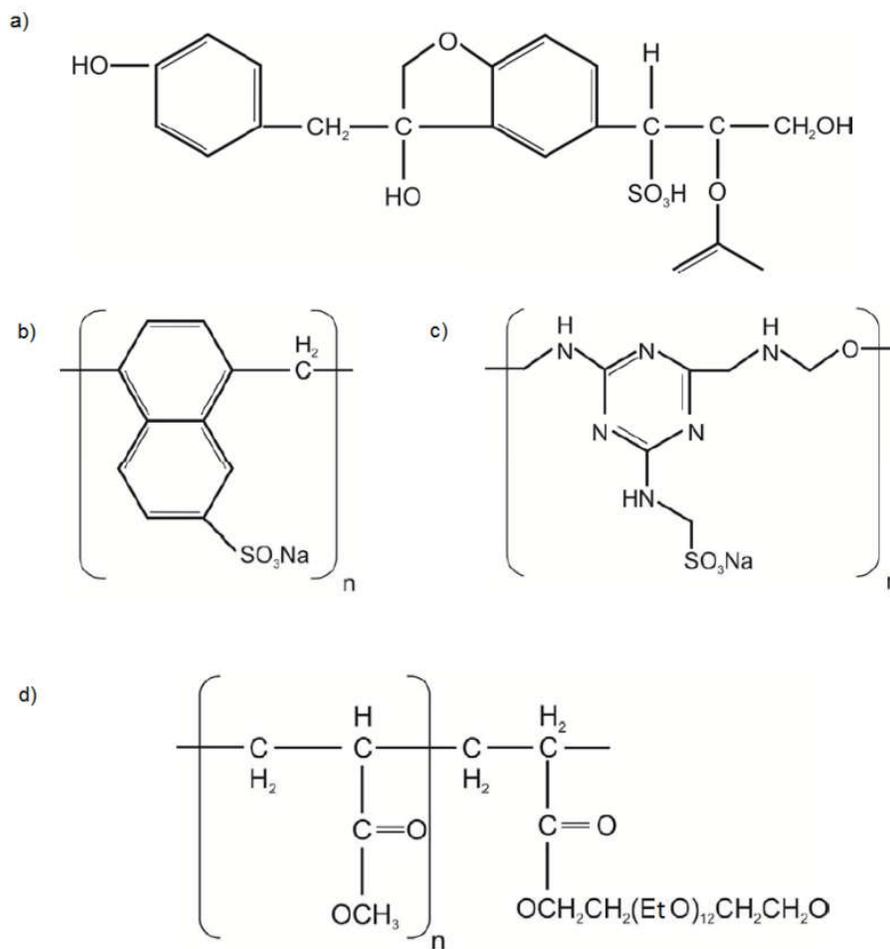
### **3.4 Superplastificantes**

Superplastificantes (SP) são aditivos usados na melhoria da trabalhabilidade de sistemas cimentícios. Atualmente, os plastificantes são amplamente utilizados na produção de concretos e argamassas de cimento Portland com baixa razão água/cimento (*a/c*) que geram argamassas fluidas, resistentes e duráveis (WINNEFELD *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2016). O mecanismo de ação dos superplastificantes na pasta de cimento ocorre por meio da adsorção das partículas de cimento, agindo como dispersantes por meio de efeitos eletrostáticos e/ou repulsão estérica (ZHANG e KONG, 2015).

Superplastificantes são polímeros lineares contendo grupos polares ligados à cadeia principal do polímero a intervalos regulares (EL-GAMAL *et al.*, 2012). Os principais superplastificantes são classificados em quatro grupos: condensados melamina-formaldeído sulfonatos (SMF), condensados naftaleno-formaldeído sulfonatos (SNF), lignosulfonatos modificados (MLS) e derivados policarboxilato-éter (PCE). Este último apresenta estrutura diferente dos outros superplastificantes citados. No policarboxilato-éter os grupos iônicos são carboxilatos, e diferente dos outros SP, eles possuem cadeias laterais que influenciam o mecanismo de ação nas pastas cimentícias. A Figura 9 (p. 30) representa as estruturas dos superplastificantes.

Junto com policondensados naftaleno-formaldeído sulfonato, o policarboxilato é um dos tipos mais populares atualmente utilizados em materiais a base de cimento (ZHANG e KONG, 2015).

Figura 9: Estrutura dos superplastificantes.



a) monômero do lignosulfonato b) naftaleno-formaldeído sulfonato, c) melamina-formaldeído sulfonato, d) policarboxilato-eter.

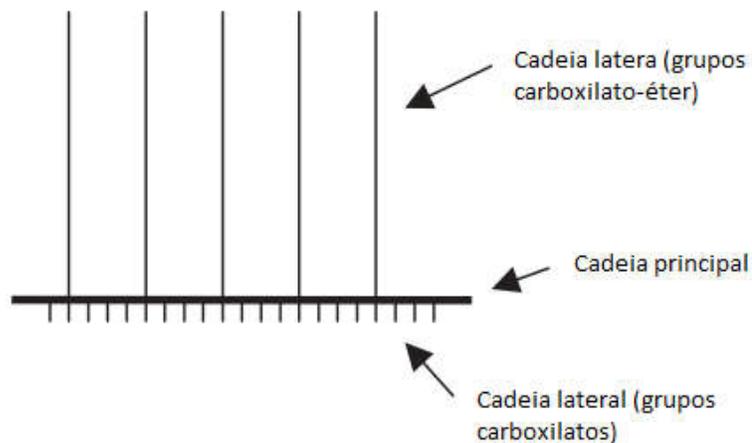
Fonte: OMENA, 2012 (adaptado).

A capacidade de dispersão dos superplastificantes está intimamente ligada ao seu poder de adsorção na superfície das partículas de cimento. Segundo Zhang e Kong (2015), pesquisas indicam que a força motriz e a capacidade de adsorção se diferenciam muito nos diferentes tipos de plastificantes. Por exemplo, os

superplastificantes sulfonatos são fisicamente adsorvidos na superfície das partículas de cimento via forças eletrostáticas enquanto os policarboxilatos, que contém o grupo  $\text{-COO}^-$ , interagem com as partículas de cimento tanto por meio de forças eletrostáticas como também por complexação entre o grupo  $\text{-COO}^-$  e os íons  $\text{Ca}^{2+}$ .

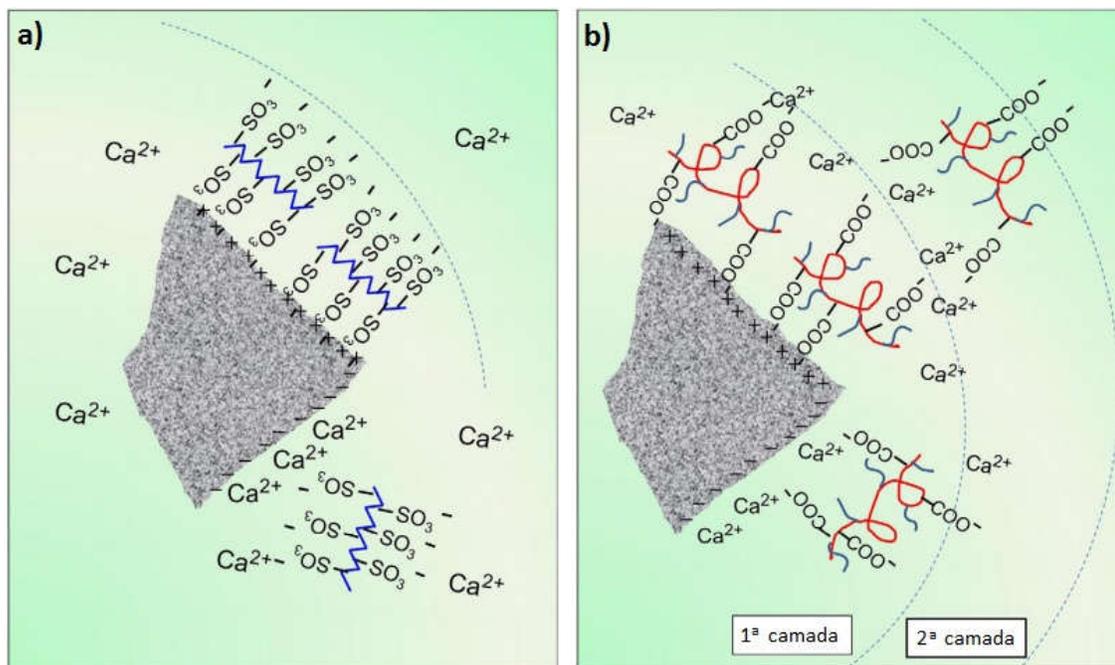
Os superplastificantes convencionais (NPS, PMS e LS) atuam na dispersão do cimento por meio de efeitos eletro-estéricos, já os superplastificantes policarboxilatos dispersam partículas pela formação de um obstáculo estérico entre elas, devido à presença de cadeias laterais em sua estrutura (HUANG *et al.*, 2016). Por causa dessas cadeias laterais, o PCE também é conhecido como superplastificante "em formato de pente" (tradução livre), estrutura ilustrada na Figura 10. As cadeias laterais longas são responsáveis pelo impedimento estérico, enquanto as cadeias laterais curtas são responsáveis pela adsorção nas partículas de cimento (PUERTAS *et al.*, 2005). A figura 11 (p. 32) ilustra a diferença na dispersão do cimento entre os superplastificantes sulfonados (a) e carboxilados (b).

Figura 10: Estrutura em formato de pente do PCE.



Fonte: PUERTAS *et al.*, 2005 (adaptado).

Figura 11: Diferença na dispersão do cimento entre os superplastificantes (a) sulfonados e (b) carboxilados.



Fonte: ZHANG e KONG, 2015 (adaptado).

A conformação do polímero adsorvido depende da arquitetura molecular e das dosagens de SP. Por causa das grandes quantidades adsorvidas e alta densidade de carga iônica nas moléculas, a adsorção de NSF, por exemplo, homogeniza as cargas de superfície dos hidratos do cimento e cria forças de repulsão eletrostática entre as partículas de cimento. Já o PCE apresenta uma maior capacidade de dispersão por introduzir também efeito estérico nas partículas adsorvidas, embora a quantidade e densidade de carga sejam menores que no NSF. Por outro lado, a adição de SP tem forte influência sobre a cinética de hidratação do cimento e geralmente observa-se um efeito de redução da velocidade de hidratação. A influência de superplastificante na hidratação pode ter origem em três aspectos: (i): as camadas de SP adsorvidas impedem a difusão de água e de íons na interface cimento-solução (ii) os íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução são quelados pelos grupos  $-\text{COO}^-$  em moléculas de PCE inibindo a nucleação e precipitação de hidratos e (iii) a melhor dispersão das partículas de cimento causada pelos SP mudam a cinética de crescimento e morfologia das fases de hidratos (ZHANG e KONG, 2015).

De acordo com Golazewsky, a eficiência do superplastificante depende de vários fatores, que podem ser divididos em três grupos:

- i. características dos constituintes do concreto: cimento, aditivos minerais e aditivos químicos;
- ii. proporções de mistura: proporção água/cimento, proporção cimento/superplastificantes, teor de cimento e aditivos minerais, presença de outros aditivos químicos na mistura e
- iii. os métodos e condições da produção do concreto: ordem de adição, temperatura da mistura, tempo passado desde o fim da mistura.

