

Ricardo de Sousa Cunha

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE POLIESTIRENO
EXPANDIDO VIA NANOPRECIPITAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan.

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cunha, Ricardo

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE POLIESTIRENO
EXPANDIDO VIA NANOPRECIPITAÇÃO / Ricardo Cunha ;
orientador, Ariovaldo Bolzan, 2018.

67 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Nanopartículas de
Poliestireno. 3. Reciclagem. 4. Nanoprecipitação. 5.
Acetato de Etila. I. Bolzan, Ariovaldo . II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Ricardo de Sousa Cunha

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE POLIESTIRENO
EXPANDIDO VIA NANOPRECIPITAÇÃO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológico** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 14 de Setembro 2018.

Prof^a. Cíntia Soares, Dr^a
Coordenadora do Curso

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr.
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Luiz Gustavo Rodrigues, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado a minha família e aos meus amigos que me apoiaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade e ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização por disponibilizar o espaço físico para realização dos ensaios experimentais.

Ao Prof. Ariovaldo Bolzan, pela orientação, disponibilidade e por todo conhecimento repassado durante o mestrado.

À CAPES pelo suporte financeiro e bolsa de estudos.

A Empresa Resume Reciclagem e Comércio LTDA por ter disponibilizado as amostras de EPS utilizadas nesse estudo.

À Equipe do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME/UFSC) pelas análises de MEV-FEG.

Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (Nanotec) da UFSC, em especial ao servidor André Roos pela realização das análises de DRX.

A Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, em especial ao servidor Leandro Guarezi pelas análises de DSC.

A Prof^ª. Dr^ª. Susy Varughese do Instituto Indiano de Tecnologia Madras, por suas valorosas contribuições na metodologia empregada nesse trabalho.

Aos docentes e servidores que compõem o Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFSC (PosENQ).

Aos professores Ricardo Antonio Francisco Machado e Luiz Gustavo Rodrigues que se disponibilizaram a compor a banca examinadora desse documento.

A todos os meus amigos do PosENQ e do LCP que me apoiaram durante a formulação desse documento, que não farei distinção nesse trabalho, o meu muito obrigado!

A ciência está atrás do que o universo realmente é, não do que nos faz sentir bem.

Carl Sagan

RESUMO

Neste trabalho foi estudado um método ambientalmente amigável e com agregação de valor na reciclagem de resíduos poliméricos. Utilizou-se um solvente verde/renovável e obteve-se nanopartículas de Poliestireno (PS), a partir de resíduos do Poliestireno Expandido (EPS) por meio da técnica de nanoprecipitação. O resíduo foi dissolvido em acetato de etila e precipitado em álcool etílico. Avaliou-se a concentração do EPS (1, 3, 5, 7 e 9 % m/m), frequência de agitação (1500, 2000 e 2500 RPM) e razão solvente/não-solvente - S/N (1:20, 1:25 e 1:30) na obtenção das nanopartículas. O material precipitado foi caracterizado por meio das técnicas de Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL), Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (EITF), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial Exploratória (CDE). Verificou-se que as menores nanopartículas com diâmetro médio de 401 nm, bem como a menor polidispersividade (0,11) foram obtidas em concentrações de 1% EPS, 2500 RPM e razão S/N 1:30. A morfologia observada das nanopartículas foi esférica e alguns aglomerados foram identificados. Não houve alterações na estrutura química e na amorficidade da amostra. A temperatura de transição vítrea (TG) foi similar ao padrão utilizado. Quanto mais puro, isento de solvente e impurezas for o material reciclado, maior é a faixa viável de utilização industrial deste. Assim, as características obtidas nesse trabalho para as nanopartículas de PS são muito importantes para a valorização do material no mercado de polímeros reciclados.

Palavras-chave: Nanopartículas de Poliestireno; Reciclagem; Poliestireno Expandido; Nanoprecipitação; Acetato de Etila; Caracterização.

ABSTRACT

In this work an environmentally friendly and value-added method was studied in the recycling of polymer waste. A green and renewable solvent was used to obtain nanoparticles from waste expanded polystyrene (EPS) by means of nanoprecipitation technique. The waste was dissolved in ethyl acetate and precipitated in ethyl alcohol. The EPS concentration (1, 3, 5, 7 and 9% w/w), stirring speed (1500, 2000 and 2500 RPM) and solvent/non-solvent –S /N ratio (1:20, 1:25 and 1:30) to prepare the nanoparticles was evaluated. The recycled material was characterized by Dynamic Light Scattering (DLS), Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEGSEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffractometry (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). It was verified that the smaller nanoparticles with a mean diameter of 401 nm as well as the lower polydispersity (0.11) were obtained in concentrations of 3% EPS, 2500 RPM and S / N ratio 1:30. The observed morphology was spherical and any change was observed in the chemical structure of the sample, the glass transition temperature (T_g) was similar and there was no change in the amorphous structure of the sample. How much more pure, solvent-free and impurities are the recycled material, the greater the viable range of industrial use of this, so these characteristics are very important for the valorization of the material obtained in the market of recycled polymers.

Keywords: Polystyrene Nanoparticles; Recycling; Expanded Polystyrene; Nanoprecipitation; Ethyl Acetate; Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática simplificada da molécula do Poliestireno (PS).....	25
Figura 2 – Poliestireno Expandido (EPS) após etapa de expansão.	26
Figura 3 – Principais aplicações do poliestireno expandido no mercado europeu.	27
Figura 4 – Produção nacional do poliestireno expandido expressa em porcentagem segmentada por região no Brasil em 2012.....	28
Figura 5 – Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de campo JEOL JSM-6701F.	31
Figura 6 – Efeito da concentração do EPS no tamanho das nanopartículas obtidas com frequência de agitação de 2500 RPM, razão S/N 1:30 e temperatura de 25 °C.....	40
Figura 7 – Efeito da frequência de agitação no tamanho das nanopartículas obtidas com concentração 1 % (m/m), razão S/N 1:30 e temperatura de 25 °C.	41
Figura 8 – Distribuição de tamanho de partícula para o material reciclado obtido a partir da solução de EPS 1 e 3 %, frequência de agitação 1500 (a; d), 2000 (b; e) e 2500 rpm (c; f) e razão S/N 1:30.....	42
Figura 9 – Microscopias do material reciclado obtido com concentração de EPS 1% (m/m), frequência de agitação 2500 RPM e razão S/N 1:30, ampliadas em 1000x (a), 10.000x (b) e 20.000x (c).	46
Figura 10 – Espectros de ETIR das nanopartículas de PS e do resíduo do poliestireno expandido feito em pastilha de KBr na faixa padrão de leitura de 400-4000 cm ⁻¹	47
Figura 11 –DRX das nanopartículas de PS e do resíduo do poliestireno expandido.	48
Figura 12 – (a) Curva TG para as nanopartículas obtidas por meio da solução PS 1% (m/m) a 25 °C, frequência de agitação de 2500 RPM e razão S/N 1:30; (b) Curva DTG.	49

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Efeito da razão S/N no tamanho e polidispersividade das nanopartículas de PS com concentração de EPS 1 % (m/m) a temperatura de 25°C e frequência de agitação de 2500 RPM. 41
- Tabela 2 – DSC das nanopartículas de PS recicladas a 25 °C, utilizando concentração de EPS a 1 e 3 % (m/m), frequência de agitação de 1500, 2000 e 2500 RPM e razão S/N 1:30 50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABRAPEX	Associação Brasileira do Poliestireno Expandido
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BRE	<i>Building Research Establishment</i>
BREEAM	Método de Avaliação Ambiental do <i>Building Research Establishment</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CDE	Calorimetria Diferencial Exploratória
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DLS	<i>Dynamic Scattering Light</i>
DPI	Índice de Polidispersividade
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTG	Derivada Termogravimétrica
EITF	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ELD	Espalhamento de Luz Dinâmica
EPS	Poliestireno Expandido
FEGSEM	<i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HIPS	Poliestireno de Alto Impacto
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LCME	Laboratório Central de Microscopia da Universidade Federal de Santa Catarina
LEED	<i>Leadership in Energy and Environmental Design</i>
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
NANOTEC	Laboratório de Nanotecnologia Aplicada a Engenharia Civil
PS	Poliestireno
RPM	Rotações por minuto.

