



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RECICLAGEM DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS)
PARA O USO NA FABRICAÇÃO DE PERFILADOS DE
POLIESTIRENO (PS)**

CARLOS EDUARDO SARKIS

**FLORIANÓPOLIS
2009**

CARLOS EDUARDO SARKIS

**RECICLAGEM DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS)
PARA O USO NA FABRICAÇÃO DE PERFILADOS DE
POLIESTIRENO (PS)**

Dissertação de Mestrado submetido ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado.

**Florianópolis
2009**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

Sarkis, Carlos Eduardo.

Reciclagem de poliestireno expandido (EPS) para o uso na fabricação de perfilados de poliestireno / Carlos Eduardo Sarkis. Florianópolis: UFSC, 2009.

78 f.: il. color

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Poliestireno Expandido. 2. reciclagem de materiais plásticos. 3. compósitos. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Universidade Federal de Santa Catarina. III. Título.

CDU:

CARLOS EDUARDO SARKIS

**RECICLAGEM DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS)
PARA O USO NA FABRICAÇÃO DE PERFILADOS DE
POLIESTIRENO (PS)**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, dezembro de 2009.

Prof. Eng. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina
Coordenador do Curso

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr. (Orientador)
Universidade Federal de Santa Catarina – EQA/UFSC

Apresentada à banca examinadora integrada pelos professores:

Prof. Valdir Soldi, Dr. (Presidente)
Universidade Federal de Santa Catarina– QMC/UFSC.

Prof. Cláudia Sayer, Dra. (Membro Externo)
Universidade Federal de Santa Catarina – EQA/UFSC.

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr. (Membro Externo)
Universidade Federal de Santa Catarina – EQA/UFSC.

AGRADECIMENTOS

Em especial ao Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado, pelo incentivo e pela oportunidade única oferecida para a realização deste trabalho, pela orientação e sobretudo por sua amizade e infinita paciência, que tornou possível superar minhas dificuldades para alcançar este objetivo.

Ao Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan e a colega Dra. Cintia Marangoni, também pelo incentivo e colaboração nesta realização, além de suas preciosas amizades.

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos, do Laboratório de Caracterização Microestrutural e do PGMAT, pelo apoio oferecidos.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade.

Ao amigo Evilásio, pelo auxílio no desenvolvimento dos trabalhos através dos testes realizados e valiosas observações.

A minha esposa Luciana, minhas filhas Aline, Caroline e Heloisa, e a minha mãe Irma, pelo empenho e incentivo que sempre me dedicaram.

À DEUS, que nunca falta e torna tudo possível.

A todos minha gratidão.

RESUMO

Mesmo presente em pequena percentagem de massa nos resíduos sólidos urbanos gerados, o poliestireno expandido (EPS) ocupa um grande espaço nos depósitos de lixo devido à sua baixa relação massa/volume, tornando necessária a busca de tecnologias para a viabilização econômica da sua cadeia de reciclagem. O EPS reciclado por processo de extrusão, quando ocorre então a sua degaseificação, poderia ser utilizado em muitas das aplicações do poliestireno (PS) cristal (ou de uso geral). Com a grande oferta de produtos eletroeletrônicos, principalmente componentes de computadores, nas cooperativas e associações de catadores que recebem o material proveniente da coleta seletiva dos municípios da grande Florianópolis, neste trabalho estudou-se como uma alternativa para a reciclagem do EPS a produção de perfis de PS para aplicação na construção civil. Devido as propriedades mecânicas insatisfatórias do poliestireno para tal aplicação, blendas com PS/PSAI e ABS foram obtidas. A incorporação de PS/PSAI e ABS no PS (obtido a partir do EPS reciclado) incrementa a sua tenacidade, possibilitando a ampliação da gama de aplicações. Diversas composições da mistura PS/PSAI/ABS foram preparadas buscando-se a relação que apresente as melhores propriedades na fabricação de perfis de PS extrudados. Borracha termoplástica do tipo SBS foi utilizada como agente compatibilizante. Tais resultados permitem concluir que a reciclagem do EPS possibilita a fabricação de produtos com valor agregado diferenciado, viabilizando a sua cadeia de reciclagem.

Palavras-chave: poliestireno expandido; reciclagem de materiais plásticos; compósitos.

ABSTRACT

Despite being present in small percentage of mass at the municipal solid waste generated, the expanded polystyrene (EPS) occupies a large space in landfills due to its low relation weight / volume, making necessary to search technologies for the economic feasibility of its chain recycling. The EPS recycled by extrusion process, when it occurs its degassing, could be used in many applications of general purpose polystyrene (GPPS). With the wide offer of electronic products waste, especially computer components, in cooperatives and associations of collectors that receive material from the waste collection in the municipalities of Florianópolis, in this work was studied, as an alternative for the EPS recycling, the production of profiles of PS for application in construction. Because of the lower mechanical properties of PS for this application, PS blends with HIPS and ABS were obtained. The blend of HIPS and ABS with the PS (obtained from recycled EPS) increases its toughness, allowing wider range of applications. Several compositions of the mixture PS / HIPS / ABS were prepared aiming for the relation which has the best mechanical properties in the manufacture of extruded profiles of PS. Thermoplastic rubber SBS type was used as compatibilizing agent. The results indicate that the recycling of EPS allows the manufacture of products with differentiated value-added, enabling its recycling chain.

Keywords: expanded polystyrene, recycling of thermoplastic materials, composites

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fórmula estrutural do poliestireno (PS).....	26
Figura 2: Fórmula estrutural dos iniciadores peróxido de benzoila e 2,2'-azo-bis-isobutirilnitrila (AIBN).....	26
Figura 3: Equação da polimerização de estireno.....	27
Figura 4: Representação estrutural da estereorregularidade do PS.....	28
Figura 5: Imagem MET de PSAI produzido por polimerização em massa ou solução. Morfologia tipo salami. A parte escura (fase dispersa) identifica a borracha e a parte clara (fase contínua e inclusões) o poliestireno.....	30
Figura 6: Esquema da graftização de estireno na cadeia do PB.....	30
Figura 7: Fórmula estrutural da cadeia do SBS.....	33
Figura 8: Morfologia do SBS.....	35
Figura 9: Homopolímeros que compõe o ABS.....	36
Figura 10: Reciclagem mecânica do tipo primária.....	42
Figura 11: Reciclagem mecânica do tipo secundária.....	43
Figura 12: EPS utilizado para a reciclagem.....	46
Figura 13: Sucata plástica de equipamentos de informática.....	47
Figura 14: Moinho de EPS.....	48
Figura 15: Moinho de sucata.....	49
Figura 16: Aglutinador.....	49
Figura 17: Extrusora.....	50
Figura 18: Granulador.....	50
Figura 19: Balança.....	51
Figura 20: MFI (Índice de Fluidez).....	60
Figura 21: Dureza Shore D.....	61
Figura 22: Resistência ao Impacto Izod.....	62
Figura 23: Tensão de Ruptura.....	63
Figura 24: Alongamento na Ruptura.....	64
Figura 25: Módulo de Elasticidade.....	64
Figura 26: Deformação x Força.....	65
Figura 27: Tensão Máxima na Flexão.....	66
Figura 28: Módulo de Elasticidade.....	66
Figura 29: Micrografias das superfícies de fraturas das amostras do PS cristal e das blendas sem adição de SBS. Ampliação de 10.000 vezes.....	69
Figura 30: Micrografias das superfícies de fraturas das amostras das blendas com adição de SBS. Ampliação de 10.000 vezes.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores médios de propriedades físicas do PSAI e PS.....	31
Tabela 2: Propriedades do Elastômero TPE 3011 utilizado.....	47
Tabela 3: Composição das misturas de EPS com PSAI/ABS moído e suas denominações.....	52
Tabela 4: Composição das misturas de PS20M com SBS e suas denominações.....	52
Tabela 5: Composição final das misturas.....	53
Tabela 6: Condições iniciais de temperaturas na extrusora.....	55
Tabela 7: Temperaturas máximas (picos) atingidas nos processos de misturas.....	57
Tabela 8: Temperaturas máximas (picos) atingidas nos processos de misturas com SBS.....	58
Tabela 9: MFI (Índice de Fluidez).....	60
Tabela 10: Dureza Shore D.....	61
Tabela 11: Resistência ao Impacto Izod.....	62
Tabela 12: Resistência à Tração.....	63
Tabela 13: Resistência à Flexão.....	65
Tabela 14: Quadro comparativo de custos de produção das misturas...	71