A influência do superplastificante na reologia da mistura de cimento, ou seja, na trabalhabilidade de argamassas e concretos, depende principalmente das características do cimento, do superplastificante e da interação entre eles (ou seja, compatibilidade SP-cimento). Algumas características podem ser consideradas mais importantes, como a composição química e mineralógica do cimento (especialmente C3A, teor de álcalis e teor e tipo de sulfato de cálcio), finura do cimento (ou superfície específica), microestrutura e forma cristalina dos minerais do clínquer, dosagem do superplastificante (quantidade de superplastificante adsorvido por unidade de área superficial dos hidratos), natureza química, estrutura e massa molecular do plastificante polimérico e ordem de adição do SP na produção da pasta (GOLAZEWSKY, 2012; WINNEFELD *et al.*, 2007).

Superplastificantes afetam não somente o comportamento reológico das pastas cimentícias, mas também suas características de hidratação. Eles podem aderir a certas faces dos cristais do produto hidratado e prevenir ou desacelerar a adição de novas camadas de crescimento nessas faces. Esses aditivos podem modificar as características e a morfologia dos produtos hidratados, ou seja, além de melhorar a trabalhabilidade, influenciam também na permeabilidade e resistência à carbonatação do concreto (SHI *et al.*, 2016). Estudos da influência do uso de PCE na estrutura porosa de materiais cimentícios endurecidos mostram que a incorporação do superplastificante reduz o tamanho médio dos poros e melhora a impermeabilidade dos materiais (HUANG *et al.*, 2016).

Estudos do mecanismo de hidratação de cimentos Portland na presença de superplastificantes mostram que nas primeiras idades há um retardo da hidratação do cimento, efeito que se torna mais nítido ao aumentar a dosagem de SP. Nas reações com as espécies reativas o aditivo orgânico afeta a difusão, nucleação e crescimento da fase hidratada, portanto, todo o processo de hidratação. Há indícios que altas dosagens SP não só apresentam um efeito significativo no processo de hidratação nas primeiras idades como também na microestrutura desenvolvida. Na mesma razão a/c a microestrutura de pastas contendo o SP se desenvolveram a uma taxa mais lenta do que na pasta controle (GOLAZEWSKY, 2012).

Ainda segundo Golazewsky (2012) baixos espalhamentos são característicos de pastas com baixa adição de SP ou feita com cimentos que os consomem rápido. O espalhamento diminui quando a área superficial e o teor de aluminato tricálcico (C3A) do cimento aumentam, logo, para uma quantidade fixa superplastificante, cimentos com menor teor de C3A apresentam maior espalhamento. A quantidade de sulfato de cálcio presente também resulta em baixo espalhamento, porém, neste caso, é difícil observar uma tendência evidente. O espalhamento altera de acordo com a força iônica da solução, e é dependente do teor de álcalis solúveis no cimento.

Selecionar SP e cimentos compatíveis que garante alcançar a melhor trabalhabilidade para a mistura e é a questão chave para planejar concretos com baixa razão a/c. Apesar de todos os estudos já publicados sobre o assunto, Golazewsky afirma que a seleção correta ainda não é alcançada baseada nas características físicas e químicas dos materiais, que geralmente é feita a partir de métodos de tentativa e erro

#### *3.4.1 Poliestireno sulfonado como superplastificante para argamassas e concretos*

A presença do grupo sulfonato no PSS faz com que este tenha mecanismo de ação similar aos superplastificantes SMF, SNF e LMS na adsorção das partículas do cimento (ROYER *et al.*, 2005; ASSUNÇÃO *et al.* 2005; OMENA, 2012).

Royer e colaboradores (2005) investigaram o uso do poliestireno sulfonado produzido a partir de copos plásticos descartáveis de poliestireno, como aditivo em argamassas e concretos de cimento Portland CPV32. A avaliação do sal de

poliestireno sulfonato de sódio (PSSNa) como aditivo foi baseada em ensaios de fluidez e resistência mecânica à compressão de corpos de prova. A aplicação do PSS em concreto apresentou um aumento na fluidez com o aumento dos percentuais mássicos de PSS utilizados. O abatimento do concreto de referência foi de 50 mm, atingindo cerca de 200 mm com o uso do polieletrólito. Devido ao aumento da trabalhabilidade observada é possível empregar o PSS como aditivo redutor de água. Os resultados apresentados neste estudo mostraram que soluções de PSS em meio básico podem atuar eficientemente como aditivo superplastificante ou redutor de água em argamassas e concretos.

Assunção *et al.* (2005) utilizou como aditivo um PSS com grau de sulfonação de 60,3% e relata melhora significativa no abatimento do concreto de cimento Portland com o uso do aditivo. Os resultados mostram melhora na trabalhabilidade e homogeneidade do concreto, e possibilidade de redução da razão a/c em 13% utilizando 0,3% do polímero sulfonado e ainda obter um concreto com ganho de resistência de 19% após 28 dias de cura.

Omena (2012) estudou o efeito da adição de diferentes teores de PSS em argamassas. Foi constatado o aumento da plasticidade da argamassa com o aumento do teor de PSS, devido ao efeito fluidificante do polieletrólito. O autor afirma que a faixa ótima de utilização de PSS obtido via reação heterogênea em argamassas, baseado nos valores de retenção de água obtidos na faixa entre 0,2% e 1,4%, está entre 0,2% e 0,6%, porém, Omena (2012) não determinou o grau de sulfonação do PSS obtido. Uma vez que não é conhecida a quantidade de grupos -SO<sub>3</sub>H presente, e este grupo é responsável pela adsorção do polímero no cimento, esses valores para a faixa ótima de utilização funcionam apenas para o PSS que foi empregado nos testes em questão. O autor relata que o uso do aditivo a absorção de água e índice de vazios aumentou, porém a absorção de água por capilaridade apresentou resultados menores na presença de PSS. Quanto à resistência à compressão, somente a argamassa com 0,2% de aditivo apresentou valores melhores do que a argamassa de referência. Já a resistência à tração na flexão aumentou com o aumento do ionômero.

## 4 Metodologia

---

### 4.1 Reagentes e materiais

#### 4.1.1 Sulfonação homogênea:

Para a reação de sulfonação seguindo a rota homogênea foram empregados três resíduos de poliestireno: isopor, copo descartável branco leitoso e copo descartável transparente. Os reagentes utilizados foram: ácido sulfúrico P. A. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  97% - Impex), anidrido acético P. A. ( $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , Vetec), diclorometano P. A. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - Synth.) álcool isopropílico P. A. ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  - Vetec) e hidróxido de sódio P. A. ( $\text{NaOH}$ , Vetec).

#### 4.1.2 Sulfonação heterogênea:

Na sulfonação heterogênea foram empregados o PS na forma de isopor e copo descartável branco leitoso. Os reagentes utilizados foram: ácido sulfúrico P. A. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  - Impex), sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  - Cennabras) e hidróxido de sódio P. A. ( $\text{NaOH}$ , Vetec).

#### 4.1.3 Ensaio de solubilidade:

No ensaio de solubilidade foram utilizados: água destilada, álcool isopropílico P. A. ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  - Vetec) e diclorometano P. A. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - Synth.).

#### 4.1.4 Argamassa:

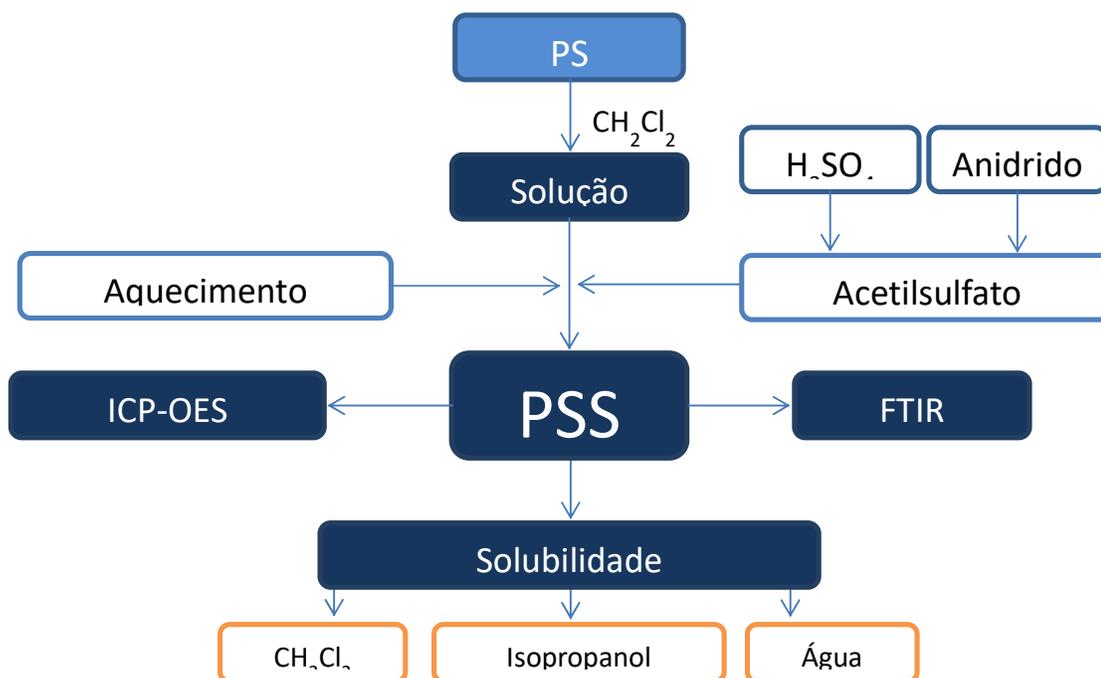
Para preparar as argamassas foram utilizados Cimento Portland CPV, areia normal brasileira 100, areia normal brasileira 50, areia normal brasileira 30, areia normal brasileira 16 e superplastificante comercial MC Powerflow 1180 da MC Bauchemie Brasil. Para ajuste de pH foi utilizado hidróxido de sódio P. A. (Vetec).

## 4.2 Sulfonação do Poliestireno

### 4.2.1 Sulfonação homogênea

A Figura 12 apresenta o fluxograma da reação de sulfonação homogênea e caracterização dos produtos obtidos.

Figura 12: Fluxograma da sulfonação homogênea do PS e caracterização do produto.



Fonte: a autora

O método empregado na sulfonação homogênea está de acordo com o descrito por Martins *et al.* (2003). A solução de acetilsulfato foi preparada em um béquer, adicionando quantidades de diclorometano, anidrido acético e ácido sulfúrico conforme apresentado na Tabela 1 (p. 39). A solução de diclorometano e anidrido acético foi resfriada em banho de gelo até a temperatura de 4°C e, então, o ácido sulfúrico foi adicionado cuidadosamente. A solução foi mantida sob agitação por cerca de dez minutos e permaneceu em banho de gelo até a adição ao meio reacional. Para a preparação do acetil sulfato foi usado excesso de anidrido acético para garantir que todo o ácido sulfúrico adicionado seja convertido em acetilsulfato.