TG
TGA
UFSC
XRD

Temperatura de Transição Vítea
Análise Termogravimétrica
Universidade federal de Santa Catarina
X-Ray Diffractometry

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	24
1.1.1 Objetivo Geral	24
1.1.2 Objetivos Específicos.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Poliestireno.....	25
2.2 Poliestireno Expandido	26
2.2.1 Mercado Econômico do EPS	26
2.3 Dissolução Química	28
2.3.1 Solubilidade	28
2.3.2 Parâmetros de Solubilidade.....	29
2.3.3 Nanoprecipitação.....	29
2.4 Técnicas de Caracterização	30
2.4.1 Dispersão de Luz Dinâmica	30
2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo	31
2.4.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho..	32
2.4.4 Difractometria de raios-X.....	32
2.4.5 Análise Termogravimétrica.....	33
2.4.6 Calorimetria Diferencial Exploratória	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Materiais.....	35
3.2 Preparação da Amostra	35
3.3 Caracterização das nanopartículas de Ps	36
3.3.1. Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL).....	36
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	36
3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (EITF).....	37
3.3.4. Difração de Raios-X (DRX)	37
3.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	37
3.3.6. Calorimetria Diferencial Exploratória (CDE).	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Tamanho e Polidispersividade das nanopartículas de PS.....	39
4.2. Morfologia das Nanopartículas	45
4.3. Estrutura Química do Material Reciclado.	46
4.4. Cristalinidade do Material Reciclado.	48

4.5. Propriedades Térmicas	48
5 CONCLUSÃO	51
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

O poliestireno expandido (EPS) é um polímero termoplástico rígido, inerte, não tóxico, com boa estabilidade dimensional e baixo custo de produção. Esse produto possui uma ampla cadeia de utilização industrial e doméstica, consolidada há mais de 50 anos (ABRELPE, 2013). No Brasil, no ano de 2015, o consumo de EPS foi calculado em 93 mil toneladas. Em 2013 foram descartadas cerca de 39.340 toneladas de EPS e no ano seguinte, o Brasil reciclou aproximadamente 15 mil toneladas dessa *commodity* (ABRAPEX, 2016). Apesar do percentual expressivo de reciclagem, o EPS ainda é responsável por 20% do volume total de ocupação em aterros sanitários no Brasil (OLIVEIRA e ANDRADE, 2016).

O descarte de maneira incorreta deste material causa problemas ambientais devido ao seu longo tempo de degradação na natureza (CELLA et al., 2018). A baixa densidade do EPS, devido à alta quantidade de ar aprisionada em sua estrutura, viabiliza as aplicações na área de isolamento térmico. No entanto, a baixa densidade do EPS compromete economicamente uma logística reversa para sua reciclagem (CREVECOEUR, 1999; CREVECOEUR, NELISSEN e LEMSTRA, 1999; SINGH et al., 2017).

Nesse cenário, a reciclagem do EPS torna-se onerosa e, às vezes inviável. Alternativas ambientalmente amigáveis e de valorização do produto têm sido investigadas em diversos países (NALAWADE, PICCHIONI e JANSSEN, 2006; SINGH et al., 2017; SOGANCIOGLU, YEL e AHMETLI, 2017; ZAMBRANO-ZARAGOZA et al., 2011). Nas últimas duas décadas alguns autores desenvolveram processos com o intuito de mitigar os problemas ambientais causados por esse resíduo, por via mecânica, térmica e tecnologias alternativas (CHAUHAN et al., 2008; GUTIÉRREZ et al., 2014; HEARON et al., 2014; MWASHA, ARMSTRONG-RICHARDSON e WILSON, 2013; RAGAERT, DELVA e GEEM, VAN, 2017; SINGH et al., 2017).

O processo de nanoprecipitação possibilita a dissolução química de um resíduo polimérico reduzindo o seu volume e, quando combinado com um antisolvente miscível ou parcialmente miscível, pode formar materiais de ordem nanométrica com propriedades similares ao produto de origem (MARTÍNEZ RIVAS et al., 2017; RAJEEV et al., 2016).

Neste processo, o resíduo do EPS é dissolvido e, então, adicionado gradualmente a um antisolvente com agitação mecânica contínua e temperatura controlada, a fim de precipitar as nanopartículas de Poliestireno (PS). Dessa maneira, possibilita-se a saturação das

moléculas de PS, seguida de uma etapa de nucleação e crescimento adicional das nanopartículas. Vários autores descreveram aplicações para as nanopartículas de PS em membranas de permutação iônica, nanofibras de PS, aditivos em biocombustíveis e carreamento de fármacos (BRANCHI et al., 2018; ENGELKE, WINTER e ENGERT, 2018; KHAN et al., 2014; NAEIMIRAD et al., 2018; RAJAEIFAR, ABDI e TABATABAEI, 2017).

O objetivo desse estudo é obter e caracterizar nanopartículas de PS a partir de resíduos de poliestireno expandido.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desse estudo é obter e caracterizar nanopartículas de PS a partir de resíduos de poliestireno expandido, com o uso de um solvente verde e renovável, a fim de valorizar o produto reciclado.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são apresentados abaixo.

- a) Obter partículas de ordem nanométrica de poliestireno a partir de um resíduo sólido industrial do poliestireno expandido;
- b) analisar a influência da concentração de EPS, velocidade de agitação e da razão solvente/antisolvente no tamanho das partículas formadas;
- c) quantificar o tamanho e a polidispersividade das partículas formadas;
- d) avaliar a morfologia das nanopartículas;
- e) caracterizar a estrutura química e as propriedades térmicas do material recuperado.

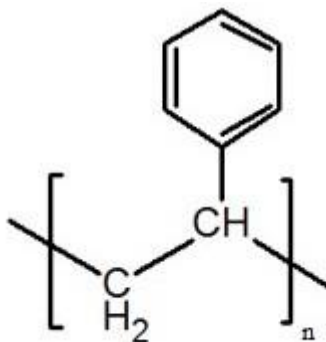
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIESTIRENO

O poliestireno (PS) é um homopolímero termoplástico, obtido a partir da reação de polimerização do estireno, cuja representação esquemática da sua estrutura é apresentada na Figura 1. Este polímero é o pioneiro entre os termoplásticos, tendo iniciado sua produção comercial em 1930, apresentando-se sob várias formas, segundo o BNDES (1997). Sendo estas descritas abaixo:

- a) Resina cristal ou standard: suas características principais são a transparência e a fácil coloração. Os maiores usos são empregados na indústria de embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia);
- b) Poliestireno expandido (EPS): mais conhecido no Brasil pela marca comercial Isopor[®], caracteriza-se como uma espuma rígida obtida através da expansão da resina PS durante sua polimerização por meio de um agente de expansão;
- c) Poliestireno de alto impacto (HIPS): apresenta-se como um PS modificado com elastômeros de polibutadieno.

Figura 1– Representação esquemática simplificada da molécula do Poliestireno (PS)



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

2.2 POLIESTIRENO EXPANDIDO

O poliestireno expandido (Figura 2) é composto por aproximadamente 98% de ar em sua estrutura celular, proveniente do processo de expansão, uma das etapas da sua rota de produção.

Figura 2– Poliestireno Expandido (EPS) após etapa de expansão



Fonte: Abrapex (2017).

Posterior a fase de expansão, o EPS é direcionado ao processo de moldagem, onde nele adquire diferentes densidades para ser aplicado em diferentes áreas. O processo de produção garante um produto com excelente resistência à compressão, baixa condutibilidade térmica, baixa absorção de água e biologicamente inerte. A aplicação do EPS é vasta, porém a maior parcela está concentrada no ramo de construção e embalagens (MWANZA e MBOHWA, 2017; SALGOT, FOLCH e UNIT, 2018; SINGH et al., 2017).

Estima-se que 50% da produção brasileira de poliestireno expandido é destinada ao setor de construção civil. Um dos pontos fortes do EPS em prol do conceito de sustentabilidade (reduzir, reutilizar e reciclar) é referente à redução do consumo energético propiciado pelas suas propriedades e características técnicas (ABRAPEX, 2017).

2.2.1 Mercado Econômico do EPS

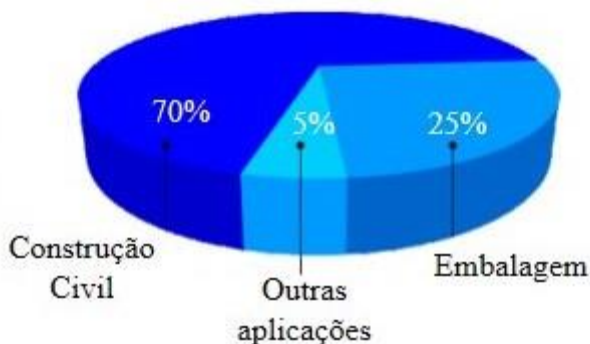
De acordo com a Associação Europeia de EPS (EUMEPS, 2015) a indústria de EPS detém uma participação no mercado de 35% do total

do mercado de isolamento para a construção na Europa. O EPS tem sido um material isolante de bom desempenho e sustentável ao longo dos últimos 40 anos e reconhecido por meio de certificações ambientais.