LISTA DE SIGLAS

ABS	- poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
ASTM	- American Society for Testing and Materials
BR	- polibutadieno
DSC	- calorimetria diferencial de varredura
EPS	- poliestireno expandido
INMETRO	- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPI	- Imposto sobre Produtos Industrializados
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
PB	- polibutadieno
PEAD	- polietileno de alta densidade ou HDPE - high-density polyethylene
PEBD	- polietileno de baixa densidade ou LDPE - low-density polyethylene
PET	- poli(tereftalato de etileno)
PP	- polipropileno
PS	- poliestireno
PSAI	- poliestireno de alto impacto ou HIPS - high-impact polystyrene
PVC	- poli(cloreto de vinila)
SAN	- copolímero de estireno e acrilonitrila
SBS	- copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno
SEBS	- copolímero tribloco estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno
	- temperatura de transição vítrea
	- elastômero termoplástico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 INTRODUÇÃO.....	23
2.2 O POLIESTIRENO (PS).....	25
2.3 O POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (PSAI).....	29
2.4 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TR).....	32
2.5 O POLI(ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO) (ABS)..	35
2.6 BLENDA POLIMÉRICAS.....	36
2.6.1 O Poliestireno e suas Blandas	38
2.7 RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	38
2.7.1 Divisão dos Plásticos	39
2.7.2 Tipos de Reciclagem	40
2.7.3 Métodos de Reciclagem	42
2.8 CONCLUSÕES.....	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	45
3.1.1 Polímeros Reciclados	45
3.1.2 Elastômero	47
3.2 EQUIPAMENTOS.....	48
3.2.1 Moinho de EPS	48
3.2.2 Moinho de Sucata	49
3.2.3 Aglutinador	49
3.2.4 Extrusora	50
3.2.5 Granulador	50
3.2.6 Balança	51
3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS.....	51
3.4 CONCLUSÕES.....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 PROCESSAMENTO DAS MISTURAS.....	55
4.1.1 Misturas de PS com PSAI/ABS	55
4.1.2 Misturas de PS20M com SBS	57
4.2 REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS MECÂNICOS.....	58
4.2.1 Métodos e Procedimentos Utilizados	58
4.3 REALIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	59

4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS.....	59
4.4.1 MFI (Índice de Fluidéz).....	60
4.4.2 Dureza Shore D.....	61
4.4.3 Resistência ao Impacto Izod.....	62
4.4.4 Resistência à Tração em Materiais Plásticos Moldados ou Extrudados.....	63
4.4.5 Propriedades de Flexão em Plásticos.....	65
4.5 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS.....	67
4.6 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA.....	68
4.7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS DE PRODUÇÃO.....	70
5 CONCLUSÕES.....	73
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

O poliestireno expansível – EPS (do inglês Expandable PolyStyrene) é uma espuma rígida obtida via polimerização em suspensão. Sua principal característica é a baixa relação massa/volume, a qual costuma variar entre 5 e 80 kg/m³ devido a aplicação a que se destina (BISHOP, 1971; YUAN *et al.*, 1991).

A principal aplicação do EPS é no acondicionamento de produtos das linhas branca e marrom, aplicações na construção civil (isolamento térmico e acústico, fabricação de concreto leve, etc) e na fabricação de utilidades domésticas, como conservadoras térmicas, porta-copos, etc.

Ações governamentais para incrementar a economia, como facilitar o acesso a aquisição de eletro-eletrônicos pela redução da alíquota de IPI, associado a popularização do uso de equipamentos de informática, tem elevado consideravelmente o mercado de produção e transformação de EPS.

As embalagens de EPS que acompanham tais produtos possuem uma destinação comum no país: o aterro sanitário. Os principais fabricantes de EPS estampam em suas embalagens que o produto é reciclável por se tratar de poliestireno. Na prática, dois fatores principais contribuem para que a reciclagem do EPS não seja amplamente difundida, ao contrário do caso do polipropileno (PP) e do poli(tereftalato de etila) (PET), os quais são:

- a) A baixa relação massa/volume desestimula a ação dos catadores, a separação na coleta seletiva e o transporte;
- b) A reciclagem do EPS por extrusão para a fabricação de perfilados de poliestireno, por exemplo, resulta num produto de baixa tenacidade e com aplicações bastante limitadas pela baixa resistência ao impacto que apresenta.

Para se contornar o primeiro fator, a alternativa é agregar valor aos produtos provenientes da reciclagem do EPS. Já na segunda questão, é necessário adicionar materiais poliméricos que confirmam tenacidade e resistência ao impacto ao produto final, o que deve ser realizado durante o processo de reciclagem, ou seja, pela produção de blendas.

Neste trabalho propõe-se a reciclagem do EPS para a fabricação de perfilados de poliestireno (PS) através da aglutinação do EPS para formação do PS e posterior extrusão. Para conferir tenacidade e resistência ao impacto foram estudadas misturas de poliestireno

expansível (EPS)/poliestireno de alto impacto (PSAI)/copolímero de (acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), todos provenientes de processos de reciclagem. Como agente compatibilizante avaliou-se o uso de copolímero de estireno-butadieno-estireno.

De forma geral, o objetivo do trabalho aqui apresentado é:

“Desenvolver uma mistura de EPS reciclado com PSAI e ABS provenientes de sucatas plásticas de equipamentos de informática para uso na fabricação de perfilados plásticos”.

Os objetivos específicos são:

- a) Viabilizar alternativas para a reciclagem do EPS;
- b) Determinar a melhor relação de mistura entre PS/PSAI/ABS para sua utilização na fabricação de perfilados;
- c) Avaliar a influência da incorporação de SBS como agente compatibilizante, nas propriedades mecânicas dos perfis;
- d) Caracterizar as misturas obtidas quanto a tenacidade, resistência ao impacto, etc.;
- e) Contribuir para a criação de novas alternativas de reciclagem para os materiais poliméricos, possibilitando a exploração em novas aplicações e na redução do impacto ambiental.

Por uma questão de organização e melhor compreensão, o presente documento foi dividido em capítulos, sendo este capítulo 1 a introdução. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica enfatizando os meios e processos de reciclagem, com ênfase no EPS. Os materiais e métodos que foram necessários ao desenvolvimento do trabalho estão descritos no capítulo 3. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos enquanto no capítulo 5 as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros estão relacionadas. As referências bibliográficas utilizadas na elaboração deste trabalho estão listadas no capítulo 6.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Por volta de 1920, graças principalmente às investigações e aos esforços de Staudinger, fundador da química científica das grandes moléculas, foi definido como um polímero um composto químico de elevado peso molecular (macromolécula), formado por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição (moléculas pequenas, simples e iguais) denominadas meros, unidas umas a outras por ligações covalentes resultantes de muitas reações de adição consecutivas (CANEVAROLO e SEBASTIÃO, 2002). A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. A reação química na qual as moléculas de monômero se combinam para formar polímeros é denominada polimerização (BILLMEYER JR., 1984).

Polímeros cujas moléculas apresentam apenas um tipo de unidade básica são conhecidos como homopolímeros. Já os que apresentam dois ou mais tipos de meros distintos na molécula são denominados copolímeros e a operação de obtenção é conhecida como copolimerização (BILLMEYER JR., 1984).

O número de vezes que a unidade básica se repete na molécula do polímero representa o grau de polimerização. Via de regra, maiores graus de polimerização asseguram melhores propriedades físicas do produto (BILLMEYER JR., 1984).

Ao contrário do que ocorre com os produtos químicos comuns, os polímeros se constituem de moléculas com pesos moleculares variados estatisticamente distribuídos em torno de um valor médio. Assim sendo, também o grau de polimerização é um valor médio que indica o comprimento médio das moléculas presentes na resina. O peso molecular dos polímeros depende das condições de polimerização, para cada monômero. Os polímeros usuais apresentam massa molar entre 103 e 106 Da.