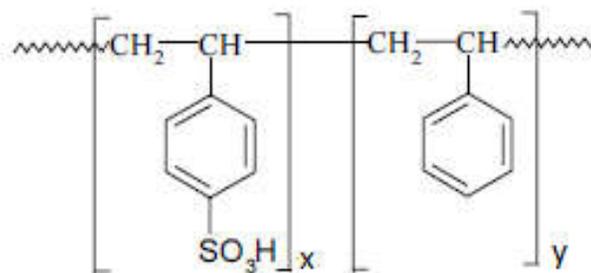
O acetilsulfato foi preparado imediatamente antes de ser utilizado na reação de sulfonação.

Para a reação de sulfonação, em um balão de três bocas (250 mL) e sob agitação, o PS foi dissolvido em diclorometano nas quantidades indicadas na Tabela 1 (p. 39). Ao balão foi acoplada uma coluna de vigreux. Após completa dissolução do poliestireno, foi gotejada lentamente solução de acetilsulfato. O aquecimento foi realizado em banho termostático na temperatura de refluxo do solvente (aproximadamente 40°C) Após tempo estipulado na Tabela 1, a reação foi interrompida pela adição de 2-propanol seguido de mais 30 minutos de agitação.

Os produtos dessa reação, nomeados PSS01 a PSS09, Tabela 1, são poliestirenos parcialmente sulfonados (PSS) de estrutura ilustrada na Figura 13. Quanto maior o índice de sulfonação do PSS maior será o valor de x representado na Figura 13.

As sínteses foram realizadas partindo de 4 g de poliestireno, com exceção do PSS09, que foi produzido em maior quantidade para os ensaios em argamassas e partiu de 12 g de PS. As proporções entre os reagentes foram mantidas para cada grau de sulfonação teórico produzido.

Figura 13: Estrutura do PSS.



Fonte: KUCERA, 2001 (adaptado).

Tabela 1: Nome das amostras, material de origem, quantidades de reagentes, condições de síntese e teor teórico de grupos sulfonato das sínteses de sulfonação homogênea realizadas.

Nome	Material de origem	PS (g)	Diclorometano (mL)	Anidrido acético (mL)	Ácido sulfúrico (mL)	Aquecimento	Álcool Isopropílico (mL)	Tempo de reação (h)
PSS01	Copo transparente	4	70	3	1	Não	10	3
PSS02	Copo branco	4	70	3	1	Não	10	3
PSS03	Isopor	4	70	3	1	Não	10	3
PSS04	Isopor	4	70	3	1	Sim	10	3
PSS05	Isopor	4	70	3	1	Sim	10	3
PSS06	Isopor	4	70	6	2	Sim	20	6
PSS07	Isopor	4	70	9	3	Sim	30	9
PSS08	Isopor	4	70	3	1	Sim	10	3
PSS09	Isopor	12	210	27	9	Sim	30	9

Fonte: a autora.

#### 4.2.1.1 Precipitação do PSS

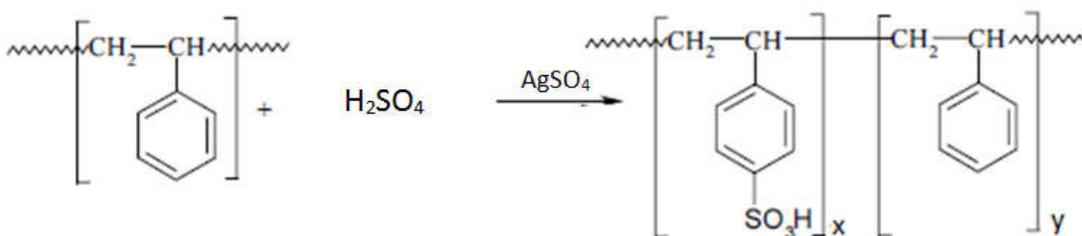
Os produtos PSS01, PSS02 e PSS03 foram separados da solução mediante precipitação em 1 litro de solução saturada de cloreto de sódio aquecida a 70°C. Após a precipitação os polímeros foram levados à estufa na temperatura de 70°C por 3 dias.

Para que o processo de isolamento do PSS fosse o mesmo para amostras de diferentes graus de sulfonação, a partir do PSS04, 30 minutos após a adição do álcool isopropílico, o conteúdo do balão foi transferido para um béquer e aquecido para evaporação do solvente e, em seguida, foi colocado na estufa à temperatura de 70°C por 3 dias. Após esse tempo o polímero foi lavado em uma solução aquosa de NaOH de aproximadamente 0,01 mol.L<sup>-1</sup> e então novamente levado à estufa por mais 24 horas.

#### 4.2.2 Sulfonação heterogênea

A sulfonação heterogênea ocorreu de acordo com o método descrito por Assunção *et al.* (2004). O poliestireno foi fracionado em pedaços pequenos (aproximadamente 8 mm x 2 mm para os copos descartáveis e esferas de aproximadamente 5 mm de diâmetro para o isopor) no intuito de aumentar sua área superficial e maximizar a interação com o agente sulfonante. A Figura 14 esquematiza a reação de sulfonação heterogênea.

Figura 14: Reação de sulfonação heterogênea.



Fonte: KUCERA, 2001 (adaptado).

Em um béquer de 500 mL, foi preparada uma mistura de sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), catalisador, e ácido sulfúrico, agente sulfonante, nas quantidades apresentadas na Tabela 2. À essa solução foi adicionado o poliestireno fracionado, mantido sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após decorridas as 24h a solução foi colocada em banho de gelo e sal e cuidadosamente foi gotejado um volume de água gelada suficiente para separar o material borrachoso (PSS) do solvente. O PSS foi recolhido com o auxílio de um bastão de vidro e colocado na estufa por 48h a  $60^\circ\text{C}$ .

Tabela 2: Nome das amostras, material de origem e quantidades de reagentes, das sínteses de sulfonação heterogênea realizadas.

Nome	Material de origem	PS (g)	Sulfato de prata (g)	Ácido sulfúrico (mL)
PSS11	Isopor	4	0,80	60
PSS12	Copo branco	8	1,6	120
PSS13	Copo branco	4	0,8	60

Fonte: a autora

### 4.3 Grau de sulfonação

O grau de sulfonação do polímero pode ser expresso de diferentes maneiras. O grau de sulfonação teórico considera que a reação de sulfonação ocorreu consumindo todo o agente sulfonante, convertendo-o 100% em grupos sulfonato ligados ao polímero. Após ocorrida a reação de sulfonação é possível aferir a quantidade de enxofre presente no polímero e a partir disso calcular quantos grupos sulfonato foram efetivamente inseridos na cadeia. Esse número pode ser representado em mmol/g, ou seja, quantos mili mols de sulfonato existem em 1 g de polímero ou pode ser representado como a porcentagem de unidades monoméricas do polímero que foram ligadas ao grupo sulfonato/ácido sulfônico (% de  $-\text{SO}_3\text{H}$  substituído). Os cálculos para essas representações de grau de sulfonação estão apresentados a seguir, assim como a técnica de determinação de enxofre utilizada neste trabalho.

### 4.3.1 Grau de sulfonação teórico

O grau de sulfonação teórico é calculado partindo da premissa que o agente sulfonante reagiu 100% com o polímero. Desta maneira, cada mol de agente sulfonante sulfona um mol de unidades repetitivas do polímero. O resultado é expresso em porcentagem, levando em conta o número de unidades repetitivas sulfonadas em relação ao total de unidades repetitivas presente. De acordo com a estrutura mostrada na Figura 13 (p. 38), o grau de sulfonação teórico seria:

$$\text{Grau de sulfonação teórico (\%)} = \frac{\text{quantidade de matéria de agente sulfonante (mol)}}{x+y} \cdot 100$$

Equação 1

Onde x é a quantidade de mols de monômeros de estireno sulfonados e y é a quantidade de mols de monômeros de estireno não sulfonados.

As amostras PSS02, PSS02, PSS03, PSS04, PSS05 e PSS08 apresentam grau teórico de sulfonação de 44%. O PSS06 apresenta grau teórico de sulfonação de 88% e os PSS07 e PSS09 100%.

### 4.3.2 Determinação do grau de sulfonação real

O teor de enxofre das amostras foi determinado usando o método de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES) realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. Foi realizada digestão das amostras utilizando metodologia de digestão por Schöniger.

A partir do resultado do percentual de enxofre (%S) das amostras foram determinados graus de sulfonação do polímero baseado na premissa que todo o enxofre presente no polímero está nos grupos ácido sulfônicos. Os graus de sulfonação podem ser expressos das seguintes maneiras:

#### 4.3.2.1 Grau molar de sulfonação (mmol/g)

Considera quantos mol de grupos SO<sub>3</sub>H existem em 1000 g de PSS:

ou, de acordo com a Figura 13 (p. 38):

$$\left(\frac{mmol}{g}\right) = \frac{x}{1000g PSS} \quad \text{Equação 2}$$

Onde x é a quantidade de mols de monômeros de estireno sulfonados e y é a quantidade de mols de monômeros de estireno não sulfonados.

#### 4.3.2.2 Grau de sulfonação (%-SO<sub>3</sub>H substituído)

Considera quantos mol de grupos SO<sub>3</sub>H existem por mol de monômeros do polímero. Em outras palavras, é a quantidade percentual de unidades monoméricas de estireno que foram ligadas ao grupo ácido sulfônico. De acordo com a Figura 13 (p. 38):

$$\% \text{ } SO_3H \text{ substituído} = \frac{x}{x+y} \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde x é a quantidade de mols de monômeros de estireno sulfonados e y é a quantidade de mols de monômeros de estireno não sulfonados.

De maneira geral, este percentual de substituição será tratado somente como grau de sulfonação.

## 4.4 Caracterização do PSS

### 4.4.1 Solubilidade

A solubilidade do polímero sulfonado em um determinado solvente foi utilizada como uma forma qualitativa de avaliar se os produtos finais apresentavam graus diferentes de sulfonação. O poliestireno é um polímero apolar, porém, à medida que são inseridos grupos sulfonato em sua cadeia, a polaridade da molécula aumenta. Com o aumento da polaridade a solubilidade do polímero muda e este passa a ser solúvel em solventes mais polares.

Para o ensaio de solubilidade, 0,1 g dos produtos sulfonados foram testados em 10 mL de diferentes solventes sob agitação por 10 minutos. Os solventes empregados foram: diclorometano, metanol, álcool isopropílico e água destilada. De

acordo com a solubilidade apresentada nos solventes puros, foram testadas também soluções com mais de um solvente. Ao misturar solventes de diferentes polaridades é possível alterar a polaridade da solução resultante, atingindo polaridades intermediárias aos solventes puros.

A partir do ensaio de solubilidade foram selecionadas três amostras que apresentavam solubilidades diferentes para prosseguimento da caracterização completa.

#### *4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho*

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificar grupos e/ou ligações específicas presentes no polímero. Primeiramente foram obtidos espectros para os poliestirenos utilizados como material de partida e as bandas das principais ligações foram identificadas. O mesmo foi feito com os produtos da reação. 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.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrômetro SHIMADZU, modelo Prestige-21 com auxílio de acessório ATR nas seguintes condições experimentais: faixa de medição de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , número de *scans* de 64 e resolução de 2.0.