Segundo Silva (2003), o BREEAM, sistema de certificação britânico desenvolvido pelo Building Research Establishment (BRE), foi pioneiro e lançou as bases de todos os sistemas de avaliação ambiental de edifícios orientados para o mercado que seriam posteriormente desenvolvidos em todo o mundo, como por exemplo, o certificado LEED. Uma avaliação BREEAM usa medidas de desempenho, que são definidas em relação aos parâmetros estabelecidos para avaliar a especificação do projeto, construção e utilização de um edifício reconhecido.

As medidas utilizadas representam uma ampla gama de categorias e critérios. Elas incluem aspectos relacionados à energia e uso da água, ao ambiente interno (saúde e bem-estar), poluição, transporte e materiais, que é o caso da avaliação do EPS. Uma análise de BREEAM feita no ano de 2011 pelo Building Research Establishment (Reino Unido), em que se estabelece uma classificação ambiental dos materiais, de acordo com seu ciclo de vida, varia de D (mais baixa) até A+ (Mais alta). Dentre as classificações, o EPS obteve sua classificação ambiental na categoria Isolamento térmico e acústico: A+. Na Figura 3 pode-se observar a divisão dos principais campos de aplicação do EPS no continente europeu.

Figura 3– Principais aplicações do poliestireno expandido no mercado europeu

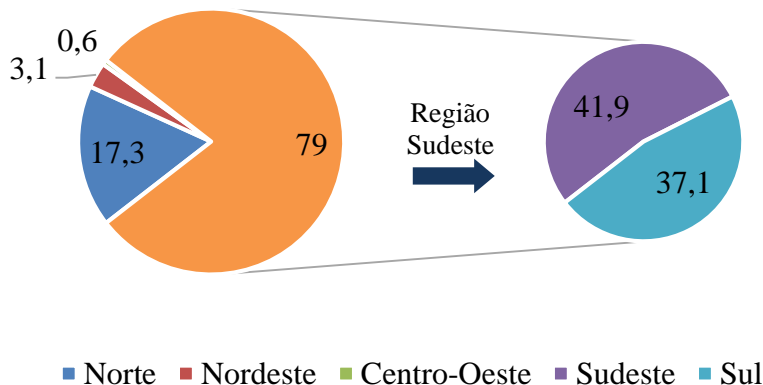


Fonte: Adaptado de Plasticseurope (2016).

No Brasil, no ano de 2015, o consumo de EPS foi calculado em 93 mil toneladas. Em 2013 foram descartadas cerca de 39.340 toneladas

de EPS e no ano seguinte, o Brasil reciclou aproximadamente 15 mil toneladas dessa *commodity* (ABRAPEX, 2016). Apesar do percentual expressivo de reciclagem, o EPS ainda é responsável por 20% do volume total de ocupação em aterros sanitários no Brasil (OLIVEIRA e ANDRADE, 2016). A Figura 4 mostra a produção de EPS por região no Brasil, verifica-se que as regiões sul e sudeste são responsáveis por aproximadamente 80% da produção nacional desse produto.

Figura 4 – Produção nacional do poliestireno expandido expressa em porcentagem segmentada por região no Brasil em 2012



Fonte: MaxiQuim (2014).

2.3 DISSOLUÇÃO QUÍMICA

2.3.1 Solubilidade

A solubilidade está relacionada a capacidade das substâncias serem dissolvidas quando combinadas com outras. Quanto maior a solubilidade, mais acentuado é o grau de dissolução de uma substância em outra. Para Sarode et al. (2014), experimentalmente, entende-se e pode-se quantificar a solubilidade por aquecimento de uma suspensão, com controle de temperatura, verificando se os sólidos presentes foram integralmente dissolvidos.

A solubilidade de materiais poliméricos difere dos materiais não poliméricos. No caso deste último, o processo de dissolução ocorre em

velocidades elevadas, quase instantâneas, considerando-se que a dissolução seja realizada com um solvente apropriado. A dissolução é controlada pela resistência à transferência de massa através das linhas de fluxo paralelas à interface sólido-líquido.

Para os materiais poliméricos, a dissolução envolve dois processos fenomenológicos: a difusão do solvente para a estrutura interna do polímero e o desembaraçamento das cadeias poliméricas (MILLER-CHOU e KOENIG, 2003). O grau de solubilidade é determinado pela similaridade estrutural entre o material e o solvente.

2.3.2 Parâmetros de Solubilidade

Segundo Canevarolo (2010), os parâmetros de solubilidade são aplicados como ferramentas de previsão da compatibilidade entre polímeros e solventes. O fato de um polímero se dissolver em um solvente está diretamente relacionado e orientado pela energia livre da mistura, dada pela equação de Gibbs (Equação 1).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Onde,

ΔG = variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG)

ΔH = variação de entalpia

T = temperatura do sistema

ΔS = variação de entropia

2.3.3 Nanoprecipitação

Fesi et al. (1989) desenvolveu a técnica de deslocamento de solvente, também conhecido como nanoprecipitação. Esse método de preparação de nanopartículas poliméricas baseia-se na formação de partículas por meio da difusão mássica que ocorre na interface solvente/antisolvente, ocasionando a migração do composto polimérico para a fase antisolvente (RAO; GECKELER, 2011; MOHAMMADI et al., 2011; ALI; LAMPRECHT, 2013; RAJAEV et al., 2016).

Após o processo de dissolução do composto polimérico, ocorre uma redução da tensão superficial na interface solvente/antisolvente, o que gera a formação de nanoesferas instantaneamente (MORA-HUERTAS; FESSI; ELAISSARI, 2011). Uma característica desse método é a necessidade da existência de miscibilidade total ou parcial entre o par solvente/antisolvente.

A forma de obtenção das partículas se dá por diferentes vias, no que diz respeito a inserção da fase solvente na antisolvente. Esta pode ocorrer com maiores turbulências hidrodinâmicas ou com linhas de fluxo com escoamento laminar (ALI; LAMPRECHT, 2013) e, na ausência ou presença de agente tensoativo (NAGAVARMA et al., 2012).

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.4.1 Dispersão de Luz Dinâmica

Segundo Goldberg (1999), a dispersão dinâmica de luz, também conhecida como espalhamento dinâmico de luz é uma técnica analítica para medir o tamanho das partículas na região submicrométrica.

A técnica de DLS calcula o movimento browniano das partículas e relaciona esta medição ao tamanho destas. O movimento browniano descreve o movimento aleatório de partículas ocasionado pela colisão de moléculas de solvente que as cercam. Quanto maior a partícula, mais lento o movimento browniano será, o que infere diretamente na leitura correta da amostra (CHU, 2008).

Conforme Stetefeld et al. (2016), a velocidade do movimento browniano é definido por uma propriedade conhecida como coeficiente de difusão translacional (D), que possui relação direta no cálculo do tamanho de uma partícula, determinado por meio da equação de Stokes-Einsten, representada na Equação 2.

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (2)$$

onde,

$d(H)$ = diâmetro hidrodinâmico

k = constante de Boltzman

T : temperatura absoluta

Π : número pi

η : viscosidade

D : coeficiente de difusão translacional

O diâmetro quantificado nessa técnica é um valor relativo ao movimento da partícula em meio de um fluido, por isso é chamado de diâmetro hidrodinâmico. O coeficiente de difusão translacional dependerá do tamanho do núcleo de partículas, da concentração iônica do meio e a natureza da superfície (BERN e PECORA, 1976).

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural que possui grande versatilidade e devido a isso, é utilizada em diversos campos da engenharia e ciência dos materiais para observação e análise de amostras sólidas (INMETRO, 2018).

De acordo com Goldstein et al. (1992), o funcionamento do MEV consiste em utilizar um conjunto de feixe de elétrons incidentes de pequeno diâmetro para escanear a superfície da amostra com elevada precisão e, após isso, enviar o sinal coletado do detector para uma janela catódica cuja varredura deve estar sincronizada com a do feixe incidente. A formação da imagem é resultado da interação do feixe incidente com a superfície analisada.

O sinal captado pelo detector é empregado na construção do brilho da imagem projetada no monitor, o que possibilita a visualização da amostra em escala ampliada com boa nitidez. A fonte de elétrons mais utilizada por estes equipamentos é um filamento de tungstênio aquecido, que opera num intervalo largo de tensão de aceleração em kV (SLAYTER et al., 1992).

Na microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, utiliza-se um cristal de Hexaboreto de Lantânio (LaB_6) como fonte de elétrons. O diâmetro do feixe de elétrons incidentes de alta corrente será menor e, combinando isto ao uso de uma lente objetiva com maior poder de ampliação, possibilita a formação de imagens com resolução superior (MURPHY, 2001). Na Figura 5 é apresentado um esquema do microscópio eletrônico de varredura usado nesse trabalho.

Figura 5– Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de campo JEOL JSM-6701F.



Fonte: LCME/UFSC (2018).

