SÍNTESE DE POLÍMEROS VIA VULCANIZAÇÃO INVERSA DO ENXOFRE RESIDUAL PARA RETENÇÃO DE MERCÚRIO.

Autores: Mariana Vieri Mantovani da Silva, Ana Beatriz Luckemeyer, Lucas Ribeiro Camargo dos Santos, Kemer Neves Zuri, Veronica Cristina Pêgo Fiebig Aguiar

Colégio Técnico Antônio Teixeira Fernandes- Colégio Univap Centro, Rua Paraibuna, 75, Jardim São Dimas – 12245780 - São José dos Campos – SP, Brasil, mariana.vieri@outlook.com, anabeatriz@luckemeyer.com.br, lucasribeirocs.0601@gmail.com, kemerzuri@gmail.com, veronicafiebig@gmail.com.

Resumo

O acúmulo de enxofre residual proveniente de processos industriais, como a dessulfurização do petróleo, a metalurgia e a mineração, representa um desafio ambiental crescente, mas também uma oportunidade para o desenvolvimento de materiais sustentáveis. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar preliminarmente um polímero rico em enxofre por meio da técnica de vulcanização inversa, visando sua aplicação como filtro adsorvente de mercúrio. Após a realização dos testes foram constatados a formação bem-sucedida da matriz polimérica, evidenciada pela mudança de coloração característica durante a ativação radicalar e pela obtenção de grânulos macroporosos após a lixiviação. Os ensaios de capacidade adsortiva de mercúrio encontram-se em andamento, caracterizando este artigo como um trabalho em desenvolvimento. Espera-se que os resultados finais confirmem o potencial do material como alternativa sustentável para o tratamento de efluentes contaminados, contribuindo para os três pilares do *Triple Bottom Line*.

Palavras-chave: Vulcanização inversa. Enxofre residual. Adsorção de mercúrio. Sustentabilidade. Economia circular.

Área do Conhecimento: Técnico.

Introdução

O crescimento das atividades industriais e a geração de resíduos têm impulsionado a busca por alternativas de reaproveitamento, especialmente do enxofre elementar residual oriundo da dessulfurização petroquímica, metalúrgica e mineral. Embora o enxofre em sua forma rômbica (S_8) seja estável à temperatura ambiente, seu acúmulo inadequado a céu aberto favorece a oxidação biológica por bactérias quimioautotróficas, o que pode resultar na acidificação de solos e corpos d'água. Diante desse passivo ambiental, a transformação desse excedente constitui uma rota estratégica para a economia circular e a sustentabilidade. (Oliveira; Santos; Silva, 2023; Pletsch, 2021; Mendes; Albuquerque; Santos, 2024).

De acordo com Ghumman *et al.* (2021) Uma alternativa promissora para esse reaproveitamento é a vulcanização inversa, técnica em que o enxofre deixa de atuar como agente de reticulação para se tornar a fração majoritária de uma nova matriz polimérica. O aquecimento rompe os anéis de S_8, gerando radicais reativos que se estabilizam ao interagir com compostos orgânicos insaturados, como o D-limoneno, esse processo resulta em copolímeros estruturalmente flexíveis e ricos em enxofre (Bao *et al*., 2023). Essa elevada concentração de átomos de enxofre na rede confere ao material uma forte afinidade química com o mercúrio, permitindo a captura do contaminante por quimissorção, processo que forma ligações estáveis e imobiliza o metal de maneira eficaz (Ji et al., 2025; Steinhaus et al., 2022).

Através dessa perspectiva, o desenvolvimento de adsorventes à base de enxofre alinha-se aos pilares do *Triple Bottom Line*: viabilidade econômica, responsabilidade social e rigor ambiental, uma vez que valoriza um resíduo industrial de baixo custo, propõe uma solução ambiental para efluentes contaminados por metais pesados e beneficia socialmente as comunidades afetadas. Assim, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar preliminarmente um polímero rico em enxofre,

obtido via vulcanização inversa, visando avaliar a formação e estabilização de sua matriz, bem como o seu potencial como filtro adsorvente de mercúrio.