Tabela 3: Bandas de absorção no infravermelho dos principais grupos e ligações do PS e PSS.

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo /Ligação</b>
<b>3100 - 3000</b>	Estiramento C-H do anel aromático
<b>2960 - 2850</b>	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub>
<b>1470 - 1430</b>	Deformação assimétrica CH <sub>2</sub>
<b>1.600, 1.580, 1.500 e 1.450</b>	Vibração do esqueleto aromático
<b>900 - 690</b>	Vibração de deformação do C-H do anel aromático
<b>1820 - 1630</b>	Vibração de estiramento da ligação dupla entre carbono e oxigênio
<b>860 - 800</b>	Anel benzênico 1,4-dissubstituído
<b>1200 - 1050</b>	Deformação simétrico do grupo -SO <sub>3</sub>
<b>1500 - 1300</b>	Deformação assimétrica do grupo SO <sub>3</sub>

Fonte: SILVERSTEIN *et al.*, 2006; JANCAR, 2000.

## 4.5 PSS como aditivo em argamassas

### 4.5.1 Produção de argamassa

A produção de argamassa e confecção dos corpos de prova foi feita de acordo com a norma NBR 7215. Foram produzidos treze traços diferentes, alterando o tipo do aditivo utilizado e também suas quantidades. Todos os traços tiveram em comum as quantidades utilizadas de cimento (624 g) e as frações e quantidade total de areia (1872 g). A Tabela 4 (p. 46) apresenta a diferença entre os traços produzidos referentes ao aditivo (tipo e quantidade), à quantidade de água e ao pH do meio. Quando necessário, foi utilizado hidróxido de sódio para ajuste do pH. Devido à pequena quantidade da amostra PSS07 produzida, foi necessário produzir uma quantidade maior de material sulfonado seguindo a mesma rota, esta foi identificada

como PSS09. O PSS09 foi utilizado na produção de alguns traços, conforme mostra a Tabela 4 (p. 47).

Para a produção das argamassas foram testados o PSS03 (menor grau de sulfonação) e o PSS09 (maior grau de sulfonação) e as argamassas as seguintes propriedades avaliadas: índice de consistência e resistência à compressão.

O aditivo utilizado foi pesado seco e solubilizado na água antes de se iniciar o processo de produção da argamassa para todos os traços, com exceção do T014. Seguindo a metodologia proposta por Assunção *et al.* (2005), para T014 foi produzida uma solução 17% em peso com o polímero obtido via sulfonação heterogênea e então foi adicionada quantidade de solução correspondente a 6,1 g de PSS (36 mL de solução).

Para cada traço foram confeccionados no mínimo quatro corpos-de-prova cilíndricos de 50mm de diâmetro por 100 mm de altura. Os corpos-de-prova (CPs) foram mantidos nos moldes durante as primeiras 24 horas com face superior protegida por uma placa de vidro. Após a desforma os CPs foram imersos em água saturada com hidróxido de cálcio para cura até o dia da realização dos ensaios de resistência à compressão.

Tabela 4: Traço, código referente à moldagem dos corpos de prova, tipo e quantidades de aditivo, pH e quantidade de água adicionada.

Traço	Tipo	Adição		Água	
		Substituição (%)	Quantidade (g)	pH	Quantidade (g)
T002	PSS09	1,0	6,2	neutro	300
T003	-	-	-	neutro	300
T004	PSS09	0,2	1,3	neutro	300
T005	PSS11	1,0	6,2	neutro	300
T006	Plastificante comercial	0,5	3,2	neutro	300
T007	PSS11	0,5	3,1	12	300
T008	PSS03	1,0	3,1	12	300
T009	PSS12	0,5	3,1	2	300
T010	PSS12	0,5	3,2	12	300
T011	-	-	-	12	300
T014	PSS13 solução	1	36 mL solução 17%p/p	12	300
T015	-	-	-	neutro	336
T016	-	-	-	12	336

Fonte: a autora.

#### 4.5.2 Índice de consistência

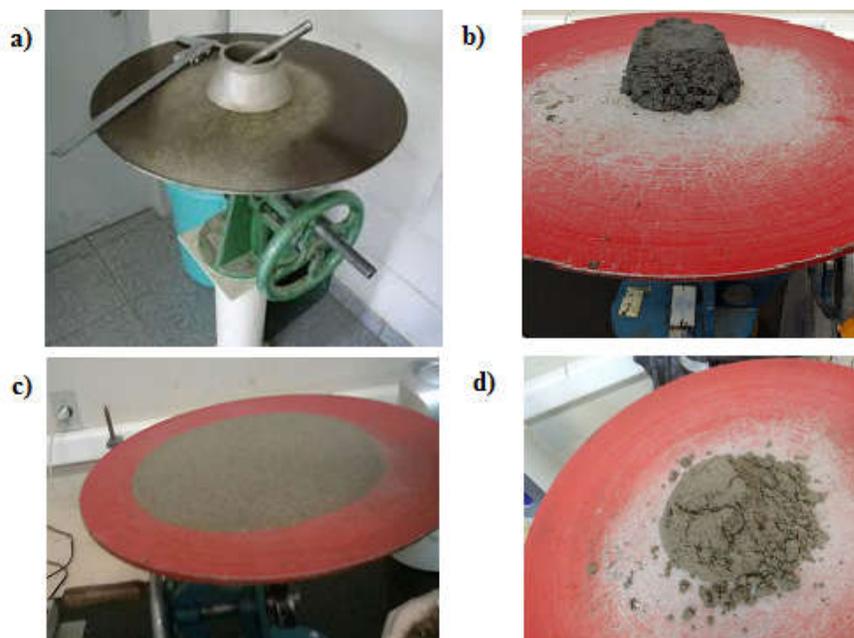
A trabalhabilidade do concreto ou argamassa fluidos está relacionada, segundo a *British Standards Institution*, à facilidade de manipulação e adensamento do material

(ISAIA, 2011). O índice de consistência foi usado como meio de medir a trabalhabilidade da argamassa sendo que quanto maior o espalhamento da massa na mesa (*flow table*) maior é o valor do índice, ou seja, maior trabalhabilidade.

O índice de consistência das argamassas produzidas foi medido de acordo com a norma NBR 7215. As medidas foram feitas imediatamente após a preparação da argamassa. Após o preenchimento do molde e a posterior retirada deste, foram feitos 30 movimentos verticais na mesa durante 30 segundos. Os diâmetros finais foram medidos com auxílio de régua.

A Figura 15 ilustra o ensaio de índice de consistência. A mesa para determinação de consistência (*flow table*), o molde tronco-cônico, o paquímetro e o soquete estão ilustrados em (a), a pasta após a retirada do molde no início do ensaio está representado em (b) e os dois possíveis resultados após os movimentos verticais: o espalhamento da pasta (c) e o resultado o qual não foi possível medir o espalhamento (d), representado nos resultados como n/a.

Figura 15: Material e resultados possíveis do ensaio de consistência.



Fonte: a autora

### 4.5.3 Ensaios de compressão

A resistência mecânica do concreto é o parâmetro mais empregado para avaliar a qualidade do material. A resistência à compressão axial do concreto pode ser associada (direta ou indiretamente) com outras propriedades do concreto endurecido, principalmente àquelas relacionadas à durabilidade (ISAIA, 2011). Os resultados são expressos em Megapascal (MPa), e são obtidos pela divisão da carga de ruptura pela área da seção transversal do corpo de prova.

Para o rompimento dos corpos-de-prova foi utilizada a norma NBR 7215. O ensaio de compressão foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Materiais do Departamento de Engenharia de Transportes do Cefet-MG, em equipamento universal de ensaios informatizada EMIC com capacidade máxima de 300 KN, e conectada aos softwares TESC e Vmaq. Foi utilizada a taxa de incremento de tensão de 0,25 MPa.s<sup>-1</sup>. Foram ensaiados no mínimo 4 corpos-de-prova para cada traço. Os softwares utilizados fornecem, dentre outros dados, os valores de tensão máxima de ruptura, alongamento e módulo elástico. Para as análises foram usados os valores de tensão máxima de ruptura. Os corpos de prova foram ensaiados com a idade de 28 dias.

A partir das resistências à compressão individuais dos corpos-de-prova foi calculada a resistência média e o desvio padrão para cada traço. Quando o desvio relativo máximo (Equação 4) foi superior a 6%, o valor do CP em questão foi desconsiderado e uma nova média foi calculada, conforme instrui a norma NBR7215.

$$\text{Desvio relativo máximo (\%)} = \left( \frac{\text{Valor medido} - \text{média}}{\text{média}} \right) 100 \quad \text{Equação 4}$$

Para analisar os dados de resistência à compressão foram usados análise de variância (ANOVA), técnica estatística que verifica se existe uma diferença significativa entre as médias dos grupos analisados. A ANOVA apresenta como resposta se as médias são estatisticamente semelhante entre os grupos ou se existe pelo menos uma média estatisticamente diferente entre os grupos avaliados. Como complemento para o estudo de análise de variância foi realizado também o teste de comparação de médias, ou Teste de Tukey. O Teste de Tukey é usado para comparar as médias entre dois grupos, permitindo assim identificar os traços que

apresentavam médias significativamente diferentes e médias não significativamente diferentes, dois a dois (NETER *et al.*, 1996)

## 5 Resultados e discussão

---

### 5.1 Sulfonação do poliestireno

#### 5.1.1 Sulfonação homogênea

Durante a sulfonação homogênea foi possível perceber, desde o momento da adição do agente sulfonante, mudança de cor no meio reacional de incolor para amarelo escuro e depois marrom. Ao final do processo, na adição do álcool isopropílico foi possível perceber que ainda havia presença de agente sulfonante e/ou ácido sulfúrico, uma vez que houve produção de bolhas e liberação de calor indicando um processo altamente exotérmico.

Apenas para os PSS que apresentaram baixa solubilidade em água foi possível a precipitação do meio reacional utilizando solução de água e cloreto de sódio.

O PSS produto da sulfonação homogênea apresenta cores diferentes para diferentes graus de sulfonação que variam do amarelo claro a marrom claro com o aumento dos grupos sulfonato na cadeia polimérica.

#### 5.1.2 Sulfonação heterogênea

O produto da sulfonação heterogênea é uma massa escura de aspecto borrachoso. O PSS obtido apresenta grande solubilidade em água, o que tornou sua purificação difícil. Além da alta solubilidade, o polímero encapsulou parte do ácido sulfúrico que não reagiu. Desta forma decidiu-se não purificar o material e usá-lo de acordo com Assunção (2005). Os PSS, produtos da sulfonação heterogênea, não foram caracterizados pois esse excesso de ácido possivelmente geraria resultados com baixo grau de precisão, e por isso seriam inconclusivos.

### 5.2 Ensaio de solubilidade

As amostras PSS01, PSS02, PSS03, PSS05 e PSS08 são solúveis somente em diclorometano, evidenciando caráter menos polar para estas amostras. Logo, este resultado indica que o grau de sulfonação foi menor para estas amostras.