2.4.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Esta é classificada em três processos distintos, que são a absorção, a emissão e o espalhamento de radiação (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

Para realização da análise, pode-se utilizar os equipamentos para obtenção do espectro infravermelho (IR), que engloba o espectrofotômetro por transformada de Fourier (EITR) e o espectrofotômetro dispersivo. Algumas características como menor custo, rapidez e acessibilidade em relação ao espectrofotômetro dispersivo, torna o espectrofotômetro EITR mais atrativo e, este, é geralmente mais utilizado (LOPES e FASCIO, 2004).

O equipamento utilizado na EITR é denominado de espectrômetro composto por uma fonte de radiação, o interferômetro, o compartimento de amostra e o detector de radiação no Infravermelho. No procedimento experimental desta técnica, pode-se usar três modos que se diferenciam a respeito do intervalo de análise. O primeiro é o longínquo ou afastado ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$), após isso têm-se o intervalo médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e o intervalo próximo ($4000 - 12820 \text{ cm}^{-1}$).

2.4.4 Difratometria de raios-X

Os Raios-X são gerados quando uma partícula com alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia colida com um alvo metálico (BLEICHER e SASAKI, 2000)

A análise por difração de raios X permite a identificação de uma amostra por meio da caracterização de sua estrutura cristalina. Essa técnica é resultante do espalhamento de Raio-X pelos elétrons dos átomos da amostra, sem alteração no comprimento de onda. Na realização da análise, o feixe de elétrons será difratado apenas se é necessário seguir condições geométricas impostas pela lei de Bragg (Equação 3) são satisfeitas.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

onde,

n = número inteiro

λ = comprimento de onda

d = distância entre os planos paralelos sucessivos

θ = ângulo de incidência e difração de um feixe de raios X

O resultado desse ensaio analítico é exibido sob a forma de um gráfico, o difratograma de Raios-X.

2.4.5 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica (TGA) é uma medida que avalia a variação da massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura. Variações mássicas podem ocorrer por uma série de fenômenos envolvidos, a depender do material que se deseja estudar. Degradação, vaporização e a oxidação podem ser eventos associados à variação de massa de uma amostra numa análise TGA, seja pela exposição a uma atmosfera oxidante (Ar sintético) ou devido a um processo empregado em função da temperatura imposta (KEMP, 1999).

Durante o aquecimento, um sensor com alta sensibilidade presente no equipamento, codifica e registra valores da variação de massa em função da temperatura, para ser utilizados na construção da curva TGA, exibida no fim da análise (HAINES, 1995).

A importância dessa técnica está vinculada a possibilidade de investigar algumas propriedades do material de estudo, no que diz respeito ao conhecimento da temperatura de degradação total, faixa de composição química constante e faixa de decomposição de degradação.

2.4.6 Calorimetria Diferencial Exploratória

Spink (2008), descreve a calorimetria diferencial exploratória, como uma poderosa técnica experimental utilizada na determinação da entalpia e capacidade calorífica de um material, por meio de alterações detectadas na análise em função da variação de temperatura estabelecida. Essa técnica possibilita a quantificação de algumas propriedades, como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização e temperatura de degradação.

Esta técnica consiste no aquecimento constante (taxa de aquecimento) de um corpo de prova em atmosfera inerte, onde se compara as diferenças de temperatura entre o padrão adotado e a amostra em estudo (HOHNE et al., 2003).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico são descritos os materiais utilizados, a metodologia empregada na pesquisa experimental, a descrição dos parâmetros operacionais usados nas técnicas analíticas empregadas. A investigação experimental deste trabalho foi dividida em duas etapas: obtenção e caracterização das nanopartículas de PS.

Utilizou-se a técnica DLS para avaliar o tamanho e polidispersividade das partículas. A morfologia das partículas de PS foi analisada por MEV-FEG. A estrutura química foi estudada qualitativamente por meio da EITF. Avaliou-se a cristalinidade do material reciclado por DRX e, por fim, as propriedades térmicas das partículas foram estudadas por TG e CDE.

As análises de DLS, EITF e TG foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/UFSC). A análise de MEV-FEG foi feita no Laboratório Central de Microscopia da Universidade Federal de Santa Catarina (LCME). O DRX foi feito no Laboratório de Nanotecnologia Aplicada a Construção Civil (Nanotec) e a análise de DSC foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1 MATERIAIS

Os resíduos de EPS usados foram coletados na empresa Resume Indústria e Comércio LTDA.[®], localizada no município de São José no estado de Santa Catarina/Brasil. Triturou-se o resíduo e não se fez nenhum tratamento prévio ao processo de solubilização. O solvente acetato de etila (99%) foi adquirido do fornecedor Butilamil[®] e o antisolvente álcool etílico (98,9%) foi obtido junto a empresa Neon Química[®]/Brasil, ambos foram utilizados no processo de nanoprecipitação sem nenhuma purificação prévia. Água destilada foi usada na lavagem do PS reciclado.

3.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

As partículas de PS foram obtidas usando o método de nanoprecipitação. Dissolveu-se os resíduos de EPS em acetato de etila sob agitação magnética durante 10 min a temperatura de 25 °C com o auxílio

de um agitador magnético IKA[®], modelo C-Mag HS 7, a fim de garantir total solubilização da mistura. Obteve-se diferentes concentrações da solução de EPS (1,3, 5, 7 e 9% m/m). Em seguida, 1 mL de solução do EPS foi adicionada gradativamente com uma vazão volumétrica fixa de 0,5 mL/min a solução de álcool etílico em diferentes razões volumétricas (1:20, 1:25, 1:30), sob agitação magnética (1500, 2000 e 2500 RPM) durante 15 min. Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

Posteriormente, centrifugou-se a solução final por 10 min a 10.000 RPM para separar as nanopartículas de PS formadas, com o auxílio de uma centrífuga LAB[®] 1000. Essa operação foi feita consecutivamente em triplicata com a mesma amostra, a fim de garantir total remoção de contaminantes residuais e eficiência no processo de lavagem. Por fim, o material obtido foi inserido numa placa de petri (\emptyset 15 cm) e depois alocado numa estufa de convecção forçada Astril Comércio LTDA[®], modelo EDUTEC a 60°C por 24 h, no intuito de remover quaisquer voláteis.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PS

3.3.1. Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL)

O tamanho e a polidispersividade das nanopartículas precipitadas de PS foram determinados por DLS a temperatura de 25°C, com o auxílio do equipamento Nanosizer S 90 - MALVERN[®], ângulo de leitura 90° e comprimento de onda de 633 nm. Previamente a análise, as partículas de PS recuperadas foram dispersas em água e a suspensão foi sonicada no Ultrassom Fisher Scientific[®], modelo 500 Sonic Dismembrator por 1 min (30s ON, 10 s OFF) para facilitar a fragmentação de agregados poliméricos presentes. A leitura da amostra foi feita em uma cuba retangular de vidro com dimensões 1,0 x 1,0 x 4,3 cm (C x Lx A). O índice de refração do solvente usado e a absorção do material estudado foram 1,55 e 0,1 respectivamente.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia das partículas foi analisada com o auxílio do microscópio JEOL[®] JSM-6701F, a uma voltagem de 10 kV e corrente de 10 mA. As amostras secas foram alocadas numa fita de carbono retangular com dimensões aproximadas de 0,8 x 0,6 cm (C x L) sob stub circular de cobre com diâmetro aproximado de 1,0 cm² e, em

seguida, pulverizou-se com ouro por 80 s com o auxílio do sputtering LEICA[®], modelo EM SCD 500. Por fim, previamente a análise, as amostras foram colocadas em uma câmara de vácuo BIOPAR[®], modelo S 150 STA pressão de -60 mmHg.

3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (EITF)

As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de Brometo de Potássio (KBr) com o auxílio de um espectrômetro SHIMADZU[®], modelo IRPrestige-21 na faixa de leitura de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Utilizou-se o material reciclado seco juntamente ao KBr na produção das pastilhas circulares.

3.3.4. Difração de Raios-X (DRX)

A análise estrutural das amostras foi feita no equipamento RIGAKU[®], modelo Miniflex II, operando com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. Os padrões foram obtidos no modo contínuo, na região de 2θ compreendida entre 20 e 80°, com velocidade de 0,5° s^{-1} e passo de 0,02°/min.

3.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras do material reciclado foram inseridas em cadinho circular de alumina fechado e submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min^{-1} , no intervalo de leitura de 30 a 800 °C em atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo de 20 $\text{mL}/\text{min}^{-1}$ no equipamento JUPITER[®], modelo STA 449 F3. As massas aferidas de amostra variaram de 10 a 10, 2 mg. O ensaio seguiu as normas ASTM D3850-12 (ASTM, International, 2018).