Metodologia

A síntese do polímero rico em enxofre foi realizada em capela de exaustão, mantida em fluxo máximo durante todo o procedimento, devido à liberação de gases voláteis e odoríferos característicos da reação. Foram utilizados 6,00 g de enxofre elementar (S_8) em pó, correspondendo a 60% da massa polimérica total, 4,00 g de D-limoneno líquido, correspondendo a 40% da massa polimérica, 0,10 g de óxido de zinco (ZnO) em pó, atuando como catalisador em proporção de aproximadamente 1% da massa total, e 6,00 g de cloreto de sódio (NaCl) seco e fino, empregado como agente porogênico.

Foi montado um sistema reacional para a realização da vulcanização inversa, conforme mostrado na figura 1, para isso foi utilizado um béquer de vidro de 100 mL como vidraria de sacrifício, posicionado em banho de glicerina sobre um agitador magnético com placa de aquecimento (Marte Científica, modelo AMPA-2). Visando a otimização da transferência térmica e redução das perdas de calor, decorrentes do fluxo contínuo de exaustão da capela, tanto o béquer quanto o banho de glicerina foram envoltos com papel alumínio, criando uma barreira reflexiva. Um agitador magnético foi inserido no interior do béquer junto a um termômetro de imersão, de modo que o bulbo permanecesse em contato apenas com o meio reacional, sem tocar as paredes ou o fundo do recipiente.

Figura 1- Montagem do sistema reacional envolto por barreira térmica reflexiva de papel alumínio sobre o agitador magnético.



Fonte: elaborado pelos próprios autores (2026).

Na primeira etapa, denominada fusão do enxofre, o enxofre em pó foi adicionado ao béquer juntamente com o óxido de zinco, e o sistema foi aquecido até atingir 130°C. Esse processo demandou aproximadamente 23 minutos para que o enxofre se convertesse completamente em um líquido fluido de coloração amarelo-clara, com o catalisador disperso em suspensão, como ilustra a figura 2. Nesse ponto, iniciou-se a agitação magnética a aproximadamente 300 rpm. Na etapa seguinte, de ativação radicalar, a temperatura foi elevada lentamente até se estabilizar entre 135°C e 140°C. Essa faixa de temperatura foi suficiente para promover a abertura dos anéis de enxofre (S_8) e a geração de radicais polissulfeto, evidenciada pela mudança de coloração do líquido que passou de amarelo para um tom vermelho-rubi escuro, tornando-se ligeiramente mais viscoso. Essa condição foi mantida por cinco minutos, garantindo a formação adequada das espécies radicalares. É importante destacar a presença do catalisador de óxido de zinco, que acelerou a velocidade da reação para acontecer em uma faixa menor de temperatura.

Figura 2- Fusão inicial do enxofre elementar no banho de glicerina, apresentando coloração amarelo-clara.



Fonte: elaborado pelos próprios autores (2026).

Com a temperatura mantida entre 135°C e 140°C, iniciou-se a etapa de copolimerização, na qual o D-limoneno foi adicionado gota a gota, por meio de uma pipeta, ao meio reacional. Esse processo de gotejamento contínuo durou cerca de sete minutos, sendo essa adição lenta essencial para evitar a fervura localizada e a evaporação do limoneno antes de sua reação com as cadeias de enxofre, o que comprometeria a proporção final dos componentes. Imediatamente após a adição da última gota de D-limoneno, foram inseridos 6,00 g de cloreto de sódio, de uma só vez, no vórtice formado pela agitação do líquido. Após aproximadamente 12 minutos de reação sob agitação constante, o sistema atingiu o ponto de gel, caracterizado pela vitrificação repentina do líquido, que se tornou uma massa emborrachada. A agitação foi imediatamente interrompida no momento em que a barra magnética começou a apresentar movimentos irregulares, a partir desse momento foi realizada uma mistura manual rápida com o auxílio de um bastão de vidro, a fim de evitar a decantação do sal no fundo do béquer. Em seguida a placa de aquecimento foi desligada e o béquer foi colocado em repouso fora do banho de glicerina, dentro da capela, até atingir à temperatura ambiente.