Os polímeros podem ser classificados de diferentes formas que vão desde as características do monômero utilizado até o processo de obtenção do polímero. As classificações mais comuns envolvem o mecanismo da reação, a seqüência da cadeia principal, a utilização

industrial e o processo de obtenção (CANEVAROLO e SEBASTIÃO, 2002).

São quatro as principais técnicas empregadas industrialmente para reações de polimerização: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão. A estas se acrescentam: a técnica de polimerização interfacial, mais recente que as outras, cujo emprego ainda não se estende aos produtos industriais e combinações de técnicas (BILLMEYER JR., 1984).

Outro mecanismo para se obter polímeros é através de modificação química de outros polímeros já existentes como, por exemplo, a reação de alcoólise do poli(acetato de vinila), PVAc, para produção do poli(álcool vinílico), PVA.

O poliestireno expansível é produzido pela técnica denominada de polimerização em suspensão. Basicamente a metodologia consiste na dispersão do estireno num meio aquoso na presença de um agente de suspensão e peróxidos organo-solúveis (geralmente peróxido de benzoíla) como iniciador. Para a condução da reação são utilizados reatores encamisados com sistemas de agitação. Num primeiro momento o meio reacional requer aquecimento para dissociação do iniciador e formação de radicais livres, responsáveis pela formação da cadeia polimérica. A medida que o monômero é convertido em polímero, ocorre uma mudança do estado de alta mobilidade da gotas de estireno, passando por um estágio viscoso (efeito gel) até tornarem-se sólidas, quando atingem o Ponto de Identificação da Partícula (PIP). Quando o PIP é atingido, isômeros de pentano são adicionados ao meio reacional, os quais irão se difundir na matriz polimérica formando o EPS (FENCHONG et al., . Quando a conversão final desejada é alcançada (a reação, geralmente, é conduzida até que se atendam as exigências da Legislação Vigente, ou seja, que o teor de monômero residual seja inferior a 0,25%). Em seguida o reator é resfriado e o EPS é separado do meio aquoso por centrifugação para posterior expansão (moldagem) e confecção dos produtos acabados. A massa específica aparente dos produtos finais pode variar de 4 a 80 kg/m³ (BISHOP, 1971; YUAN et al. 1991). Ao mesmo tempo que a baixa massa específica aparente do produto acabado é uma propriedade extremamente útil para diversas aplicações, esta torna-se um problema no momento de realizar a captação do EPS para reciclagem (LYE et al., 2002).

Alternativas de reciclagem do EPS, como a degradação catalítica visando a produção do seu próprio monômero (despolimerização) tem apresentado resultados apenas parciais, devido aos elevados custos envolvidos (UKEI et al. 2000). E justamente tais alternativas, as quais

podem ser consideradas sofisticadas para emprego em processo de reciclagem de um commodity, chamam a atenção. Enquanto o processo de produção e expansão do EPS encontra-se bastante explorado, inclusive com detalhes sobre os mecanismos da dinâmica de expansão das partículas bem definidos (SALEJOVA & KOSEK, 2006; DOROUDIANI & KORTSCHOT, 2003.a,b), processos de reciclagem economicamente viáveis e que sejam de implantação e propagação são ainda incipientes.

NOGUCHI et al. (1998a) estudaram a possibilidade de utilizar um solvente orgânico (no caso, d-limoneno) para dissolver o EPS dos pontos de coleta até os locais de reciclagem. No entanto, o que se mostrou como uma maneira econômica de transporte resultou em problemas adicionais, ou seja, a remoção do solvente no momento da reciclagem do EPS (NOGUCHI et al., 1998b) que exigiu emprego de energia térmica para evaporação inviabilizando a metodologia proposta pelos autores. Em trabalhos posteriores, o mesmo grupo de pesquisa desenvolveu uma pequena usina de reciclagem compacta, ainda utilizando o limoneno como solvente. Pelas suas dimensões, a unidade poderia ser transportada até os pontos de coleta, o EPS dissolvido no solvente, posteriormente volatilizado e recuperado. Já o EPS, após a redução do volume (degaseificação), era moído e disponibilizado na forma de PS cristal (NOGUCHI et al., 1998c).

LEITE et al (2006) conduziram reações de polimerização para obtenção de poliuretano (PU) na presença de EPS dissolvido em estireno na presença de peróxido de benzoíla (iniciador) para a formação de espumas compósitas de poliuretano-poliestireno. Embora os autores não tenham procurado uma aplicação para o produto acabado, os ensaios de caracterização evidenciaram a viabilidade da metodologia proposta para a reciclagem de até 5% de EPS no processo de obtenção de PU na presença de estireno para a formação de espumas compósitas.

Convém ressaltar que uma vez degaseificado o EPS se comporta como o poliestireno cristal (PS).

2.2 O POLIESTIRENO (PS)

O PS é um polímero vinílico, sendo uma cadeia hidrocarbônica com um grupo fenila unido a um dos carbonos do grupo vinila. Este é produzido a partir do estireno através de polimerização via radicais

livres e sua fórmula estrutural está representada na figura 1 (BILLMEYER JR, 1984).

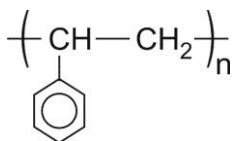
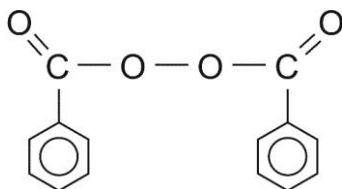


Figura 1: Fórmula estrutural do poliestireno (PS).

A polimerização vinílica via radicais livres do monômero estireno é ativada por um iniciador, por exemplo, o peróxido de benzoíla ou o 2,2'-azo-bis-isobutirilnitrila (AIBN) cujas fórmulas estruturais estão representadas na figura 2.



Peróxido de benzoíla

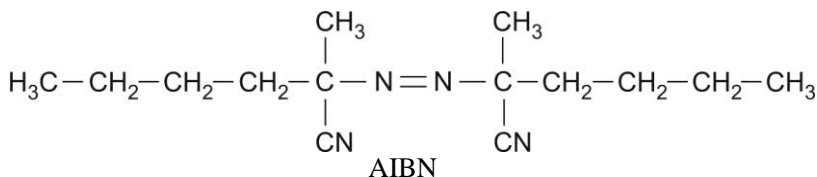


Figura 2: Fórmula estrutural dos iniciadores peróxido de benzoíla e 2,2'-azo-bis-isobutirilnitrila (AIBN).

A reação de polimerização do estireno via radicais livres pode ser representada simplificada segundo o esquema apresentado na figura 3.

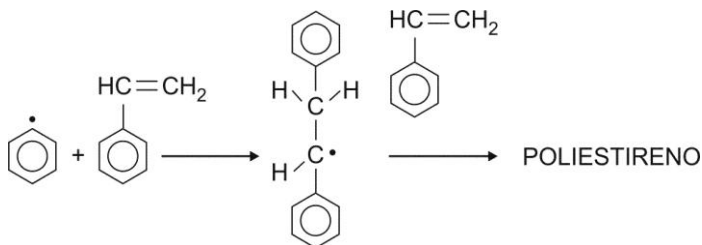


Figura 3: Equação da polimerização de estireno.

Na polimerização por radicais livres se forma o poliestireno atático, tipo de configuração onde o grupo fenila está disposto espacialmente ao acaso ao longo da cadeia polimérica, sendo um polímero termoplástico amorfo. O poliestireno ainda pode ser obtido nas configurações isotática e sindiotática, nas quais o grupo fenila está disposto de maneira ordenada para um mesmo lado ou de maneira alternada em um plano ao longo da cadeia polimérica (CANEVAROLO e SEBASTIÃO, 2002). O poliestireno sindiotático passou a ser produzido comercialmente por polimerização via catálise metalocênica e possui estrutura cristalina que funde a 270°C (STEVENS, 1999). Na figura 4 pode ser observada uma representação estrutural da estereorregularidade do PS.