3.3.6. Calorimetria Diferencial Exploratória (CDE)

As medidas de DSC foram feitas no equipamento Perkin Elmer[®], modelo JADE-DSC com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio gasoso (20 $\text{mL}/\text{min}^{-1}$). Utilizou-se aproximadamente 8 a 8,4 mg de amostra nas análises. O histórico térmico do equipamento foi eliminado aquecendo a amostra de 20 a 150°C, onde permaneceu nesta última temperatura por 1 minuto. Em seguida, resfriou-se a amostra até 30°C e manteve-se por 1 minuto nesta temperatura,

finalizando com uma rampa de aquecimento até 400°C. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi calculada com o auxílio do software do fabricante de acordo com as normas ASTM D3418 (Calorimetry, 2004) e ASTM E1356 (ASTM International, 2008).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, os resultados obtidos a partir da metodologia empregada para obtenção e caracterização das nanopartículas de poliestireno são apresentados, descritos e discutidos.

Inicialmente, discute-se a cerca do tamanho e da polidispersividade das nanopartículas de poliestireno. Em seguida, apresenta-se uma discussão sobre a morfologia das partículas.

Por fim, a discussão das caracterizações a despeito da estrutura química, cristalinidade e propriedades térmicas do material reciclado é demonstrada.

4.1. TAMANHO E POLIDISPERSIVIDADE DAS NANOPARTÍCULAS DE PS

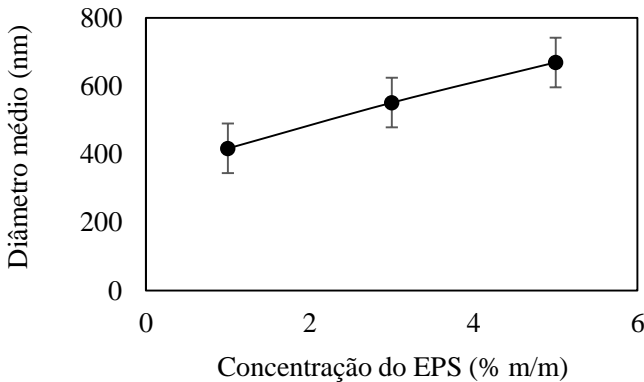
A técnica de nanoprecipitação possibilitou a formação de partículas a partir da deposição interfacial do polímero, após o deslocamento do solvente para a fase antissolvente sob agitação vigorosa. As diferenças da tensão superficial entre o solvente e o não solvente resultou na formação de “redemoinhos de solvente” na interface de ambas as fases, que gera linhas de fluxos convectivos interfaciais e a difusão mássica entre estas (MANGALARA e VARUGHESE, 2016). Se as fases solvente e antissolvente forem miscíveis ocorrerá uma difusão acentuada de massa, que divide a fase solvente em pequenas gotas gerando “gotículas submicrométricas”. Assim, o solvente migra da região de baixa tensão superficial e o polímero precipita, formando partículas nanométricas (MORA-HUERTAS, FESSI e ELAISSARI, 2011; ZAMBRANO-ZARAGOZA et al., 2011).

Dentre as condições experimentais estudadas, todos os ensaios feitos com as concentrações de EPS equivalentes a 7 e 9% (m/m) não formaram partículas de ordem nanométrica. Na concentração de 5% EPS houve a formação de nanopartículas apenas em elevada agitação (2500 RPM) e elevada razão S/N (1:30). Enquanto que para as menores concentrações usadas de EPS (1 e 3%), houve formação de nanopartículas em todas as velocidades de agitação e razão S/N investigadas, confirmadas pela análise de EDL.

A Figura 6 apresenta o efeito da concentração do EPS no tamanho médio das partículas de PS. O tamanho médio das nanopartículas diminuiu com a redução da concentração de polímero na fase solvente. Esse comportamento pode ser explicado pelo número de

cadeias poliméricas por volume unitário de solvente e o efeito da concentração do polímero na viscosidade da fase oleosa (MANGALARA e VARUGHESE, 2016). Com a redução da concentração de EPS, o número de cadeias poliméricas por volume de solvente diminuiu. Dessa forma, o solvente transporta menos cadeias de PS e forma partículas menores (KWON et al., 2001).

Figura 6– Efeito da concentração do EPS no tamanho das nanopartículas obtidas com frequência de agitação de 2500 RPM, razão S/N 1:30 e temperatura de 25 °C

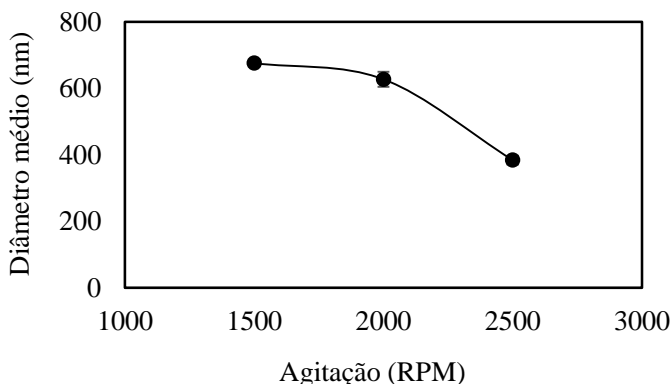


Fonte: Desenvolvido pelo autor (2018).

A viscosidade da fase solvente diminui com a redução na concentração do EPS, determinada por uma menor resistência à transferência de massa. Nesse cenário, a difusão do solvente para a fase antisolvente eleva-se e partículas menores são formadas, o que pode ser explicado pelo amadurecimento de Ostwald (Franzol e Rezende, 2015; Urbán-Morlán *et al.*, 2010). Portanto, a concentração da fase pode influenciar o tamanho das partículas.

Na Figura 7 o efeito da velocidade de agitação no tamanho médio da partícula é demonstrado. Verifica-se que a redução do diâmetro médio de partícula dar-se-á com o aumento da velocidade de agitação no meio. Isso pode ser explicado pelo aumento da taxa de cisalhamento em altas rotações, que promove menores resistências a difusão do solvente para a fase não solvente. Dessa forma, pode-se afirmar que a frequência de agitação influencia no tamanho da partícula.

Figura 7– Efeito da frequência de agitação no tamanho das nanopartículas obtidas com concentração 1 % (m/m), razão S/N 1:30 e temperatura de 25°C



Fonte: Desenvolvido pelo autor (2018).

O efeito da razão S/N foi calculado a partir de uma solução 1% (m/m) com agitação 2500 RPM a 25°C. Na Tabela 1 observa-se que com o aumento da razão S/N, o tamanho e a polidispersividade das nanopartículas diminuiu. Uma maior concentração de antissolvente favorece a difusão do solvente, reduzindo à resistência a transferência de massa, o que gera nanopartículas com menores diâmetros médios. Verificou-se que o menor grau de polidispersividade obtido foi determinado na maior proporção S/N. A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, pode se assumir que essa propriedade tende a diminuir quanto mais rápida for a formação das nanopartículas, uma vez que a velocidade de formação também está vinculada a homogeneidade das cadeias poliméricas geradas.

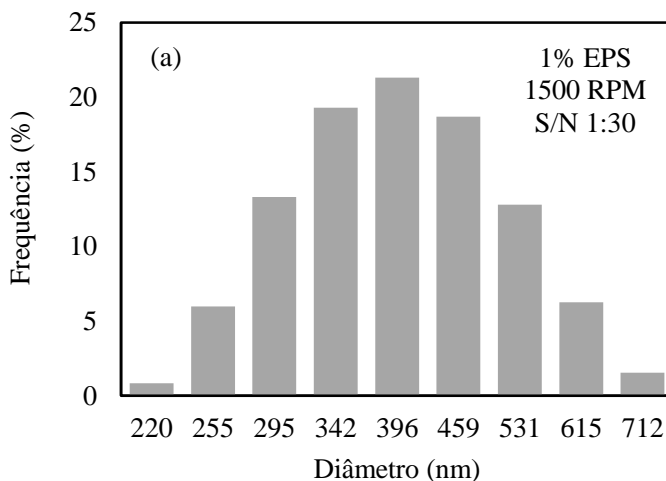
Tabela 1 – Efeito da razão S/N no tamanho e polidispersividade das nanopartículas de PS com concentração de EPS 1 % (m/m) a temperatura de 25°C e frequência de agitação de 2500 RPM