A amostra PSS06 é parcialmente solúvel em água e completamente solúvel em álcool isopropílico. A amostra também é solúvel em uma solução 80% água e 20% álcool isopropílico, logo pode-se concluir que a amostra PSS06 apresenta um grau de sulfonação maior do que as amostras PSS01, PSS02, PSS03, PSS05 e PSS08.

As amostras PSS07 e PSS09 são completamente solúveis em água, o que evidencia maior caráter polar em relação às demais amostras, logo, maior inserção de grupos -SO<sub>3</sub>H no polímero. Esta amostras apresentam maior grau de sulfonação.

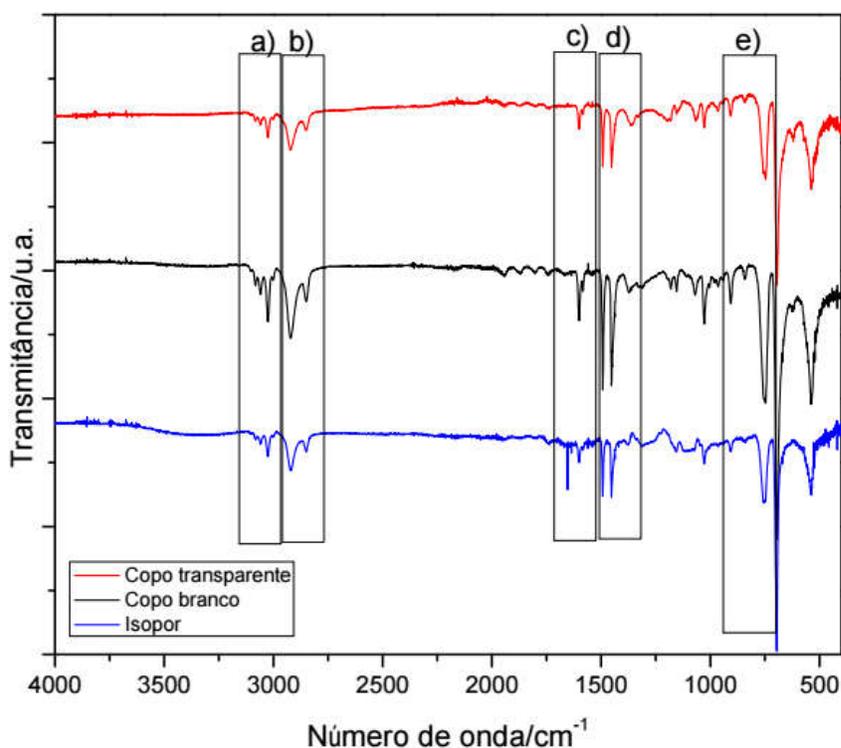
Com base nas solubilidades foram escolhidos 3 polímeros distintos, cada um com grau de sulfonação diferente. O polímero identificado com PSS03 apresenta o menor grau de sulfonação, o PSS06 apresenta grau intermediário e o PSS07 apresenta o maior grau de sulfonação das amostras sulfonadas.

O objetivo de selecionar materiais com graus de sulfonação diferentes é de poder avaliar o efeito do grau de sulfonação de cada PSS nas propriedades superplastificantes do respectivo aditivo e mecânicas no compósito final formado.

### 5.3 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho para os materiais de partida de poliestireno estão apresentados na Figura 16 (p. 53). As bandas típicas da vibração de estiramento C-H do anel aromático podem ser identificadas em 3025 cm<sup>-1</sup> (a), a banda em 2840 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento simétrico de CH<sub>2</sub> também é observada (b), assim como a deformação assimétrica destes grupos em 1450 cm<sup>-1</sup> (d). Outra banda a destacar inclui a vibração do esqueleto aromático em 1600 cm<sup>-1</sup> (e). As bandas entre 906 cm<sup>-1</sup> e 750 cm<sup>-1</sup> foram associadas à vibração de deformação do C-H do anel aromático (FERREIRA, 2016; JANCAR, 2000; CRISTOVAN *et al.*, 2005). Ainda em (c), no espectro do EPS, é possível observar a presença da banda fina na região de 1770 cm<sup>-1</sup> relativa a CO<sub>2</sub> preso na estrutura, uma vez que esse gás fica aprisionado na rede formada no poliestireno expandido.

Figura 16: Espectro de infravermelho dos materiais de poliestireno



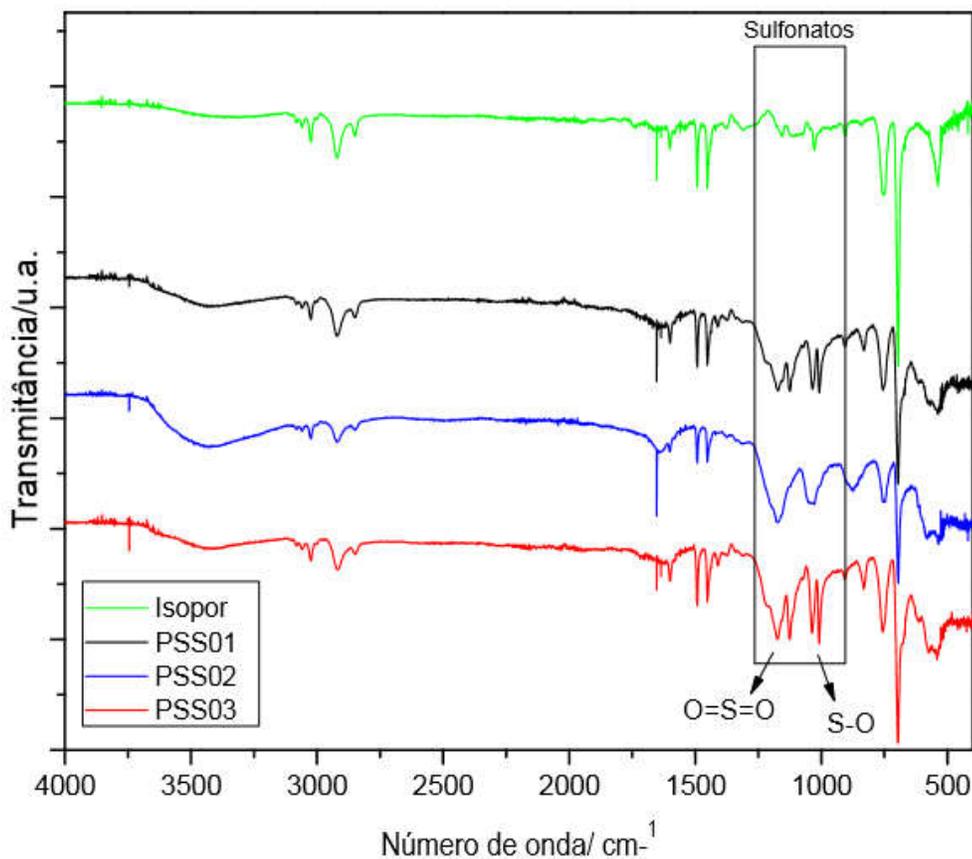
Fonte: a autora

As amostras PSS01, PSS02 e PSS03 foram produzidas nas mesmas condições, variando apenas o material de partida para que fosse possível avaliar qual material de partida seria mais adequado para ser empregado. De acordo com os espectros de absorção na região do infravermelho do material de partida e das amostras (Figura 17; p. 54) foi possível perceber a formação de um novo composto. Nos espectros dessas amostras, PSS01, PSS02 e PSS-3, foi possível observar a banda do estiramento simétrico do grupo  $-\text{SO}_3^-$ , na região de  $1.040\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento assimétrico do mesmo grupo na região de  $1.180\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas evidenciam qualitativamente a presença de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  ligado ao anel aromático nas amostras. Outra evidência da substituição no anel é a presença da banda na região de  $800\text{ cm}^{-1}$  característica do anel benzênico 1,4-dissubstituído, ou seja, a sulfonação ocorreu na posição *para* dos anéis benzênicos. Cristovan e colaboradores (2005) apresentaram espectro bem semelhante para uma amostra pura de PSS comercial. As bandas largas em  $3.500\text{ cm}^{-1}$  observadas nos espectros do PSS01, PSS02 e PSS03 são referentes à ligação O-H da água, uma vez que o

PSS é um material de natureza higroscópica (SOLDI, 2009). A semelhança entre os espectros indica que mesmo partindo de polímeros de fontes diferentes os produtos formados são bastante semelhantes. Na amostra PSS02 houve fusão das bandas referentes ao sulfonato que pode ter sido causada por cargas ou aditivos no polímero. A Figura 18 (p. 55) apresenta o espectro de infravermelho das amostras PSS01, PSS02 e PSS03 com ênfase na região de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ ,

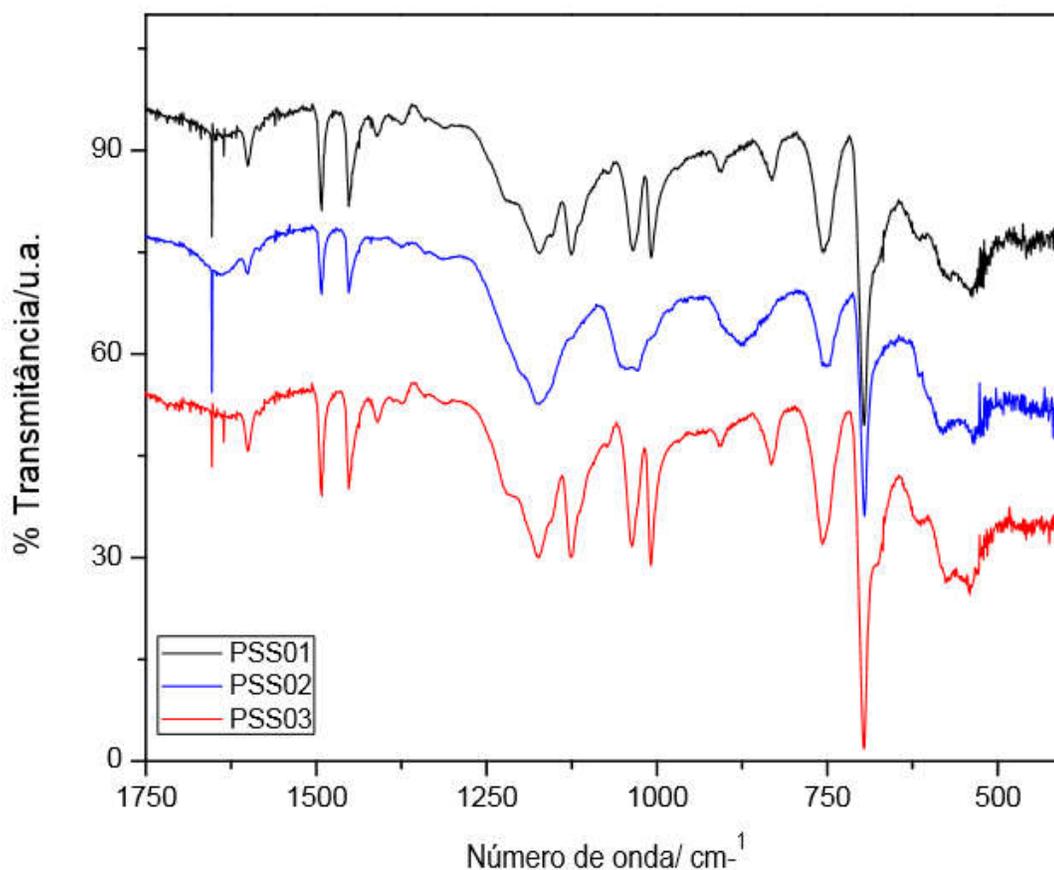
O material escolhido como material de partida para as sínteses seguintes foi o isopor®, uma vez que esse material, por ser muito leve e volumoso, contribui de maneira mais significativamente, em relação aos demais materiais de partida, para o impacto visual dos resíduos em aterros e lixões. O problema atual para a reciclagem do PS expandido reside no custo de seu transporte, devido a sua baixa densidade.