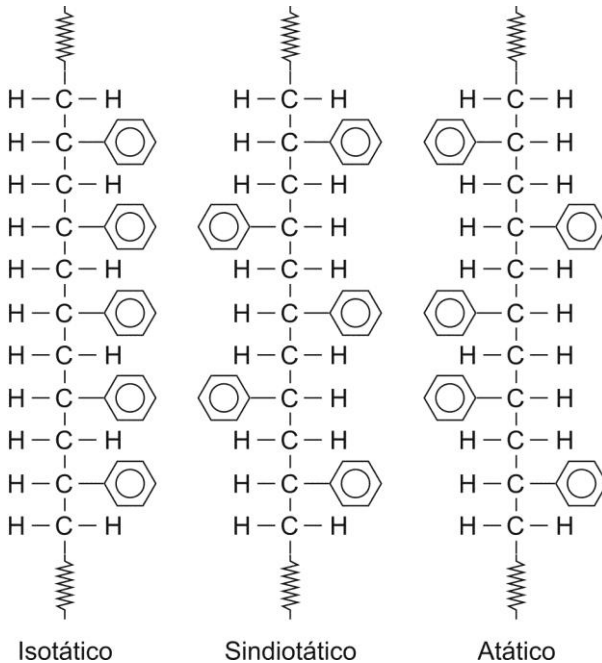


Figura 4: Representação estrutural da estereorregularidade do PS.

As principais características do poliestireno são: alta temperatura de transição vítrea, transparência, facilidade de processamento, estabilidade térmica, alto módulo de elasticidade, excelentes propriedades elétricas e baixo custo. Polímeros estruturais amorfos são indicados para uso em temperaturas bem abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g) (VERONESE, 2003).

O PS possui bom escoamento sob condições de moldagem por injeção, o que o torna um polímero ideal para esta técnica. Como existem vários grades ou tipos de PS, este pode ser processado por vários métodos de transformação industrial como: co-extrusão, termoformagem, extrusão-termoformagem para fabricação de embalagens de alimentos e extrusão de chapas.

Veronese (2003) cita que o PS é utilizado em diversas aplicações como por exemplo em caixas de CD's, copos descartáveis, gabinetes de computador, maçanetas de automóveis, equipamentos aeronáuticos, utensílios domésticos, partes de secadores de cabelo, canetas, etc. Nas embalagens e na construção civil, é largamente utilizado sob a forma de

uma espuma rígida expandida (EPS). A aplicação dos diversos tipos de PS se dá de acordo com as propriedades desejadas no produto. O PS possui algumas deficiências quanto à alta fragilidade e instabilidade em ambientes externos sob a ação de raios UV, o que o torna amarelado e o fragiliza. Além disto, o PS é atacado por uma larga variedade de solventes.

Atualmente as desvantagens do poliestireno têm sido compensadas por uma formulação mais apropriada ou por mistura com outros polímeros. O poliestireno de alto impacto foi uma das alternativas para se melhorar as propriedades do PS vítreo.

2.3 O POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (PSAI)

Segundo Grassi et al. (2001), o desenvolvimento do PSAI surgiu da necessidade de se melhorar a resistência ao impacto do PS devido à fragilidade à fratura e baixa tenacidade deste. Assim, no PSAI esta propriedade é superior devido, principalmente, à presença de domínios discretos de polibutadieno (PB) dispersos na matriz de PS conforme imagem da sua morfologia na figura 5.

O PSAI comercial é produzido, atualmente, por polimerização em massa. A reação se processa através do uso de iniciadores, geralmente peróxido de benzoíla, ou termicamente. O poliestireno é sintetizado a partir de uma solução de borracha no monômero estireno em temperaturas crescentes em torno de 130 a 180°C durante 6 horas. Na polimerização ocorre uma oclusão da fase contínua de poliestireno nas partículas de borracha formadas, aumentando o volume efetivo da fase elastomérica. Esta morfologia é, provavelmente, um dos fatores responsáveis pelo elevado desempenho mecânico do PSAI (GRASSI et al., 2001).

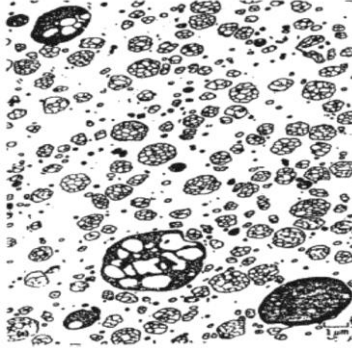


Figura 5: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do poliestireno de alto impacto (PSAI) produzido por polimerização em massa ou solução. Morfologia tipo salami. A parte escura (fase dispersa) identifica a borracha e a parte clara (fase contínua e inclusões) o poliestireno.

Durante a polimerização do estireno ocorre graftização deste nas cadeias de PB através da abstração dos hidrogênios alílicos pelos radicais, seguida da adição de estireno ou de cadeias de PS em crescimento no radical. A graftização permite que as duas fases poliméricas imiscíveis tornem-se parcialmente compatíveis. As moléculas de PB graftizadas atuam como um agente de compatibilização entre o PS e o PB (VERONESE, 2003).

A figura 6 mostra o esquema da reação de graftização de estireno na cadeia de PB.

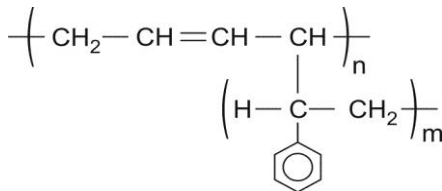


Figura 6: Esquema da graftização de estireno na cadeia do PB.

A melhoria na resistência ao impacto e ductilidade do PS vítreo deve-se, principalmente, à introdução de um componente flexível (T_g em torno de -80°C) na matriz rígida de PS e ao grau de reticulação da borracha. A reticulação promove uma melhor interação química entre as

cadeias de PS da matriz e do PB, com aumento da adesão interfacial entre as fases. Em média, cerca de 80% do estireno é convertido em homopolímero de PS e 20% é graftizado nas cadeias de PB (GRASSI et al., 2001).

As propriedades do PSAI, principalmente a resistência ao impacto, são dependentes de fatores como teor e tipo de borracha, tamanho e morfologia das partículas, volume da fase tenacificadora, grau de entrecruzamento e graftização, massa molar e distribuição de massas molares do PS, comportamento viscoelástico da borracha e grau de adesão entre borracha e matriz (GRASSI et al., 2001).

Com a adição de PB no PS, este deixa de ser transparente, tornando-se um polímero de coloração branca. O PSAI comercial obtido em processos de polimerização em massa é produzido com concentração máxima de 14% em peso de PB. Devido ao elevado aumento da viscosidade do meio e ao custo de produção, o conteúdo de borracha normalmente é inferior a 10%. A borracha incorporada é responsável pela relaxação do material em nível molecular, a qual dissipa parte da energia em calor, tendo efeito sinérgico na absorção de impacto. A introdução de uma fase elastomérica na matriz de um polímero rígido, seja vítreo ou semi-cristalino como o PS, PP ou polietileno de alta densidade (PEAD), promove uma diminuição no valor do módulo elástico, o que significa que o material tenacificado deforma-se em tensões menores que as verificadas para o homopolímero puro. Valores típicos de algumas propriedades do PS e PSAI estão apresentados na tabela 1 (VERONESE, 2003).

Tabela 1: Valores médios de propriedades físicas do PSAI e PS

Propriedades	PSAI	PS
Densidade (g/cm ³)	0,99 - 1,27	1,04 - 1,1
Absorção de água (%)	0 - 0,2	0 - 0,01
Tensão máxima (Mpa)	14 - 48	25 - 69
Módulo Elástico (GPa)	1,1 - 3,03	1,79 - 4
Temperatura máxima de serviço (°C)	67 - 104	69 - 91

Fonte: (VERONESE, 2003)

Grassi et al. (2001) citam que as aplicações do PSAI na sua maioria são destinadas para a produção de artigos industriais, que requerem certa resistência ao impacto ou boa tenacidade, como: peças de máquinas e veículos, caixas para rádio, televisão e microcomputadores, grades de ar condicionado, peças internas e

externas de aparelhos eletrônicos, de telecomunicações, toca-fitas de carro, cabos e armações para guarda-chuvas e gabinetes para geladeiras. O PSAI também é utilizado na indústria calçadista e na de embalagens de proteção contra choque, bem como em aplicações domésticas e de higiene, como pratos, talheres, copos de café, água, refrigerantes e iogurte, utensílios diversos como brinquedos, jogos e artigos descartáveis.