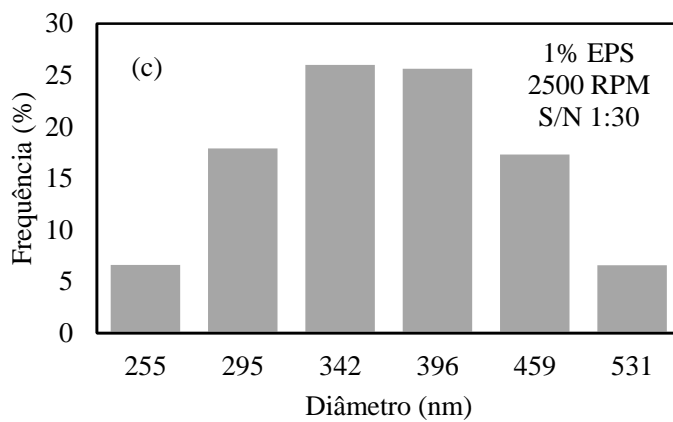
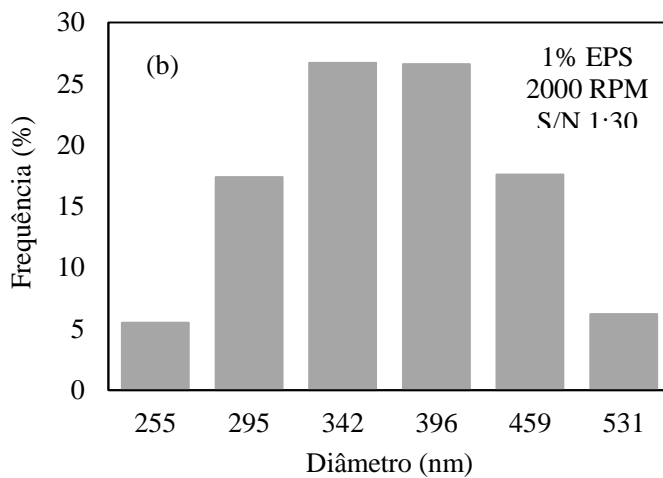
Razão S/N	Diâmetro médio da partícula (nm)	PDI
1:20	710 ± 50	0,29
1:25	680 ± 35	0,23
1:30	400 ± 25	0,11

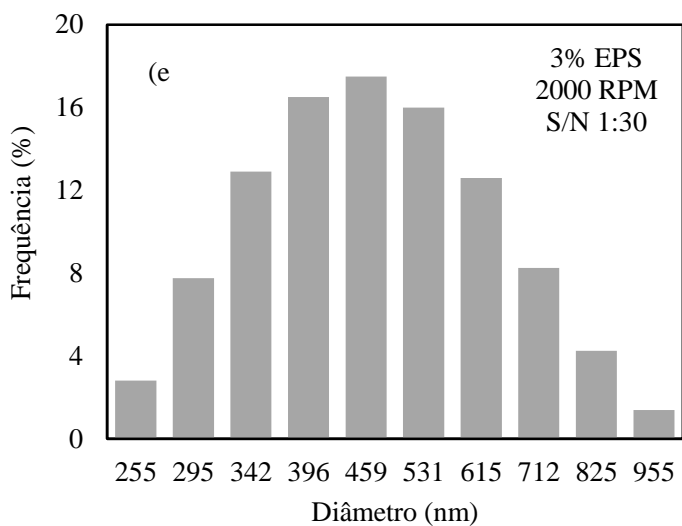
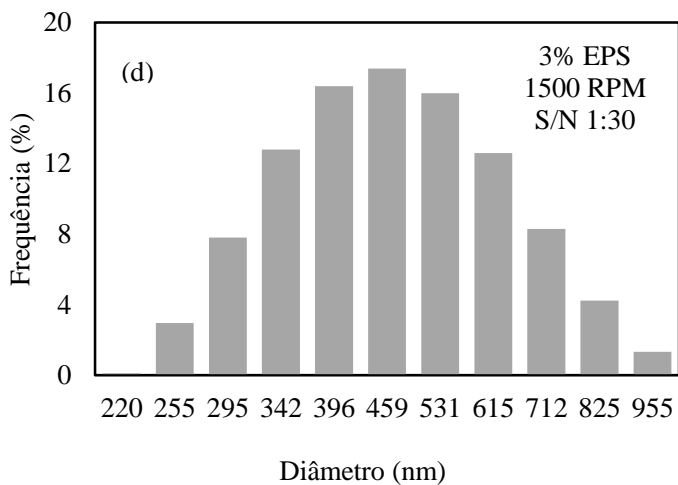
Fonte: Desenvolvida pelo autor (2018).

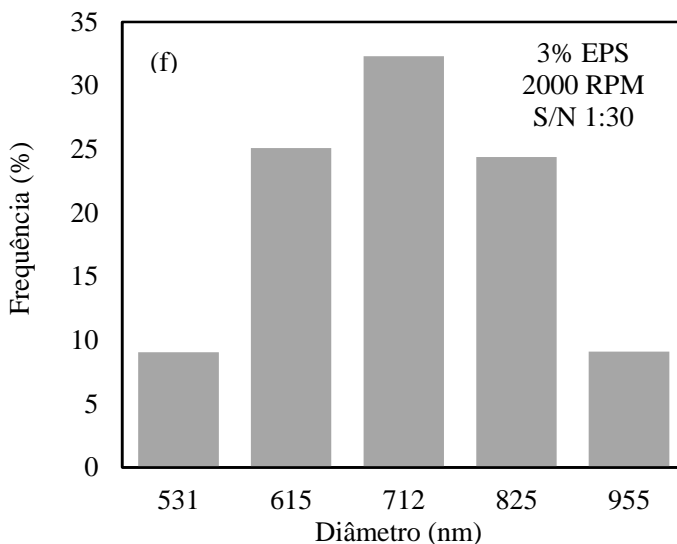
Na Figura 8 é possível observar a distribuição de tamanho de partícula obtidas com concentração de EPS igual a 1 e 3%, razão S/N 1:30 e velocidade de agitação 1500, 2000 e 2500 rpm. Observa-se que a distribuição do diâmetro médio foi mais estreita para a menor concentração de EPS e maior agitação do meio (Figura 8c), corroborando com os resultados apresentados nas Figuras 6 e 7. Em seguida, visualiza-se que para a maior concentração de EPS e menor velocidade de agitação (Figura 8d), obteve-se o intervalo de distribuição mais amplo, como esperado, devido ao aumento da resistência de transferência de massa, decorrente de uma menor disponibilidade de moléculas de solvente no meio.

Figura 8 – Distribuição de tamanho de partícula para o material reciclado obtido a partir da solução de EPS 1 e 3 %, frequência de agitação 1500 (a; d), 2000 (b; e) e 2500 RPM (c; f) e razão S/N 1:30









Fonte: Desenvolvido pelo autor (2018).

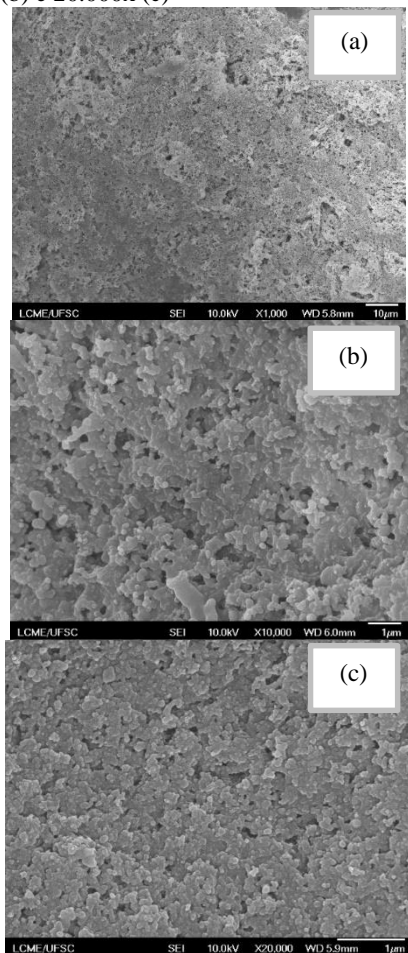
A utilização das concentrações de 7 e 9 % (m/m) de solução de EPS, não resultou na formação de partículas de ordem nanométrica nas condições operacionais de velocidade de agitação e razão S/N estudadas. A alta concentração de EPS pode ter retardado a difusão do solvente durante o processo de nanoprecipitação, em comparação com as demais concentrações utilizadas, o que gerou partículas de ordem superior a nanométrica. Dessa maneira, não se pôde avaliar o seu respectivo diâmetro hidrodinâmico por meio do equipamento utilizado nesse trabalho, no que diz respeito a precisão da análise. A obtenção de nanopartículas a partir das concentrações de EPS de 7 e 9 % pode ser possível, uma vez que se eleve a agitação e/ou razão S/N.

4.2. MORFOLOGIA DAS NANOPARTÍCULAS

A Figura 9 exibe as imagens de microscopias feitas da amostra obtida com concentração de EPS 1%, velocidade de agitação 2500 RPM e razão S/N 1:30. Verifica-se que as imagens estão dispostas em diferentes escalas de ampliação 1.000x (a), 10.000x (b) e 20.000x (c). Nota-se que a morfologia das partículas possui formato esférico de ordem nanométrica. Entretanto, percebe-se a formação de aglomerados que

podem ter sido gerados durante o processo de secagem da amostra, feita previamente à análise.