Figura 17: Espectro de infravermelho do isopor® e das amostras PSS1, PSS2 e PSS3.



Fonte: a autora

Figura 18: Espectro de infravermelho do isopor® e das amostras PSS1, PSS2 e PSS3 na região entre 400  $\text{cm}^{-1}$  e 1750  $\text{cm}^{-1}$ .

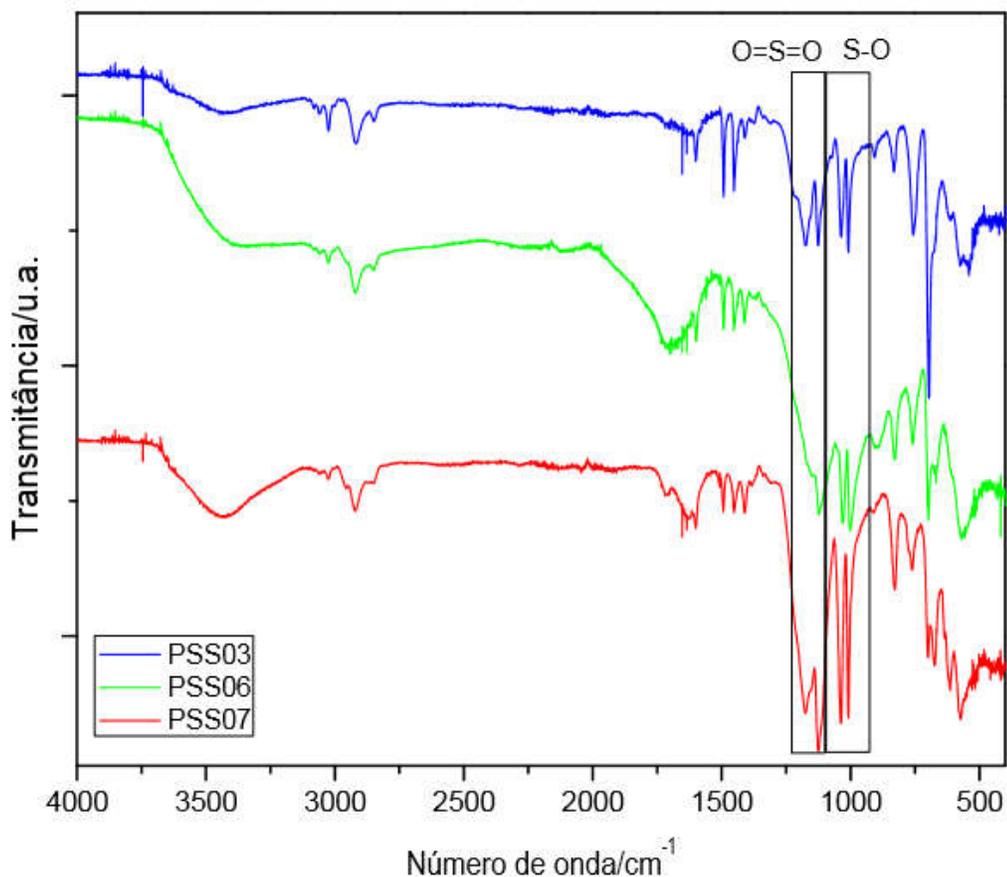


Fonte: a autora.

A Figura 19 (p. 56) apresenta os espectros para as amostras PSS03, PSS06 e PSS07.

As bandas características da sulfonação descritas para as amostras PSS01, PSS02 e PSS03, estão presentes também nos produtos PSS06 e PSS07. Estão presentes as bandas do estiramento simétrico do grupo  $-\text{SO}_3^-$  ( $1.040 \text{ cm}^{-1}$ ) e o estiramento assimétrico do mesmo grupo ( $1.180 \text{ cm}^{-1}$ ) e a banda do benzeno dissustituído em posição *para* ( $1.130 \text{ cm}^{-1}$ ). O mesmo ocorre com a banda em  $3.500 \text{ cm}^{-1}$ , larga, referente à ligação O-H devido à presença de umidade. A Figura 20 (p.57) dá ênfase na região de  $500 \text{ cm}^{-1}$  a  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , região das vibrações do grupo sulfonato e também da banda referente ao anel aromático 1,4-dissustituído.

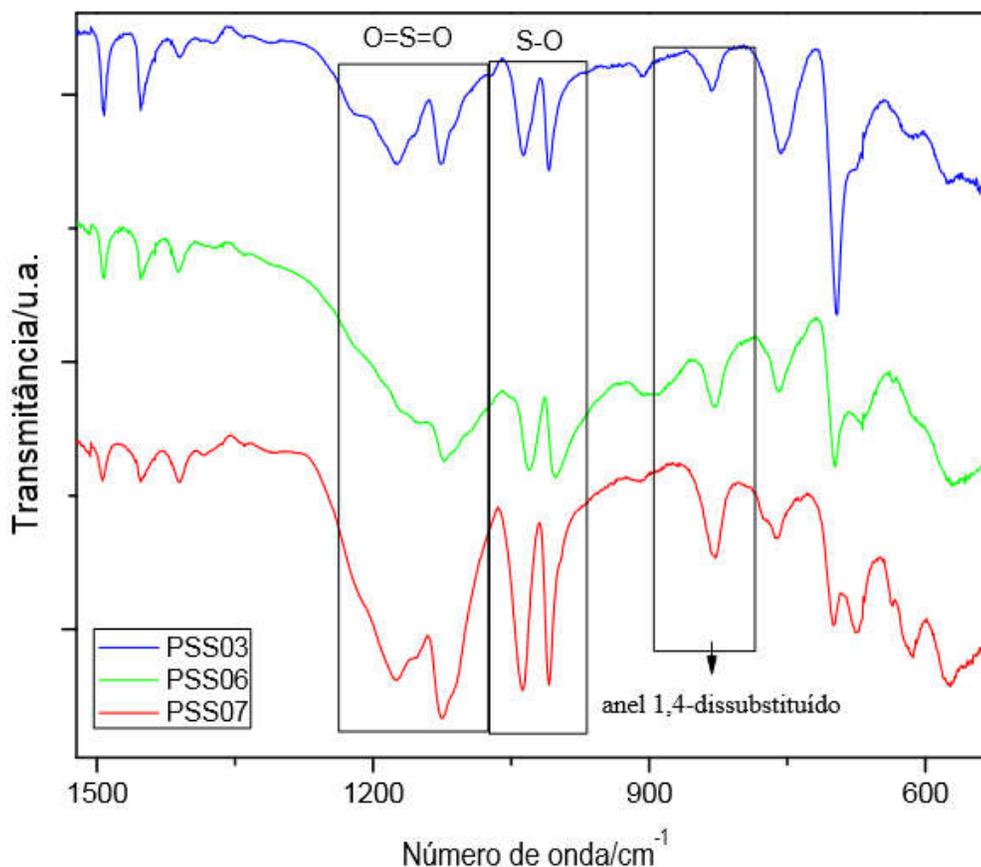
Figura 19: Espectro de infravermelho das amostras PSS03, PSS06 e PSS07.



Fonte: a autora

A técnica de Espectroscopia na região do infravermelho é eficiente na identificação dos grupos funcionais e nas novas ligações formadas, e foi feita de maneira qualitativa, portanto não fornece informações necessárias sobre o grau de sulfonação dos produtos obtidos na sulfonação. Entretanto, é possível perceber que as bandas referentes ao grupo sulfonato são mais intensas à medida que aumenta a solubilidade da amostra em solventes polares, ou seja, aumenta o teor grupo  $\text{-SO}_3^-$  nas amostras.

Figura 20: Espectro de infravermelho do isopor® e das amostras PSS03, PSS06 e PSS07 na região entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: a autora

#### 5.4 Grau de sulfonação

A Tabela 5 (p.58) apresenta os resultados da determinação do teor de enxofre empregando a técnica de ICP-OES. Para cada amostra a análise foi realizada em duplicata. O valor médio entre os dois resultados foi o valor usado para os cálculos de determinação do grau de sulfonação.

A partir desses resultados e dos dados de massa molar do enxofre, do grupo sulfonato e da unidade repetitiva do poliestireno foi possível calcular o grau de sulfonação  $-\text{SO}_3\text{H}$  substituído e o grau de sulfonação em mmol/g. Os resultados estão apresentados na Tabela 6 (p. 58).

Tabela 5: Resultado da determinação de enxofre das amostras PSS03, PSS06 e PSS07.

<b>Amostra</b>	<b>Resultado 1 (%)</b>	<b>Resultado 2 (%)</b>	<b>Valor médio (%)</b>	<b>Desvio padrão (%)</b>
PSS03	3,978	4,047	4,01	0,05
PSS06	5,668	5,906	5,8	0,2
PSS07	8,437	8,905	8,7	0,3

1% = 10.000 ppm ( $\text{mg.kg}^{-1}$  ou  $\text{mg.L}^{-1}$ )

Fonte: a autora.

A partir desses resultados e dos dados de massa molar do enxofre, do grupo sulfonato e da unidade repetitiva do poliestireno foi possível calcular o grau de sulfonação  $-\text{SO}_3\text{H}$  substituído e o grau de sulfonação em mmol/g. Os resultados estão apresentados na Tabela 6 (p. 56).

Tabela 6: Grau de sulfonação das amostras PSS03, PSS06 e PSS07.

<b>Amostra</b>	<b><math>-\text{SO}_3\text{H}</math> substituído (%)</b>	<b><math>-\text{SO}_3\text{H}</math> (mmol/g)</b>
PSS03	14,7	1,27
PSS06	22,2	1,83
PSS07	36,7	2,71

Fonte: a autora.

Os resultados de grau de sulfonação estão de acordo com os ensaios de solubilidade e indicam que, como esperado, o aumento do grau de sulfonação aumenta a solubilidade do polímero em solventes polares. O PSS03, que tem cerca de 3 unidades monoméricas sulfonadas a cada 20 unidades de repetição apresenta baixa polaridade, é solúvel em diclorometano, um solvente de baixa polaridade e insolúvel em solventes mais polares como a água. O PSS06 apresenta cerca de 5 unidades ligadas ao grupo ácido sulfônico a cada 20 unidades monoméricas e com isso é mais polar que o PSS03. O PSS06 não é solúvel em diclorometano nem em

água, mas é solúvel em álcool isopropílico que é um solvente de polaridade intermediária entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . No caso do PSS07 que apresenta por volta de sete unidades sulfonadas a cada 30 unidades monoméricas a cadeia se torna polar suficiente para que seja solúvel em água.