O estudo das propriedades e aplicações do PSAI, ainda requerem elucidações de alguns pontos como a necessidade de uma melhor distinção entre o conteúdo de fase gel e fração volumétrica da segunda fase, que em uma primeira análise pode parecer apenas uma questão de conversão densidade-volume entre os constituintes, mas na realidade é uma questão mais complexa. A correta quantificação do índice de graftização e o desenvolvimento de métodos mais eficientes para a caracterização da fase borracha ainda permanece em aberto. Um novo desafio que se vislumbra no desenvolvimento de novos grades ou tipos de PSAI é a incorporação de novos tipos de borracha, principalmente elastômeros termoplásticos à base de estireno, disponíveis no mercado.

Neste trabalho pretende-se utilizar PSAI em conjunto com o PS obtido em um processo de aglutinação do EPS, em conjunto com ABS para a formação de perfis de compósitos plásticos e avaliar o efeito da adição de elastômeros termoplásticos nas propriedades finais.

2.4 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TR)

Elastômeros termoplásticos (TR) do tipo SBS, são copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno que combinam as propriedades da borracha com as características de excelente processabilidade dos plásticos (MATHEW & THOMAS, 2002).

Trata-se de um copolímero tribloco onde os blocos externos são de poliestireno e o bloco central é uma cadeia de polibutadieno, conforme a fórmula estrutural representada na figura 7 (VERONESE, 2003).

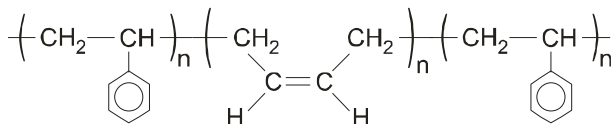


Figura 7: Fórmula estrutural da cadeia do SBS.

Esses materiais representaram um marco importante na evolução do processamento de polímeros, uma vez que o produto final obtido exibe todas as características intrínsecas dos elastômeros tais como: tenacidade, elasticidade, além de uma ampla faixa de valores de dureza, sem a necessidade de utilização do método tradicional de vulcanização. Essa classe de elastômeros termoplásticos possibilitou o emprego de técnicas de processamento, tais como: moldagem por extrusão, injeção, sopro e termoformagem à vácuo (“vacuum forming”) até então comuns somente para os plásticos, sendo uma alternativa importante e econômica para o desenvolvimento de uma nova geração de produtos com um amplo portfólio de aplicações (RODRIGUES *et al.*, 2006).

O TR ao ser incorporado a diferentes polímeros, cargas, retardantes de chama e outros aditivos, diversifica suas aplicações no mercado, alcançando uma grande variedade de propriedades. Para compatibilizar algumas dessas misturas podem ser necessárias a funcionalização de polímeros ou a adição de agentes compatibilizantes.

As vantagens da modificação de impacto dos plásticos com o uso de TR são inúmeras. Além do aumento da resistência ao impacto, podem ser citadas melhorias de processabilidade, aumento da flexibilidade, reaproveitamento de refugo de processo (“scrap”), com melhora na dispersão e homogeneidade de misturas sem detrimento das propriedades de desempenho. Os polímeros usualmente modificados são: poliestireno (PS), polipropileno (PP) e polietileno de baixa e alta densidade (PEBD e PEAD). A seleção e o teor de TR adequado a cada tipo dependerá da aplicação final da mistura polimérica, da compatibilidade, processabilidade, transparência do plástico e características de intemperismo (RODRIGUES *et al.*, 2006).

Também conhecidos como copolímeros em bloco de estireno, o TR e seus compostos são muito empregados para modificação de impacto de termoplásticos e termorrígidos, reduzindo drasticamente a susceptibilidade dos plásticos à fratura. A maior responsável pelas fraturas em homopolímeros vítreos são as pequenas trincas. Normalmente as fraturas em polímeros vítreos são resultantes de trincas

prematuras, principalmente quando o núcleo dessas trincas causa imperfeições superficiais, mesmo que em dimensões muito pequenas. Embora exista uma considerável tensão plástica dentro das fibras das trincas, existe um baixo nível de dissipação de energia, levando geralmente a uma fratura frágil do material (RODRIGUES *et al.*, 2006).

Os modificadores são, em grande parte, substâncias elastoméricas cuja presença em uma mistura tem a finalidade de conferir a um determinado material uma melhora em suas propriedades mecânicas, principalmente resistência ao impacto. Existem diferentes técnicas para se modificar a resistência ao impacto do poliestireno. Além dos copolímeros grafitizados tenazes, são conhecidas as misturas físicas do poliestireno com elastômeros. A tenacificação obtida com o uso de TR é alcançada por meio da introdução, no plástico, de partículas de borracha que agem como concentradoras de tensão (“stress”), absorvendo energia da fratura, interrompendo a sua propagação em grande extensão (RODRIGUES *et al.*, 2006).

Foram propostos alguns mecanismos para explicar o papel reforçante da borracha em uma matriz de poliestireno. Um dos mecanismos pelo qual o poliestireno cristal (PS), duro e quebradiço, é modificado com relação às propriedades mecânicas, refere-se à dispersão das partículas de borracha em uma fase rígida do PS. A ação do elastômero no poliestireno pode ser explicada por mecanismos diversos, podendo ocorrer todos ao mesmo tempo:

- a) Absorção de energia pelas partículas de borracha;
- b) Promoção de pequenas trincas que não se propagam, absorvendo grande parte do impacto;
- c) Aumento do alongamento e da força necessária ao rompimento do material promovido pelas partículas de borracha, e,
- d) A intercepção das trincas pelas partículas de borracha, que ausentes favoreceriam o crescimento à tamanhos irreversíveis.

A morfologia do SBS contribui para o entendimento da boa dispersão alcançada dos domínios da fase borrachosa do SBS nos domínios de PS, conforme pode ser observado na figura 8, a seguir.

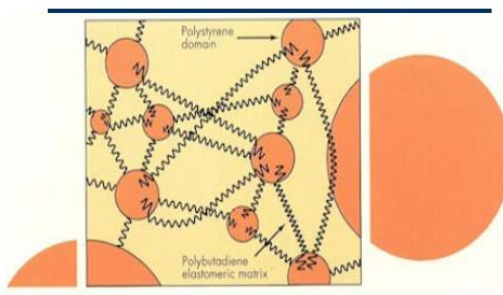


Figura 8: Morfologia do SBS.

Uma determinada quantidade de borracha é fator determinante para a obtenção da resistência ao impacto adequada, entretanto, é importante manter um equilíbrio entre as propriedades mecânicas, principalmente a resistência à tração (que são prejudicadas com o aumento da borracha) para ampliar a utilização desses produtos. No caso das resinas de PS/PI comerciais obtidas em processo de polimerização em massa, o teor de borracha está limitado a 14% em peso devido à alta viscosidade do meio, sendo o conteúdo de borracha normalmente inferior a 10% (RODRIGUES *et al.*, 2006).

Devido a composição e estrutura do SBS, este também é muito utilizado em misturas poliméricas como agente compatibilizante entre polímeros imiscíveis e como tenacificador de algumas misturas.

2.5 O POLI(ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTERINO) (ABS)

O ABS é composto por monômeros cujos homopolímeros têm natureza elastomérica e termoplástica, e exibe excelente tenacidade e boa estabilidade dimensional, mesmo em temperaturas sub-ambientes e custo relativamente baixo. O componente elastomérico, geralmente o polibutadieno (BR) ou um copolímero de butadieno, forma uma fase dispersa no termoplástico, que é um copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN). (SANCHEZ *et al.* 2003). As fórmulas estruturais dos homopolímeros que compõem o ABS estão representadas na figura 9.

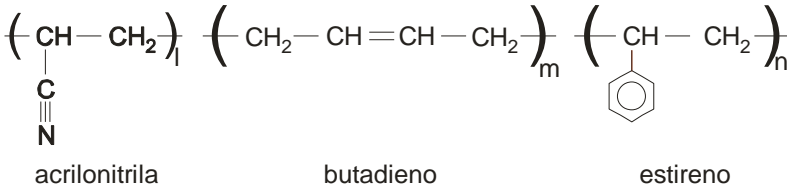


Figura 9: Homopolímeros que compõe o ABS.