Figura 9– Microscopias do material reciclado obtido com concentração de EPS 1% (m/m), frequência de agitação 2500 RPM e razão S/N 1:30, ampliadas em 1000x (a), 10.000x (b) e 20.000x (c)



Fonte: Desenvolvido pelo autor (2018).

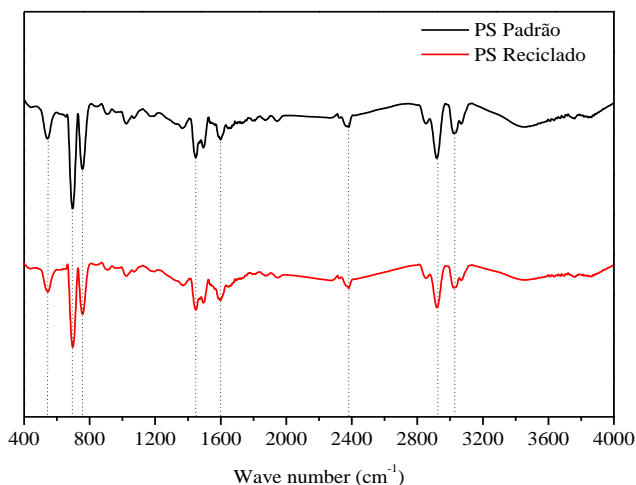
4.3. ESTRUTURA QUÍMICA DO MATERIAL RECICLADO.

Os espectros de EITR das nanopartículas obtidas e do material

reciclado são mostrados na Figura 10. Para esta análise, o material reciclado obtido com concentração de EPS a 1%, frequência de agitação 2500 RPM e razão S/N 1:30 a temperatura de 25 °C, foi selecionado já que apresentou menor diâmetro médio e menor índice de polidispersividade. Adiante, segue a explicação das bandas do espectro analisado.

Os picos identificados em 3008 e 2940 cm^{-1} correspondem às vibrações das ligações C-H aromáticas. O pico 2379 cm^{-1} corresponde ao alongamento alifático da ligação C-H. Os Picos entre 1600 e 1420 cm^{-1} são justificados pelo alongamento da ligação C=C aromático. O pico 765 cm^{-1} corresponde à deformação aromática da ligação C-H e o pico a 705 cm^{-1} corresponde à deformação por alongamento da ligação C=C, enquanto que o pico correspondente a 572 cm^{-1} pode estar relacionado a presença de água residual, já que essa região pode explicitar a presença de uma ligação O-H na amostra (COATES, 2006). Comparativamente, os espectros são semelhantes e correspondem ao padrão do PS (RAJEEV et al., 2016). Dessa maneira, pode-se inferir que não houve alterações na estrutura química do material recuperado, além de isenção de solvente/antisolvente residual na amostra.

Figura 10– Espectros de ETIR das nanopartículas de PS e do resíduo do poliestireno expandido feito em pastilha de KBr na faixa padrão de leitura de 400-4000 cm^{-1}



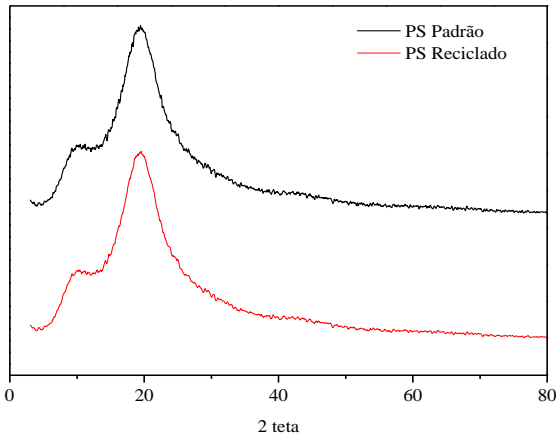
Fonte: Desenvolvido pelo autor (2018).

4.4. CRISTALINIDADE DO MATERIAL RECICLADO.

Os difratogramas de Raio-X do material recuperado e do poliestireno expandido são exibidos na Figura 11. A amostra utilizada para essa análise foi a mesma que a selecionada para as análises de EITF.

De acordo com a Figura 11, visualiza-se grande similaridade entre o nanomaterial obtido após o processo de reciclagem e a matéria-prima objeto de estudo desse trabalho. Os espectros mostram uma estrutura amorfa associada ao poliestireno, com elevada similaridade ao padrão utilizado presente no banco de dados JCPDS fornecido pelo *Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS (International Centre for Diffraction Data)*, por meio da carta 4-0783. Este resultado sugere que as cadeias poliméricas do material estão dispostas espacialmente de forma aleatória e com baixa força de interação intermolecular.

Figura 11–DRX das nanopartículas de PS e do resíduo do poliestireno expandido



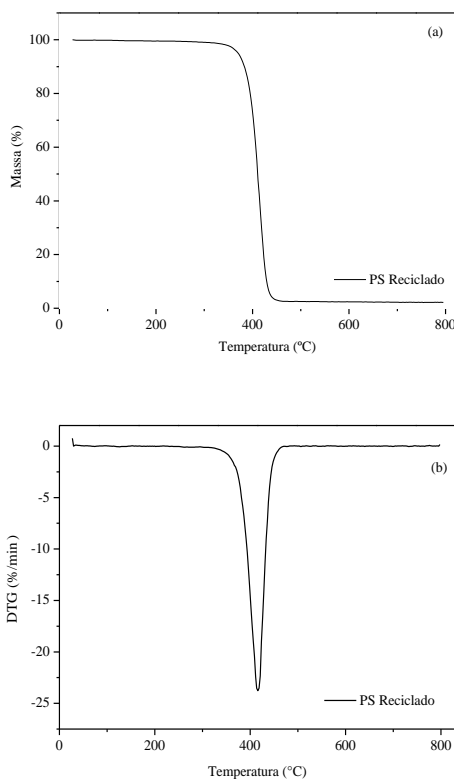
Fonte: Desenvolvido pelo autor (2018).

4.5. PROPRIEDADES TÉRMICAS

No estudo das análises térmicas, utilizou-se as partículas obtidas nas mesmas condições operacionais que na Figura 12. A partir do termograma e da sua derivada mostrados nas Figura 5a e Figura 5b respectivamente, pode-se inferir que a decomposição das nanopartículas

de PS ocorre em uma única etapa térmica e numa faixa estreita de temperatura, que varia entre 360 a 420 °C. Estes dados foram consistentes com o valores relatados para o poliestireno (James E. Mark, 2009). Ao avaliar o formato da curva obtida e do padrão usado como referência, conclui-se que a amostra não apresentou contaminação residual de voláteis.

Figura 12 – (a) Curva TG para as nanopartículas obtidas por meio da solução PS 1% (m/m) a 25 °C, frequência de agitação de 2500 RPM e razão S/N 1:30; (b) Curva DTG



Fonte: Desenvolvido pelo autor (2018).

Na Tabela 2 é apresentado os dados extraídos da curva DSC das nanopartículas precipitadas de PS. Nota-se que a temperatura de transição vítrea do material estudado variou entre 99,3 e 101 °C, aproximadamente,

para as amostras selecionadas. Segundo Mark (1999) é uma característica apresentada por um único eventotérmico endotérmico, cujo valor é muito aproximado ao padrão descrito na literatura ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Tabela 2 – DSC das nanopartículas de PS recicladas a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando concentração de EPS a 1 e 3 % (m/m), frequência de agitação de 1500, 2000 e 2500 RPM e razão S/N 1:30

Concentração PS (% m/m)	Velocidade de agitação (RPM)	Razão S/N	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
1	1500	1:30	99,5
1	2000	1:30	99,4
1	2500	1:30	99,3
3	1500	1:30	99,8
3	2000	1:30	101
3	2500	1:30	100

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2018).

5 CONCLUSÃO

O método de nanoprecipitação mostrou-se eficiente na obtenção de nanopartículas esféricas de PS e abriu alternativas para reciclagem de resíduos do EPS, com o uso de um solvente verde e renovável no processo de dissolução, a fim de agregar valor ao produto final. O menor diâmetro médio das nanopartículas foi obtido em menores concentrações de EPS (1 % m/m), elevada velocidade de agitação (2500 RPM) e maior razão solvente/antisolvente testada (1:30). Não se obteve partículas de ordem nanométrica com as concentrações de EPS de 7 e 9% em todas as condições de velocidade de agitação e razão S/N usadas. O material reciclado não apresentou modificação em sua estrutura química, como também não ficou evidenciado alterações significativas na sua amorficidade. As propriedades térmicas das nanopartículas de PS foram muito similares ao padrão utilizado, referentes a temperatura de transição vítrea e temperatura de decomposição. Essas características são muito importantes para a valorização do material obtido no mercado de polímero reciclados. Quanto mais puro, livre de solvente e impurezas for o material reciclado, maior é a faixa viável de utilização industrial do material. Dessa forma, estratégias alternativas para reciclagem de resíduos sólidos que mitiguem problemas ambientais são dignas de maior investigação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Experimentar a Acetona e o 1,2 Etilenoglicol na produção de nanopartículas de poliestireno pelo método de nanoprecipitação.
- Utilizar um agente estabilizante na formulação para tentar otimizar o controle sobre a morfologia e tamanho das partículas, além de incluir a temperatura como parâmetro operacional.
- Utilizar outros métodos de obtenção para nanopartículas de poliestireno de ordem nanométrica, como o de emulsificação-difusão.
- Realizar Análise de Ciclo de Vida e Econômica para o produto obtido, a fim de avaliar sua viabilidade ambiental e financeira.