Os valores encontrados para as três amostras são inferiores aos valores teóricos, ou ideais. Kucera (2000) sulfonou pelo método homogêneo três poliestirenos de diferentes pesos moleculares médios ( $M_w$ ) e relatou um limite de sulfonação de aproximadamente 26% para o menor  $M_w$  ( $3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e aproximadamente 17% para o maior  $M_w$  ( $2\,000\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Martins (2003) relata a sulfonação do poliestireno na faixa de 15 a 40%, entretanto, não deixa claro se esse intervalo foi planejado ou se a sulfonação atingiu um limite de 40%. Nenhum dos autores discute os fatores que levam a um valor limite no grau de sulfonação. Contudo, é possível especular que este limite esteja associado ao impedimento estérico, pelo fato do acetilsulfato ser um agente sulfonante brando, pela solubilidade do produto no meio reacional ou até mesmo uma combinação dessas hipóteses. Existe ainda a possibilidade de dessulfonação da amostra, fato que, caso ocorra, leva a um grau de sulfonação inferior ao esperado, uma vez que na dessulfonação há o desligamento de grupos sulfonato ligados ao anel.

## 5.5 Índice de consistência

Os resultados do índice de consistência dos traços produzidos são apresentados na Tabela 7 (p. 60).

O traço controle, T003, produzido com as quantidades descritas na norma NBR7215 e sem a presença de aditivos, apresentou índice de consistência de 181,0 mm. T011 foi produzido com as mesmas quantidades de T003, porém, o pH da água foi ajustado para 12 com hidróxido de sódio antes de começar a produção da argamassa. T011 apresentou melhor índice de consistência, em relação a T003, com o valor do índice de 207,5 mm. A melhora na trabalhabilidade da argamassa ocorreu pois o NaOH diminui a tensão superficial da água e com isso melhora a dispersão das partículas de cimento, tornando a pasta mais homogênea.

Tabela 7: Índice de consistência para os traços produzidos.

Traço	Aditivo utilizado	% em massa do aditivo	Índice de consistência (mm)
T002	PSS09	1,0	N/A
T003	-	-	181,0
T004	PSS09	0,2	175,0
T005	PSS11	1,0	N/A
T006	Plastificante comercial	0,5	297,5
T007 <sup>b</sup>	PSS11	0,5	N/A
T008 <sup>b</sup>	PSS03	1,0	200,0
T009 <sup>a</sup>	PSS12	0,5	N/A
T010 <sup>b</sup>	PSS12	0,5	160,0
T011 <sup>b</sup>	-	-	207,5
T014 <sup>*b</sup>	Solução PSS13	1	310,0
T015 <sup>*</sup>	-	-	270,0
T016 <sup>*b</sup>	-	-	308,0

N/A = não foi possível medir índice de consistência

\*maior quantidade de água em relação aos outros traços

a = pH 2; b = pH 12

Fonte: a autora.

No traço T006, além das quantidades indicadas na norma, foi adicionado 0,5% em massa do aditivo MC Powerflow 1180 da MC Bauchemie Brasil. T006 apresentou índice de consistência de 297,5 mm, ou seja, o superplastificante melhorou a trabalhabilidade da argamassa aumentando em 64% o índice de consistência.

Pelos resultados observados para os traços T002 e T004, o uso do PSS09, resultante da sulfonação homogênea, como aditivo não provocou melhora na trabalhabilidade da argamassa, inclusive, quanto maior a quantidade de PSS09 utilizada, menor foi o índice de consistência.

Ao utilizar os PSS provenientes da rota heterogênea nos traços T005, T007, T009 e T010 não houve melhora na trabalhabilidade da massa. Comparando T009 e T010 é possível perceber a influência do NaOH, que age melhorando o índice de consistência.

De maneira geral o uso do PSS não influenciou positivamente na trabalhabilidade da argamassa. Com exceção de T008, no qual foi utilizado o PSS com menor grau de sulfonação entre os poliestireno parcialmente sulfonados testados, todos os traços contendo PSS apresentaram performance inferior aos traços de controle. Teoricamente, por não ser solúvel em água, o PSS03, usado no T008, não age como superplastificante, pois não é capaz de agir como dispersante quando o polímero não está solubilizado. A presença de NaOH para ajustar o pH da água apresentou maior influência sobre o índice de consistência do que o uso do polímero, como fica evidenciado na comparação entre os traços T002, T003 e T011. A presença de hidróxido de sódio diminui a tensão superficial da água aumentando sua molhabilidade junto ao cimento, por isso há melhora na trabalhabilidade na presença de NaOH.

A partir dos resultados obtidos para o PSS03 (menor grau de sulfonação) e para o PSS09 (maior grau de sulfonação), foi decidido que não seria necessário testar o PSS06, que possui grau de sulfonação intermediário ao PSS03 e PSS09.

Assunção *et al.* (2005), Royer *et al.* (2005), Omena (2012) e Motta *et al.* (2016) afirmaram obter melhor trabalhabilidade de concretos e argamassas com o uso do PSS obtido por sulfonação heterogênea. Entretanto, pode ter havido um equívoco quanto ao fator que causou essa melhora. Todos esses autores fizeram uma solução com o polímero e usaram hidróxido de sódio para neutralizar a solução. Ao utilizar essa solução na produção da argamassa, a adição não era apenas do polímero como aditivo, mas também de uma quantidade extra de água e também de hidróxido de sódio, fatores responsáveis pela melhora da trabalhabilidade da argamassa. Ao comparar o índice de consistência dos traços T0014 e T0016 fica evidente que a melhora na trabalhabilidade da massa não foi causada pelo polímero, e sim pela quantidade de água extra adicionada e uso do hidróxido de sódio.

## 5.6 Ensaio de compressão

A Tabela 8 foi construída a partir dos dados de resistência à compressão obtidos após 28 dias da confecção dos corpos-de-prova. De acordo com a Equação 4 (p. 49), os CPs que apresentaram desvio relativo superior a 6% estão identificados com asterisco.

Tabela 8: Resultados individuais de resistência à compressão (MPa), média (MPa) e desvio padrão (MPa).

Resistência à compressão (MPa)							
Traço	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	Desvio padrão
T002	53,56	52,90	51,41	52,27	49,76	51,98	1,47
T003	50,08	48,97*	50,72	53,61	50,57	51,74	1,38
	51,58	53,86	59,00*	51,58	51,92		
T004	52,06	56,56	54,88	56,66	56,73	55,38	2,01
T005	43,91	45,91*	42,02	39,26	45,17	42,59	2,57
T006	56,47	63,42*	58,10	59,21	60,48	58,57	1,70
T007	47,74	49,57	49,46	48,45	49,62	48,97	0,84
T008	50,40	49,36	51,65	48,30	52,47	50,44	1,68
T009	46,59	52,99*	48,4	49,29	51,19	48,87	1,91
T010	44,81	45,11	45,39	46,12	42,21	44,73	1,49
T011	52,24	51,83	55,45	54,27	-	53,45	1,71
T014	46,16	42,81	48,38*	43,75	43,07	43,95	1,53
T015	44,8	46,85	45,63	46,47	42,16*	45,94	0,91
T016	35,68	36,41	35,85	35,05	33,09	35,22	1,28

\* = valor desconsiderado para cálculo da média.

Fonte: a autora.

Foi feita análise de variância (ANOVA) para os valores dos resultados de resistência à compressão. O resultado, apresentado na Tabela 9, indica que há pelo menos um traço com resultados de resistência à compressão estatisticamente diferente dos demais traços.

Tabela 9: Análise de variância (ANOVA) para os resultados de resistência à compressão.

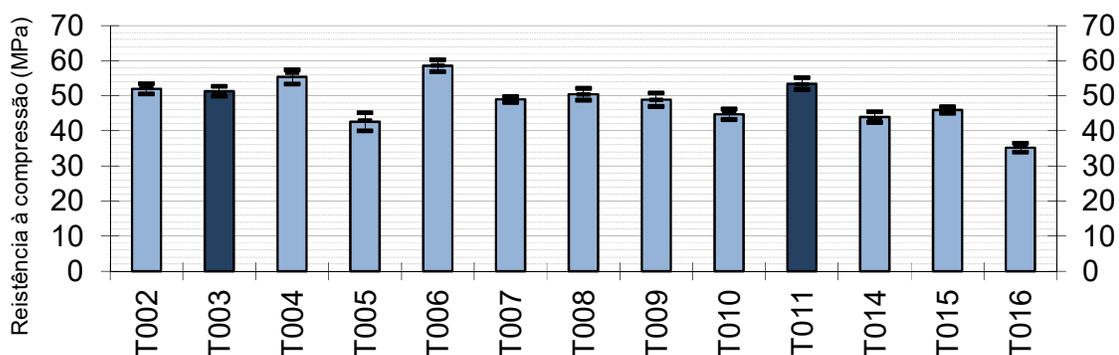
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2249,276	12	187,4397	85,83507	7,13E-30	1,943617
Dentro dos grupos	113,5534	52	2,183719			
Total	2362,83	64				

Fonte: a autora

Após o resultado da ANOVA, foi conduzido entre os traços, dois a dois, o teste de Tukey. O resultado está expresso na Tabela 10 (p. 64), onde, para cada par de traços, a letra *d* significa que as médias dos resultados de resistência à compressão são significativamente diferentes e a letra *s* significa que as médias não são significativamente diferentes.

A partir dos dados da Tabela 8 foi criado o gráfico apresentado na Figura 21.

Figura 21: Resistência à compressão dos traços.



Fonte: a autora

Tabela 10: Resultado do teste de Tukey entre os traços.

	T003	T004	T005	T006	T007	T008	T009	T010	T011	T014	T015	T016
T002	s	d	d	d	s	s	s	d	s	d	d	d
T003	-	d	d	d	s	s	s	d	s	d	d	d
T004	-	-	d	s	d	d	d	d	s	d	d	d
T005	-	-	-	d	d	d	d	s	d	s	d	d
T006	-	-	-	-	d	d	d	d	d	d	d	d
T007	-	-	-	-	-	s	s	d	d	d	s	d
T008	-	-	-	-	-	-	s	d	s	d	d	d
T009	-	-	-	-	-	-	-	d	d	d	s	d
T010	-	-	-	-	-	-	-	-	d	s	s	d
T011	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d	d	d
T014	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	s	d
T015	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d

s = médias não significativamente diferentes

d = médias significativamente diferentes

Fonte: a autora.

No gráfico da Figura 21 (p. 63) o azul escuro representa os traços controle, feitos sem adição de aditivos e/ou sem acréscimo de volume de água, T003 e T011. O primeiro foi produzido com água potável sem ajuste de pH, já T011 teve a água ajustada para pH 12 com hidróxido de sódio. Utilizando o teste de Tukey, Tabela 10, foi possível determinar que os dois traços são estatisticamente semelhantes, ou seja, o ajuste do pH melhorou a trabalhabilidade da massa porém não interferiu significativamente na resistência à compressão para a idade testada.

O T006 foi produzido com o superplastificante comercial e apresentou, além da trabalhabilidade melhorada, maior resultado para resistência à compressão dos traços testados.