Essas resinas encontram ampla aplicação sobretudo na confecção de eletrodomésticos, telefones, na indústria automobilística, eletroeletrônicos e de informática. Portanto, existe uma tendência cada vez maior de descarte de produtos de ABS no ambiente. Em função de apresentarem propriedades próximas a do poliestireno de alto impacto, é comum a substituição de um pelo outro, de acordo com a flutuação de preço das resinas. Ou seja, em períodos em que o ABS encontra-se em alta no mercado, as indústrias costumam substituí-lo pelo PSAI em diversas aplicações.

Além de apresentarem diversas propriedades muito próximas, o PSAI e o ABS são difíceis de serem diferenciados a olho nu. Ou seja, em cooperativas de catadores ou unidades de reciclagem, nem sempre é possível separar o ABS do PSAI, motivo pelo qual neste trabalho optou-se pela utilização de sucatas destes materiais sem a sua separação, sendo o emprego realizado como recebido dos pontos de coleta.

2.6 BLENDA POLIMÉRICAS

Uma blenda polimérica é a mistura física de dois ou mais polímeros visando a melhoria de propriedades mecânicas. Permite combinar as propriedades desejáveis de cada componente da mistura (KONING *et al.*, 1998). Não ocorrem reações químicas entre os componentes e a interação molecular entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária.

As propriedades e utilidade das misturas físicas são extremamente dependentes do grau de compatibilidade dos componentes. A grande maioria das misturas físicas amorfas são altamente incompatíveis. Um número muito pequeno de pares poliméricos amorfos são termodinamicamente compatíveis e realmente

solúveis um no outro. Blendas que dispõem de um grau intermediário de compatibilidade também existem. Estas são usualmente baseadas em copolímeros randômicos e também são ditas “mecanicamente compatíveis”.

A compatibilidade em blendas pode ser verificada através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), mensurando as temperaturas de fusão e de transição vítrea da blenda polimérica. Quando as blendas forem miscíveis, as transições são bem definidas e quando forem imiscíveis as transições são separadas (LUCAS *et al.*, 2001).

Na mistura de dois componentes, de natureza química diversa, de qualquer dimensão ou forma, para que ocorra uma interação é essencial a existência de áreas de contato entre eles. Quanto maior for essa área, tanto maior será a possibilidade de ocorrer entre os dois componentes uma interação de natureza física, química ou físico-química.

Assim, em uma mistura polimérica, os constituintes podem interagir entre si, a nível molecular, resultando uma única fase (sistema miscível), ou interagir somente na interface, ocorrendo mais de uma fase (sistema imiscível), com compatibilidade parcial, ou ainda apenas coexistir, havendo incompatibilidade. Quando a afinidade química é muito pequena, pode ser necessária a adição de um terceiro componente de ação compatibilizante (ARAÚJO *et al.*, 2003).

A adição de um compatibilizante reduz a tensão superficial entre as fases poliméricas e conseqüentemente melhora a adesão interfacial e as propriedades mecânicas, mesmo quando usado em pequenas proporções (MATHEW & THOMAS, 2002), (BARRA *et al.*, 2003). Um efetivo agente de compatibilização deve minimizar a tensão interfacial, reduzir o tamanho de partícula e melhorar a distribuição da fase dispersa (KIRSCHNICK *et al.*, 2004).

O PS é um polímero rígido que pode ter melhor resistência ao impacto, especialmente a baixas temperaturas, se formar-se uma mistura deste com outros polímeros que possuam em sua estrutura uma fase elastomérica, ou sua mistura com um elastômero termoplástico do tipo SBS, ou ainda as duas alternativas simultaneamente. Como resultado da dispersão do componente elastomérico no polímero rígido, obtém-se regiões de distribuição de tensões, evitando a propagação de fraturas e aumentando conseqüentemente a resistência ao impacto.

2.6.1 O Poliestireno e suas Blendas

Blendas de PS/HIPS são comuns na indústria da reciclagem. O principal incentivo de obtenção desta blenda consiste na melhora de propriedades mecânicas quanto à resistência ao impacto do PS.

Algumas vantagens do emprego de blendas:

- a) Melhora das propriedades do PS;
- b) Melhora da processabilidade do material;
- c) Minimização do problema de separação de diferentes polímeros de mesma aplicação durante a reciclagem;
- d) Menor custo para determinadas aplicações.

Veronese (2003) observou que o copolímero tribloco SBS provocou mudanças significativas nas propriedades mecânicas e morfológicas nas misturas deste com o PS cristal. Rodrigues *et al.* (2005) demonstraram que alcançaram excelentes melhoras nas propriedades mecânicas da blenda ao incorporarem SBS ao PSAI.

Esta melhora também foi observada por outros pesquisadores com outras blendas, como Morona (2006) que realizou ensaios de misturas PSAI e PP, e Melo *et al.* (2000) que também obteve melhoras nas propriedades da mistura de PSAI e PP, porém fez uso de um agente compatibilizante do tipo SEBS.

2.7 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

O acréscimo da quantidade de lixo produzido diariamente se deve ao incremento do poder aquisitivo e pelo perfil de consumo de uma população, além é claro, do aumento da própria população. Além disso, quanto mais produtos industrializados, mais lixo é produzido, como embalagens, garrafas, etc.

Segundo o Instituto do PVC (2005), o Brasil gera em torno de 570.000 t/ano de resíduos plásticos, o que significa que dentro de todos os rejeitos gerados anualmente, algo próximo a 6% em massa. O principal agravante deste rejeito é que apesar da baixa porcentagem mássica, os polímeros ocupam até 20% do volume dos rejeitos municipais, tornando necessária a aquisição cada vez maior de áreas para disposição final. Isto contribui com a poluição visual e o aumento

dos custos, tanto para esta disposição final quanto para o transporte e armazenamento (MACHADO, 2002).

Os plásticos em geral têm atraído a atenção por serem materiais descartáveis e de grande emprego, principalmente nas indústrias de embalagens, caracterizando-se assim como um dos maiores poluidores.

Quando a disposição é feita em aterros, os plásticos dificultam sua compactação e prejudicam a decomposição dos materiais biologicamente degradáveis, pois criam camadas impermeáveis que afetam as trocas de líquidos e gases gerados no processo de biodegradação da matéria orgânica.

Sendo assim, sua remoção, redução ou eliminação do lixo são metas que devem ser perseguidas com todo o empenho. A separação de plásticos do restante do lixo traz uma série de benefícios à sociedade, como, por exemplo, o aumento da vida útil dos aterros, geração de empregos, economia de energia, etc.

A maior conscientização da população nas últimas décadas tem feito com que empresários e governos vejam-se obrigados a investir em prol da recuperação do meio ambiente, atraindo assim a atenção dos profissionais para a área.

O desenvolvimento tecnológico aliado à conscientização tem direcionado a comunidade científica para o desenvolvimento de processos e métodos, como a reciclagem de resíduos, tratamentos de efluentes, entre outros, para melhor aproveitar os recursos naturais e poluir cada vez menos.

2.7.1 Divisão dos Plásticos

Os plásticos são divididos em duas categorias importantes: termorrígidos e termoplásticos.

Os termorrígidos, que representam cerca de 20% do total consumido no país, são plásticos que, uma vez moldados por um dos processos usuais de transformação, não podem mais sofrer novos ciclos de processamento pois não fundem novamente, o que impede nova moldagem.

Os termoplásticos, mais largamente utilizados, são materiais que podem ser reprocessados várias vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação. Quando submetidos ao aquecimento a temperaturas adequadas, esses plásticos amolecem, fundem e podem ser

novamente moldados. Podem, portanto, serem submetidos ao processo de reciclagem. Como exemplos, podem ser citados: polietileno de baixa densidade (PEBD); Polietileno de alta densidade (PEAD); poli(cloreto de vinila) (PVC); poliestireno (PS); polipropileno (PP); poli(tereftalato de etileno) (PET); poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS); poliamidas (náilon) e muitos outros.

2.7.2 Tipos de Reciclagem

Reciclagem é um processo, através do qual, qualquer produto ou material que tenha servido para os propósitos a que se destinava e que tenham sido separado do lixo é re-introduzido no processo produtivo, sendo transformado em um produto igual ou semelhante ao anterior, ou ainda assumindo características distintas das iniciais. (CALDERONI, 1999). A reciclagem de polímeros pode ser classificada em:

- a) primária;
- b) secundária;
- c) terciária;
- d) quaternária.