Após atingir a temperatura do interior da capela, o material sólido foi submetido à etapa de cura térmica, permanecendo em estufa (Marca Marconi) a 140°C por um período de 24 horas. Essa etapa teve como objetivo garantir o fechamento completo da rede polimérica e reduzir a quantidade de enxofre não reagido no material, o que poderia comprometer sua estabilidade e os testes analíticos posteriores. Concluída a cura, o béquer foi envolvido em um pano grosso e cuidadosamente quebrado com o auxílio de um martelo, permitindo a retirada do bloco polimérico, que em seguida foi triturado manualmente em fragmentos de aproximadamente 2 a 5 mm.

Por fim, na etapa de lixiviação, os grânulos do polímero foram imersos em água destilada aquecida a aproximadamente 50°C, sob agitação branda, com o objetivo de dissolver e remover o cloreto de sódio incorporado à matriz durante a síntese. Devido às restrições de tempo operacional da dinâmica laboratorial, o ciclo completo estimado de lavagens que seriam de 12 a 24 horas não foram realizadas, sendo substituídas por seis lavagens sequenciais de 15 minutos cada. Para monitorar a extração do cloreto de sódio, adicionou-se gotas de solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) nas águas residuais de cada lavagem, utilizando a formação de precipitado branco como indicador qualitativo da presença de sal. Esse processo evidenciou o início da geração de porosidade na matriz. Após a conclusão dessa etapa, os grânulos serão secos em estufa (Marca Marconi) a 50°C, resultando no material final que será submetido aos ensaios de adsorção de mercúrio.

Resultados

Como o presente trabalho encontra-se em fase final de desenvolvimento, os resultados apresentados nesta seção são preliminares, uma vez que os ensaios de adsorção de mercúrio ainda estão em processamento. Durante a etapa de síntese, observou-se que a presença do óxido de zinco como catalisador foi eficaz para reduzir a temperatura necessária para a abertura dos anéis de enxofre (S_8), permitindo que a etapa de ativação radicalar ocorresse entre 135°C e 140°C, faixa inferior à tradicionalmente empregada em processos de vulcanização inversa sem catalisador. Essa observação

está de acordo com a literatura, que indica que agentes como o óxido de zinco atuam acelerando a quebra dos anéis de enxofre e estabilizando os radicais livres formados (Costa; Ramos, 2023).

A mudança de coloração do meio reacional, de amarelo para vermelho-rubi, confirmou visualmente a geração dos radicais polissulfeto esperados durante a etapa de ativação, conforme ilustrado na figura 3.

Figura 3- Transição de coloração para vermelho-rubi escuro, evidenciando a etapa de ativação radicalar e abertura dos anéis de enxofre.



Fonte: elaborado pelos próprios autores (2026).

Após a adição do D-limoneno e do cloreto de sódio, o sistema atingiu o ponto de gel em aproximadamente 12 minutos, resultando em um material sólido e emborrachado após o resfriamento.

Figura 4- Aspecto visual da matriz polimérica vitrificada no interior do béquer de sacrifício.



Fonte: elaborado pelos próprios autores (2026).

A etapa de lixiviação, mesmo tendo sido interrompida na sexta lavagem devido à limitação de tempo operacional, foi eficiente para a remoção parcial do sal incorporado à matriz. Durante essa etapa, a adição de nitrato de prata às águas de lavagem provocou turbidez, indicando a presença de íons cloreto provenientes do NaCl removido da matriz (Saraiva et al., 2025). Esse processo inicial já resultou em grânulos com porosidade, o que é consistente com o papel do cloreto de sódio como agente porogênico.

Em relação ao desempenho adsortivo do material frente ao mercúrio, espera-se, com base no referencial teórico, que a matriz sulfurada apresente elevada capacidade de retenção do contaminante, uma vez que a alta concentração de enxofre disponível na estrutura porosa favorece a formação de ligações químicas estáveis com os íons de mercúrio, por meio do mecanismo de quimissorção (Neelgund et al., 2023).