REFERÊNCIAS

- ABRELPE. **Cadeia de Utilização do Poliestireno**. 2013. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/>>. Acesso em: 03 mai. 2018.
- ABRAPEX. **Reciclagem do Poliestireno Expandido**. 2017. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/>>. Acesso em: 04 mai. 2018
- ALI, M. E.; LAMPRECHT, A. Polyethylene glycol as an alternative polymer solvent for nanoparticle preparation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 456, n. 1, p. 135–142, 2013.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM D3850-12 Standard Test Method for Rapid Thermal Degradation of Solid Electrical Insulating Materials by Thermogravimetric Method (TGA). **ASTM International**, 2008.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E1356 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry. **ASTM International**, v. 8, n. Reapproved, p. 1–4, 2008.
- BILATI, U.; ALLÉMANN, E.; DOELKER, E. Development of a nanoprecipitation method intended for the entrapment of hydrophilic drugs into nanoparticles. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 24, n. 1, p. 67–75, 2005.
- BRANCHI, M. *et al.* Highly ion selective hydrocarbon-based membranes containing sulfonated hypercrosslinked polystyrene nanoparticles for vanadium redox flow batteries. **Journal of Membrane Science**, v. 563, n. May, p. 552–560, 2018.
- CALORIMETRY, S. Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential. **Test**, v. 8, n. July, p. 1–7, 2004.
- CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Terceira ed. São Paulo: Artliber editora, 2010.
- CELLA, R. F. *et al.* Polystyrene recycling processes by dissolution in ethyl acetate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46208, p. 46208, 2018.

CHAUHAN, R. S. *et al.* Thermal decomposition of expanded polystyrene in a pebble bed reactor to get higher liquid fraction yield at low temperatures. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2140–2145, 1 nov. 2008.

COATES, J. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

CREVECOEUR, J. Water expandable polystyrene (WEPS) Part 3. Expansion behaviour. **Polymer**, v. 40, p. 3697–3702, 1999.

CREVECOEUR, J. J.; NELISSEN, L.; LEMSTRA, P. J. Water expandable polystyrene (WEPS). Part 2. In-situ synthesis of (block)copolymer surfactants. **Polymer**, v. 40, n. 13, p. 3691–3696, 1999.

ENGELKE, L.; WINTER, G.; ENGERT, J. Application of water-soluble polyvinyl alcohol-based film patches on laser microporated skin facilitates intradermal macromolecule and nanoparticle delivery. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 128, n. September 2017, p. 119–130, 2018.

FESSI, H. *et al.* Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 55, n. 1, p. R1–R4, 1989.

FRANZOL, A.; REZENDE, M. C. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. **Polímeros**, v. 25, n. spe, p. 1–9, 2015.

GARCÍA, M.T. *et al.* Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents. **Journal Of Material Cycles And Waste Management**. p. 2-5. 2009.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH. T. **Handbook of Spectroscopy**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

GUTIÉRREZ, C. *et al.* Preparation and characterization of polystyrene foams from limonene solutions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 88, p. 92–104, 1 abr. 2014.

HEARON, K. *et al.* A high-performance recycling solution for

polystyrene achieved by the synthesis of renewable poly(thioether) networks derived from d -limonene. **Advanced Materials**, v. 26, n. 10, p. 1552–1558, 2014.

KHAN, W. S. *et al.* Improving the economic values of the recycled plastics using nanotechnology associated studies. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 9, p. 854–859, 2014.

KWON, H.-Y. *et al.* Preparation of PLGA nanoparticles containing estrogen by emulsification–diffusion method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 182, n. 1–3, p. 123–130, 30 jun. 2001.

LEGRAND, P. *et al.* Influence of polymer behaviour in organic solution on the production of polylactide nanoparticles by nanoprecipitation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 344, n. 1–2, p. 33–43, 2007.

MANGALARA, S. C. H.; VARUGHESE, S. Green recycling approach to obtain nano- and microparticles from expanded polystyrene waste. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 11, p. 6095–6100, 2016.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. Oxford University Press: Oxford, 1999.

MARTÍNEZ RIVAS, C. J. *et al.* Nanoprecipitation process: From encapsulation to drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 532, n. 1, p. 66–81, 2017.

MAXIQUIM. **Produção do Poliestireno Expandido no Brasil**. 2016. Disponível em: <<http://www.maxiquim.com.br/>>. Acesso em: 04 mai. 2018

MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 8, p. 1223–1270, 2003.

MOHAMMADI, G. *et al.* Development of azithromycin-PLGA nanoparticles: Physicochemical characterization and antibacterial effect against *Salmonella typhi*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 80, n. 1, p. 34–39, 2010.

MOHAMMADI, G. et al. Physicochemical and anti-bacterial performance characterization of clarithromycin nanoparticles as colloidal drug delivery system. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 88, n. 1, p. 39–44, 2011.

MORA-HUERTAS, C. E.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Influence of process and formulation parameters on the formation of submicron particles by solvent displacement and emulsification–diffusion methods: Critical comparison. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 163, n. 2, p. 90–122, 14 abr. 2011.

MWANZA, B. G.; MBOHWA, C. Drivers to Sustainable Plastic Solid Waste Recycling: A Review. **Procedia Manufacturing**, v. 8, n. October 2016, p. 649–656, 2017.

MWASHA, A.; ARMSTRONG-RICHARDSON, A.; WILSON, W. Management of Polystyrene Wastes Using a Supercritical Solvent - Propanone. **The Journal of the Association of Professional Engineers of Trinidad and Tobago**, v. 41, n. 1, p. 23–28, 2013.

NAEIMIRAD, M. *et al.* Recent advances in core/shell bicomponent fibers and nanofibers: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 21, p. 28–30, 2018.

NAGAVARMA, B. V. N. et al. Different techniques for preparation of polymeric nanoparticles- A review. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, v. 5, n. SUPPL. 3, p. 16–23, 2012.

NALAWADE, S. P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P. B. M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 1, p. 19–43, 2006.

OLIVEIRA, C. T. DE; ANDRADE, T. K. DE. Expanded Polystyrene (EPS) Chain Applied to the Circular Economy Concept in. p. 1–11, [s.d.].

PLASTICS EUROPE. Mercado consumidor do poliestireno expandido. 2016. Disponível em: <<https://www.plasticseurope.org/en>>. Acesso em: 02 de junho de 2018.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; GEEM, K. VAN. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, 2017.

RAJAEIFAR, M. A.; ABDI, R.; TABATABAEI, M. Expanded polystyrene waste application for improving biodiesel environmental performance parameters from life cycle assessment point of view. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. December 2015, p. 278–298, 2017.

RAJEEV, A. *et al.* Conversion of expanded polystyrene waste to nanoparticles via nanoprecipitation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 4, p. 1–8, 2016.

RAO, J. P.; GECKELER, K. E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 7, p. 887–913, 2011.

SALGOT, M.; FOLCH, M.; UNIT, S. S. Wastewater treatment and water reuse. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, p. 64–74, 2018.

SARODE, A. L. *et al.* Supersaturation, nucleation, and crystal growth during single- and biphasic dissolution of amorphous solid dispersions: Polymer effects and implications for oral bioavailability enhancement of poorly water soluble drugs. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 86, n. 3, p. 351–360, 2014.

SINGH, N. *et al.* Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 115, p. 409–422, 2017.

SOGANCIOGLU, M.; YEL, E.; AHMETLI, G. Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 369–381, 2017.

SOUTO, E. B.; SEVERINO, P.; SANTANA, M. H. preparação de nanopartículas poliméricas a partir de polímeros pré-formados – Parte II. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 101-106, 2012.

URBÁN-MORLÁN, Z. *et al.* Preparation and characterization of solid

lipid nanoparticles containing cyclosporine by the emulsification-diffusion method. **International Journal of Nanomedicine**, v. 5, n. 1, p. 611–620, 2010.

ZAMBRANO-ZARAGOZA, M. L. *et al.* Optimization of nanocapsules preparation by the emulsion-diffusion method for food applications. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 6, p. 1362–1368, 2011.