2.7.2.1 Primária

Quando a reciclagem é feita antes que o produto chegue ao consumidor, podendo ser feita pela própria indústria geradora ou empresa terceirizada, é chamada de reciclagem primária ou pré-consumo. O material a ser reciclado é proveniente do corte das rebarbas de peças, aparas dos moldes, peças defeituosas, entre outros.

Os resíduos destinados a esta recuperação geralmente são termoplásticos, limpos e identificados, sem sequer sofrer contaminação por material estranho, que são convertidos novamente em matéria-prima para formar produtos de igual desempenho aos provenientes de resinas virgens. Justamente para manter esta indistinção entre produtos formados por material reciclado e produtos formados por matéria-prima virgem, os produtos reciclados são formados pela mistura entre material reciclado e virgem (FORLIN & FARIA, 2002).

2.7.2.2 Secundária

Também chamada de reciclagem pós-consumo, como o próprio nome sugere, é a transformação de produtos descartados após sua utilização. São materiais oriundos de lixões, sucatas, aterros de compostagem e de coletas seletivas. Estes materiais antes de serem recuperados, necessitam passar por uma triagem para separá-los de outros materiais, tais como metais, papéis e lixo orgânico. Os polímeros ainda são separados entre si, uma vez que este procedimento facilita a recuperação dos mesmos (MACHADO, 2002).

2.7.2.3 Terciária

Por muitas décadas vários métodos de análise térmica têm sido usados para o estudo do comportamento de polímeros expostos ao stress térmico e prever sua durabilidade. Mais recentemente, a investigação da degradação de polímeros, tais como, a pirólise do polímero, degradação em solução, hidrogenação e a degradação ultra-sônica, ganhou novo interesse devido ao crescimento da demanda por métodos de reciclagem de resíduos plásticos.

A reciclagem terciária consiste na transformação dos resíduos poliméricos em combustíveis e produtos químicos, através de processos termoquímicos. São métodos que existem quase que exclusivamente em escala piloto ou semi-industrial, devido ao elevado custo.

2.7.2.4 Quaternária

Processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada. (Spinacé e De Paoli, 2005).

2.7.3 Métodos de Reciclagem

A reciclagem de polímeros pode ser dividida em Reciclagem Mecânica e em Métodos Avançados. Entre os chamados métodos avançados destacam-se os baseados em degradação térmica, química e os que englobam ambos os processos.

A reciclagem mecânica é o método que será empregado neste trabalho. É o método de reciclagem usado tanto na reciclagem primária quanto na secundária. A única diferença é que na reciclagem primária o material a ser utilizado não precisa ser lavado, identificado ou separado de outros materiais. Por se tratar de material sem contaminação, o plástico vai direto para um moedor, para picar as peças, reduzindo o material a um tamanho tal que possa ser passado na extrusora. Na extrusora o material é fundido e homogeneizado ao longo da área do equipamento, saindo na forma de cordões que são resfriados em um banho de água, para então serem granulados e ensacados. A figura 10 a seguir mostra o fluxograma da reciclagem mecânica primária.

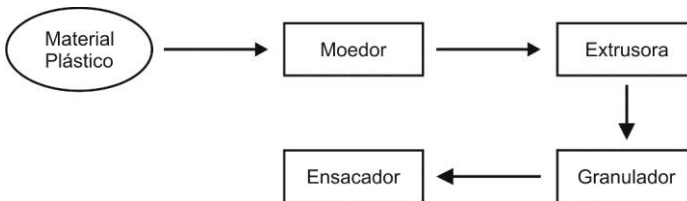


Figura 10: Reciclagem mecânica do tipo primária.

Quando a reciclagem feita é do tipo secundária, ou seja, feita com resíduos pós-consumo, é necessário que haja uma separação seletiva do material para recuperação antes de ser lavado. Esta pré-seleção tem o objetivo de retirar materiais plásticos dos outros presentes que não se deseja ter no processo de reciclagem. O material é lavado para retirar impurezas que estejam aderidas à superfície do mesmo, é secado e levado ao moedor para efetuar o corte. O material picado é novamente lavado, secado e armazenado em silos para serem levados a extrusora. No caso da reciclagem de filmes plásticos, é utilizado um aglutinador após a separação. Sua função é a compactação do material antes de ser enviado à extrusora. O material é cortado com facas rotativas. O atrito com as

paredes do tambor causa a elevação da temperatura e, conseqüentemente, a plastificação do polímero. O plástico fundido é solidificado ao sofrer um choque térmico quando certa quantidade de água é introduzida no aglutinador.

A figura 11 mostra o sistema de reciclagem tanto para os filmes plásticos quanto para os plásticos duros.

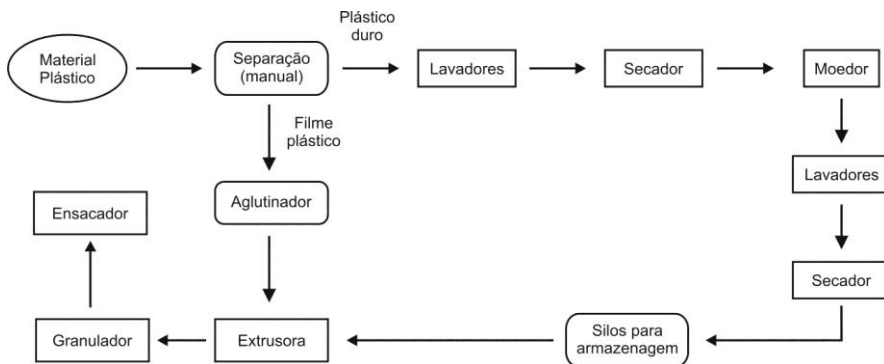


Figura 11: Reciclagem mecânica do tipo secundária.

O material reciclado pode ser re-processado através das técnicas usuais: injeção, extrusão, sopro, calandragem, termoformagem, etc. Geralmente, quando a reciclagem é primária, ao se utilizar material reciclado no processamento de produtos, realiza-se uma mistura deste com o material virgem, pois o polímero quando reciclado sofre a perda dos aditivos, plastificantes, entre outros. A utilização de 100% de material reciclado leva à formação de um produto inferior, ou até mesmo a não formação do produto desejado, pois a falta de aditivos prejudica o escoamento do material fundido através do equipamento de processamento, o que resulta em peças mal formadas.

2.8 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi apresentada uma discussão sobre as características dos materiais poliméricos empregados neste trabalho, bem como as metodologias de reciclagem do EPS. Junto a literatura

específica, foi possível verificar que a tecnologia de produção de EPS está bem definida em todos os seus aspectos. Entretanto, as técnicas de reciclagem ainda são incipientes pois apenas a degaseificação do poliestireno expansível para a obtenção de poliestireno cristal resulta num material quebradiço e com aplicações limitadas. Associado a esse fato, a baixa relação massa/volume desencoraja as ações de reciclagem devido aos custos logísticos envolvidos. Desta forma, a motivação deste trabalho é justamente promover a reciclagem do EPS em conjunto com outros materiais, formando uma blenda. Os materiais a serem estudados para a elaboração da blenda são: poliestireno de alto impacto (PSAI) e o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) associados ao EPS e uma borracha termoplástica (SBS) como agente compatibilizante. Como a separação do ABS do PSAI nem sempre é uma tarefa fácil, principalmente em ambientes com poucos recursos, como em cooperativas de recicladores, o trabalho aborda a utilização destes materiais em conjunto sem a preocupação de quantificar a participação de cada um deles na blenda final, pois o principal objetivo é justamente viabilizar a reciclagem do EPS de uma maneira que seja economicamente viável.

No próximo capítulo serão apresentados os materiais e métodos empregados para a viabilização do trabalho proposto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo são descritos os materiais e métodos empregados no desenvolvimento do presente trabalho. Por uma questão de facilidade de apresentação, optou-se pela subdivisão do Capítulo em itens.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Compreendem as matérias-primas deste trabalho os materiais poliméricos reciclados utilizados para a obtenção dos compósitos, bem como os agentes empregados na sua compatibilização.