Discussão

A ativação do enxofre observada na bancada entre 135°C e 140°C foi viabilizada pela eficácia do óxido de zinco (ZnO). Sem o uso de catalisadores, a quebra dos anéis de enxofre geralmente exige temperaturas mais altas, tipicamente entre 160°C e 180°C em processos convencionais. Na

vulcanização inversa, o ZnO atua como um catalisador auxiliar, favorecendo a interação entre as fases inorgânica (enxofre fundido) e orgânica (neste caso, o D-limoneno, agente de reticulação). Segundo a literatura, essa melhor interação facilita a aproximação do agente de reticulação às cadeias de enxofre, favorecendo a formação da rede polimérica (Mousavi et al., 2023). No sistema avaliado em bancada, esse efeito catalítico foi corroborado pelo aumento da viscosidade da mistura e pela rápida vitrificação do material, indicando o avanço na formação do polímero.

Essa redução expressiva na temperatura de ativação reforça a viabilidade de processos mais brandos e energeticamente mais econômicos, o que representa uma vantagem tanto operacional quanto ambiental para a produção do material em maior escala. Esse resultado dialoga com estudos que apontam a importância da otimização catalítica para minimizar reações colaterais indesejadas, como a geração de sulfeto de hidrogênio (H_2S), gás tóxico e corrosivo que pode ser formado em temperaturas excessivamente elevadas (Kang et al., 2025).

A formação da macroporosidade, obtida por meio da lixiviação, é um aspecto central para o desempenho esperado do material como adsorvente. Durante as lavagens, a remoção progressiva do cloreto de sódio da matriz foi monitorada qualitativamente adicionando-se nitrato de prata ($AgNO_3$) às águas residuais, cuja reação com os íons cloreto gera a formação de cloreto de prata (AgCl), um precipitado branco insolúvel (SARAIVA *et al*., 2025). De acordo com a literatura, a área superficial específica e a estrutura porosa influenciam diretamente a capacidade de reter contaminantes, uma vez que ampliam o número de sítios ativos disponíveis (Neelgund et al., 2023). Nesse sentido, espera-se que a estrutura obtida favoreça o mecanismo de quimissorção, no qual a alta concentração de enxofre na matriz forma ligações químicas relativamente estáveis com os íons de mercúrio, reduzindo a probabilidade de dessorção do contaminante ao longo do tempo (Steinhaus et al., 2022).

Outro aspecto relevante discutido no referencial teórico deste trabalho é a possível instabilidade do enxofre não reagido, que tende a recristalizar-se em sua forma ortorrômbica original ao longo do tempo, fragilizando a estrutura do material (Cai, 2025). Por esse motivo, a etapa de cura térmica realizada a 140°C por 24 horas foi fundamental para maximizar o grau de conversão das ligações cruzadas e reduzir a fração de enxofre livre, contribuindo para a durabilidade do filtro desenvolvido.

Como o trabalho ainda se encontra em desenvolvimento, a discussão apresentada baseia-se em observações preliminares da síntese e em previsões fundamentadas na literatura científica. A conclusão dos ensaios analíticos de adsorção permitirá confirmar quantitativamente a eficiência do material e validar, ou não, as expectativas discutidas nesta seção.

Conclusão

Os resultados preliminares obtidos até o momento indicam que a síntese do polímero rico em enxofre, por meio da vulcanização inversa catalisada por óxido de zinco, foi conduzida com sucesso, apresentando as transformações físicas esperadas durante as etapas de ativação radicalar, copolimerização, cura térmica e lixiviação. A formação de uma estrutura porosa após a remoção do cloreto de sódio reforça o potencial do material para atuar como filtro adsorvente de mercúrio.

O desenvolvimento deste trabalho destaca a importância de rotas de síntese inovadoras para transformar um resíduo industrial de baixo valor agregado em um material funcional com aplicação ambiental. Ao unir a valorização de um subproduto abundante, oriundo de atividades como a metalurgia e a mineração, à remediação de um contaminante de alta periculosidade, o material desenvolvido dialoga diretamente com os três pilares do *Triple Bottom Line*: apresenta viabilidade econômica, por utilizar matéria-prima de baixo custo; contribui socialmente, ao propor uma alternativa acessível para o tratamento de águas contaminadas por mercúrio; e atende a critérios de rigor ambiental, ao mitigar simultaneamente dois passivos industriais relevantes.