Não foi possível identificar um padrão de comportamento da resistência à compressão de acordo com os aditivos utilizados. Os traços T002, T007, T008 e T009 são estatisticamente similares ao traço controle, T003, e cada um desses traços usou um PSS de grau de sulfonação diferente. Já T004 apresentou uma resistência média maior do que o grupo controle e do que o traço T002, apesar da presença do mesmo PSS do traço T002, porém numa concentração inferior. Os demais traços (T005, T010, T014, T015 e T016) apresentaram resultados estatisticamente diferentes dos traços controles com valores inferiores a eles.

Os traços que levaram maior quantidade de água (T014, T015 e T016) apresentaram desempenho inferior aos traços de referência, o que está de acordo com a *lei de Abrams da relação água/cimento*, que afirma que, salvo para relações *a/c* abaixo de 0,3, o aumento da relação água/cimento causa um decréscimo na resistência à compressão do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Os traços T014 e T015 são estatisticamente semelhantes, porém estatisticamente distintos de T016, que apresentou resistência máxima média cerca de 20% menor que T014 e T015. Para moldar os corpos-de-prova para o traço T016 a pasta estava muito fluida, fato que dificultou a compactação e gerou CPs porosos, que justificam o valor de resistência à compressão mais baixo.

É interessante destacar que, mesmo não havendo interferência nos resultados de resistência à compressão na idade de 28 dias, a longo prazo pode não ser interessante utilizar o PSS resultante da sulfonação heterogênea da maneira como foi utilizada nesse trabalho e também descrita por Assunção *et al.* Como não foi feita a purificação do polímero, este foi utilizado com alguma quantidade de ácido sulfúrico encapsulado. O ácido foi neutralizado com hidróxido de sódio, portanto, foi adicionado às argamassas alguma quantidade de sulfato de sódio em solução. Nas argamassas e concretos o íon sulfato pode levar à formação de um composto expansivo (sulfoaluminato de cálcio) que compromete a estabilidade do concreto endurecido. Os íons sulfato podem também provocar a diminuição progressiva da resistência e perda de massa de concretos e argamassas devido à perda de coesão dos produtos de hidratação do cimento (ISAIA, 2011).

## 6 Conclusão

---

A reação de sulfonação do poliestireno utilizando acetilsulfato como agente sulfonante foi bem sucedida para os três materiais de partida testados: poliestireno expandido, copo transparente e copo branco. O ensaio de solubilidade indicou que foram alcançados pelo menos três graus de sulfonação distintos, fato confirmado com a espectrometria de emissão ótica com plasma, utilizada para quantificar o teor de enxofre e a partir deste calcular o grau de sulfonação. Variando a quantidade de agente sulfonante e o tempo de reação foram obtidos diferentes graus de sulfonação (-SO<sub>3</sub>H substituído): 14,4%, 22,2% e 36,7%. Estes dois fatores foram primordiais no controle do grau de sulfonação.

A rota de sulfonação heterogênea levou a um produto que acredita-se ser o poliestireno sulfonado com grau de sulfonação superior aos produtos obtidos via sulfonação homogênea, porém, a dificuldade em purificar o produto tornou inviável sua caracterização pelos métodos propostos.

A análise dos espectros de infravermelho por FTIR dos produtos permitiu identificar bandas referentes à presença dos grupos sulfonato nas regiões de 1040 cm<sup>-1</sup> e 1180 cm<sup>-1</sup>, assim como a presença da banda em 810 cm<sup>-1</sup>, relativa à posição *para* de inserção do grupo no anel aromático.

Quanto ao desempenho do polímero como aditivo superplastificante para argamassas e concretos, os índices de consistência dos diferentes traços produzidos levam à conclusão que o PSS, nos graus de sulfonação testados, não provocou melhora na trabalhabilidade da argamassa. Os ensaios de resistência à compressão demonstram que o maior índice de consistência e maior resistência à compressão foram obtidos para o traço com 0,5% do superplastificante comercial. Os traços que tiveram adição de água além dos 300 mL previstos na norma apresentaram menor resistência à compressão, como previsto na *lei de Abrams da relação água/cimento*, uma vez que a razão *a/c* foi maior do que nos traços que utilizaram o volume de água indicado na NBR7215. Os demais traços apresentaram comportamento semelhante referente à resistência à compressão, independente da adição do PSS.

## 7 Sugestões de trabalhos futuros

---

- Alterar parâmetros de síntese no intuito de produzir polímeros com graus de sulfonação mais altos.
- Melhorar a purificação do PSS da rota heterogênea.
- Estudar os efeitos de PSS com maiores graus de sulfonação na trabalhabilidade de argamassas.

# Referências bibliográficas

---

ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>> Acesso em: 18 jan. 2017

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

ABRAPEX: Associação Brasileira do Poliestireno Expandido. Disponível em <<http://www.abrapex.com.br>> Acesso em: 12 jul. 2015.

ASSUNÇÃO, R.M.N *et al.* 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.

BAIGL, D; SEERY, T.A.P; WILLIAMS, C.E. Preparation and characterization of hydrosoluble, partially charged poly(styrenesulfonate) of various controlled charge fractions and chain lengths. **Macromolecules**, v.35, p.2318-2326, 2002.

BECKER, C.M. **Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas**. 2007. 78f. Dissertação (Mestrado) - PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CARRETTA, N.; TRICOLI, V.; PICCHIONI, F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation. **Journal of Membrane Science**, v.166, p.189-197, 2000.

CHAUKURA, N. *et al.* Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v.107, p.157-165, 2016.

CHEN, Y.N.; CHUNG, P.Y.; YEN, S.C. Conductivity and methanol permeability of sulfonated polystyrene membrane with dispersed montmorillonite nanoclay. **Polymer Composites**, v.33, p.2105-2113, 2012.

CRISTOVAN, F.H. *et al.* Preparação e caracterização óptica de filmes de poli(estireno sulfonados) dopados com neodímio. **Química Nova**, v.28, n.6, p.964-967, 2005.

CROMPTON, R. **Characterization of Polymers, Vol. II**. Shrewsbury: iSmithers Rapra Publishing, 2009. 540p.

ELABD, Y.A.; NAPADENSKY, E. Sulfonation and characterization of poly (styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities. **Polymer**, v.45, p.3037-3043, 2004.

EL-GAMAL, S.M.A.; EL-NOWAIZER, F.M.; AL-BAITY, A.O. Effect of superplasticizers on the hydration kinetic and mechanical properties of Portland cement pastes. **Journal of Advanced Research**, v.3, p.119-124, 2012.

EPS BRASIL. Disponível em < [www.epsbrasil.eco.br](http://www.epsbrasil.eco.br) > Acesso em: 18 jan. 2017.

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

GOLAZEWSKY, J. Influence of cement properties on new generation superplasticizers performance. **Construction and Building Materials**, v.5, p.586-596, 2012.

GUTIÉRREZ, C. *et al.* Reduction of the carbon footprint through polystyrene recycling: Economical evaluation. **Process Safety and Environmental Protection**, v.101, p.144-151, 2016.

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**. 2013, 227f. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, São Paulo.

HAZARIKA, M.; MALKAPPA, K.; JANA, T. Particle-size-dependent properties of sulfonated polystyrene nanoparticles. **Polymer International**, n.61, p.1425-1432, 2012.

HUANG, H. *et al.* Improvement on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer (PCE) and its influence on durability of concrete. **Construction and Building Materials**, v.110, p.293-299, 2016.

INAGAKI, Y. *et al.* Reclamation of waste polystyrene by sulfonation. **Langmuir**, v.15, p.4171-4175, 1999.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, Ibracon, 2011, 931p.

JØRGENSEN, M.; NORRMAN, K.; KREBS, F.C. Stability/degradation of polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.92, p.686-714, 2008.

KIM, S. *et al.* Direct sulfonation and photocrosslinking of unsaturated poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) for proton exchange membrane of direct methanol fuel cell.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Preliminary study of sulfonation of polystyrene by homogeneous and heterogeneous reaction. **Chem. Papers**, v.50, n.4, p.224-227, 1996.

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.

LIMA, L.F. *et al.* Water based, solution-processable, transparent and flexible grapheme oxide composite as electrodes in organic solar cell application. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.49, n.10, 2016.

MARTINS, C.R. **Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: preparação e caracterização.** 2002, 152f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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.

METHA, P.M.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, Propiedades e Materiais.** São Paulo, 2ª. ed., 2014, 751p.

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: 07 jun. 2016.

MOTTA, L.A.C. *et al.* Argamassa modificada com poliestireno sulfonado produzido a partir de copos plásticos descartados. **Revista Ibracon de estruturas e materiais.** v.9, n.5, p.754-764, 2016.

MULLER, F. **Membranas poliméricas íon-seletivas aniônicas e catiônicas para uso em eletrodialise.** 2013, 105f. Tese (Doutorado) - PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

NETER, J.; KUTNER, M.H.; NACHTSHEIM, C.J.; WASSERMAN, W. **Applied Linear Statistical Models.** 4. ed. WCB/McGraw-Hill, 1996. 1408p.

NORMAN, K.; LARSEN, N.B.; KREBS, F.C. Lifetimes of organic photovoltaics: combining chemical and physical characterization techniques to study degradation mechanisms. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, p.2793-2814, 2006.

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.

ORDOMSKY, V.V. *et al.* Foam supported sulfonated polystyrene as a new acidic material for catalytic reactions. **Chemical Engineering Journal**, v.207-208, p.218-255, 2012.

PLASTIVIDA. Disponível em <<http://www.plastivida.org.br/index.php/sala-de-imprensa?lang=pt>> Acesso em: 18 out 2016.

PROENÇA, M.P. **Desenvolvimento de membranas íon-seletivas com poliestireno sulfonado e polianilina dopada para a aplicação em eletrodialise.** 2009, 113f. Dissertação (Mestrado) - PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PUERTAS, F. *et al.* Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. **Advances in Cement Research**, v.17, n.2. p.77-89, 2005.

RODRIGUES Filho, G. *et al.* Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno. **Química Nova**, v.31, n.8, p.2004-2008, 2008.

ROYER, B.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; RODRIGUES Filho, G. Efeito da aplicação do poliestireno sulfonado (PSSNa) como aditivo em argamassas e concretos de cimento portland CPV32. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.1 p.63-67, 2005.

RUBINGER, C.P.L. *et al.* Characterization of a sulfonated polycarbonate resistive humidity sensor. **Sensors**, v.13, p.2023-2032, 2013.

RUBINGER, C.P.L. *et al.* Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: synthesis and characterization. **Sensors and Actuators B**, v.123, p.42-49, 2007.

SHI, C. *et al.* Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concretes. **Construction and Building Materials**, v.108, p.48-55, 2016.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Tradução Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 490p.

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

SOLDI, R. A. **Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química do poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea**. 2006, 109f. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós graduação em química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

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

WINNEFELD, F. *et al.* Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. **Cement & Concrete Composites**, v.29, p.251-262, 2007.

YAMADA, K. Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers. **Cement and Concrete Research**, v. 4, p.793-798, 2011.

YI, M. *et al.* Modification of a PEDOT:PSS hole transport layer for printed polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.153, p.117-123, 2016.

ZHANG, Y.; KONG, X. Correlation of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.69, p.1-9, 2015.