A conclusão dos ensaios de caracterização e adsorção, previstos para as próximas etapas do trabalho, permitirá consolidar essas observações preliminares e avaliar de forma quantitativa a eficiência do filtro desenvolvido.

Referências

BAO, Jianhua *et al*. On the Mechanism of the Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, n. 22, p. 12386-12397, 2023. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c03604. Acesso em: 19 jun. 2026.

CAI, Diana. **Syntheses of Sulfur Rich Polymers and their Application in Heavy Metal Capture**. 2025. Tese (Doutorado) – University of Liverpool, Liverpool, 2025. Disponível em: https://livrepository.liverpool.ac.uk/3193384/1/201498839_Jun2025.pdf. Acesso em: 18 jun. 2026.

COSTA, Helson Moreira da; RAMOS, Valéria Dutra. A importância da ordem de adição de ingredientes no processo de mistura da borracha natural (NR): uma análise qualitativa por meio da modelagem molecular. **Revista Foco**, Curitiba, v. 16, n. 3, p. 1-15, 2023. Disponível em: https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/116616185/1056-libre.pdf. Acesso em: 20 jun. 2026.

GHUMMAN, Amar S. et al. Evaluation of properties of sulfur-based polymers obtained by inverse vulcanization: Techniques and challenges. **Polymers and Polymer Composites**, v. 29, n. 8, p. 1333-1352, 2021. Disponível em: https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0967391120954072. Acesso em: 19 jun. 2026.

JI, Yunyun et al. Structural incorporation of iron influences biomethylation potential of mercury sulfide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 349, p. 115-125, 2023. Disponível em: https://bpb-us-e1.wpmucdn.com/blogs.rice.edu/dist/3/1390/files/2023/06/372.pdf. Acesso em: 23 ago. 2026.

KANG, Hailan et al. Controllable Modification of Rubber Achieved through Biobased Inverse Vulcanized Compounds. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 7, n. 11, p. 7283-7293, 2025. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsapm.5c00852. Acesso em: 20 jun. 2025.

MENDES, F. A.; ALBUQUERQUE, R. C.; SANTOS, G. L. Inovações tecnológicas e economia circular: o reaproveitamento do enxofre residual na produção de concretos modificados e matrizes asfálticas. **Revista de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 32, n. 1, p. 88-103, 2024.

MOUSAVI, M. *et al*. Turning abundant waste sulfur to polymers for manufacturing: Exploiting role of organic crosslinkers and benign catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 120, p. 1-15, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X22005536. Acesso em: 20 jun. 2026.

NEELGUND, Gururaj M. et al. Facilitated Adsorption of Mercury(II) and Chromium(VI) Ions over Functionalized Carbon Nanotubes. **Toxics**, [S. l.], v. 11, n. 6, p. 545, 2023. Disponível em: https://www.mdpi.com/2305-6304/11/6/545. Acesso em: 19 jun. 2026.

OLIVEIRA, T. M.; SANTOS, L. F.; SILVA, J. A. Gestão de subprodutos petroquímicos: o enxofre residual da dessulfurização e seu potencial de reaproveitamento na economia circular. **Revista de Engenharia Tecnológica e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 142-156, 2023.

PLETSCH, Helena. **Seleção e isolamento de bactérias fixadoras de CO2 para a purificação de gases de combustão e de gás natural**. 2021. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2021. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-04112021-122906/en.php. Acesso em: 20 jun. 2026.

SARAIVA, Mariana S.; CARVALHO, Marcelly L. B.; CAVALCANTE, Kiany S. B. Investigação qualitativa de proteínas e cloreto em alimentos. **64º Congresso Brasileiro de Química**, Belo Horizonte, 2025. Disponível em: https://www.abq.org.br/cbq/2025/trabalhos/4/A4T26797-1759962631.pdf. Acesso em: 2 set. 2026.

STEINHAUS, Julian et al. Adsorption of Mercury on Chlorine-Modified Activated Carbon: Breakthrough Curves and Temperature-Programmed Desorption. **ACS Omega**, [S. l.], v. 7, n. 31, p. 27694-27702, 2022. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.2c02515. Acesso em: 23 ago. 2026.