3.1.1 Polímeros Reciclados

O poliestireno (PS) utilizado no presente trabalho é proveniente de material pós-consumo, composto por embalagens moldadas e blocos de EPS (do inglês, *Expandable PolyStyrene*) e bandejas de alimentos fabricadas com XPS (do inglês, *eXtrudate PolyStyrene*). Tanto o EPS como o XPS se caracterizam por serem materiais poliméricos de baixa densidade, a qual pode variar de 5 a 80 kg/m³, de acordo com a aplicação. Enquanto o XPS é empregado como embalagem primária para o acondicionamento de alimentos, o EPS possui maior emprego nas indústrias das linhas branca e marrom e na construção civil. Basicamente, o EPS se difere do XPS na sua forma de obtenção. Enquanto o XPS é obtido a partir do poliestireno cristal e expandido durante o seu processamento pelo emprego de agentes químicos, os quais se decompõem formando dióxido de carbono e nitrogênio, promovendo a expansão da matriz polimérica. Já o EPS é expandido com a utilização de vapor, pois durante a sua obtenção são incorporados isômeros de pentano na matriz polimérica. Enquanto a massa molar média ponderal do EPS varia de 140.000 a 180.000 Da, a do XPS varia de 160.000 a 220.000 Da. Em comum, possuem as características de serem materiais recicláveis embora a prática não seja muito comum, devido ao grande volume que ocupam, tornando a atividade pouco lucrativa.

Na figura 12 pode ser observado uma fotografia obtida de um lote de EPS/XPS obtido junto às cooperativas de reciclagem da região de Florianópolis.



Figura 12: XPS/EPS utilizado para a reciclagem.

O poliestireno de alto impacto (PSAI) e o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) utilizados no desenvolvimento do presente trabalho são provenientes de sucata plástica de equipamentos de informática (monitores, impressoras, teclados e mouses), também adquiridos junto às cooperativas de reciclagem da região de Florianópolis. Na figura 13 pode ser observada uma fotografia de um lote de sucata de materiais plásticos provenientes do desmanche de equipamentos de informática. Basicamente, o lote é composto por poliestireno de alto impacto (PSAI) e copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). A separação destes materiais é um desafio nos pontos de coleta e cooperativa de recicladores devido a semelhança que possuem. Considerando essa dificuldade e procurando trabalhar o mais próximo possível da realidade, a sucata plástica composta de PSAI e ABS será utilizada como recebido, sem tratamento prévio.



Figura 13: Sucata plástica de equipamentos de informática.

3.1.2 Elastômero

O elastômero utilizado como compatibilizante é o TPE 3011, composto de copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) distribuído pela FCC (Campo Bom – RS), cujas propriedades são apresentadas de forma resumida na tabela 2:

Tabela 2: Propriedades do Elastômero TPE 3011 utilizado.

Propriedade	Valor	Propriedade	Valor
MFI (200°C/5kg)	73	Tensão de Ruptura	5,7
Dureza 3 s	69	Módulo a 100%	2,6
Dureza 15 s	69	Módulo a 300%	5,2
Alongamento na ruptura	352	Teor de Cinzas (550°C)	16,5

3.2 EQUIPAMENTOS

Para processar as misturas foram utilizados, em uma unidade industrial, os seguintes equipamentos com suas principais características descritas:

3.2.1 Moinho de EPS

Marca:	MAQTRON
Tipo:	Moinho de martelos, rotor com 65 martelos móveis.
Motor:	25 cv
Acessório:	Peneira 25 mm
Função:	Moer/triturar o EPS sendo o material moído armazenado num silo de 30 m ³ que alimentará o aglutinador.



Figura 14: Moinho de EPS

3.2.2 Moinho de Sucata

Marca:	MFORT MÁQUINAS
Tipo:	Moinho de facas, contendo 3 facas rotativas levemente inclinadas em relação à outras 2 facas fixas, formando o corte conhecido como “tipo tesoura”.
Motor:	30 cv
Acessório:	Peneira 10 mm
Função:	Moer/triturar a sucata de PSAI e ABS.



Figura 15: Moinho de Sucata

3.2.3 Aglutinador

Marca:	CRISTOFOLINI
Tipo:	Tanque de 700 mm de diâmetro, com 2 facas rotativas e raspador de fundo e 3 facas fixas e 2 chicanas na parede. Possui exaustor de gases.
Motor:	50 cv
Função:	Aglutinar o EPS armazenado no silo e misturá-lo com a sucata moída no percentual desejado.



Figura 16: Aglutinador

3.2.4 Extrusora

Marca:	MIOTTO
Tipo:	Rosca simples de 3 seções, com cilindro de 90 mm de diâmetro, relação L/D = 25, alimentação forçada, 5 zonas de aquecimento mais cabeçote com ventilação e refrigeração de cilindro e rosca na zona de alimentação.
Motor:	75 cv de corrente contínua
Função:	Fundir e extrudar o polímero (ou mistura) transformando-o em peletes com o auxílio de um granulador.



Figura 17: Extrusora

3.2.5 Granulador

Marca:	PRIMOTÉCNICA
Tipo:	Rotor de facas fixas com ajuste de velocidade.
Motor:	5 cv
Função:	cortar os fios extrudados (espaguete) em pequenos pedaços, denominados peletes.



Figura 18: Granulador

3.2.6 Balança

Marca:	TOLEDO
Capacidade:	50 kg (d = e = 10 g)
Função:	pesar matéria-prima (para dosagem) e produção.



Figura 19: Balança

3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

O processamento das misturas foi executado em uma unidade industrial de reciclagem de plásticos, onde foi possível produzir lotes de 200 quilos ou mais, quantidade esta suficiente para submeter as misturas à produção de perfis, além de retirar amostras para a realização de ensaios mecânicos.

Numa primeira etapa, optou-se pela obtenção de um lote de PS granulado sem qualquer adição de PSAI/ABS ou elastômero (PS cristal, que servirá de referência nos ensaios mecânicos) e 3 lotes de misturas de PS com sucata de PSAI/ABS em percentuais de 10, 20, 30% em peso de sucata, sem a adição de elastômero e verificar se e qual destas 3 composições mais se adequava a produção de perfis. A variação de 10 a 30% levou em consideração aspectos econômicos e disponibilidade dos materiais utilizados.

Para tanto se produziu previamente pouco mais de 1.200 quilos de EPS aglutinado. A seguir procederam-se as misturas deste com a sucata moída. Como o processo de mistura também foi executado no aglutinador, resolveu-se produzir sempre 30 quilos de mistura a cada batelada, por ser este peso próximo da capacidade do equipamento. Sendo assim, a tabela 3 de mistura foi seguida:

Tabela 3: Composição das misturas de EPS com PSAI/ABS moído e suas denominações.

MISTURA	10% de PSAI/ABS	20% de PSAI/ABS	30% de PSAI/ABS
EPS aglutinado	27,00 kg	24,00 kg	21,00 kg
PSAI/ABS moído	3,00 kg	6,00 kg	9,00 kg
Denominação	PS10M	PS20M	PS30M

No capítulo 4, o processamento destas misturas, bem como as limitações operacionais são discutidas, juntamente com os resultados dos testes na produção de perfis com essas misturas propostas. Desta discussão resultou a escolha da mistura denominada PS20M para a realização do estudo de incorporação de teores crescentes de SBS.

Para esse novo estudo, produziu-se inicialmente 1.000 kg de mistura PS20M, sempre em bateladas de 30,00 kg, misturando no aglutinador 24,00 kg de EPS previamente aglutinado com 6,00 kg de PSAI/ABS moído. Esta mistura retornava ao aglutinador para então ser adicionado o elastômero SBS nos teores propostos inicialmente, como mostrado na tabela 4:

Tabela 4: Composição das misturas de PS20M com SBS e suas denominações.

MISTURA	2% de SBS	5% de SBS	7% de SBS	10% de SBS
PS20M	29,40 kg	28,50 kg	27,90 kg	27,00 kg
SBS	0,60 kg	1,50 kg	2,10 kg	3,00 kg
Denominação	PS20M2B	PS20M5B	PS20M7B	PS20M10B

O resumo da composição final de todas as misturas obtidas são detalhadas na tabela 5 a seguir:

Tabela 5: Composição final das misturas.

CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO	MISTURA	Massa dos componentes da mistura (kg)			PROPORÇÃO FINAL PS/(PSAI+ABS)/SBS %
		PS	(PSAI+ABS)	SBS	
PS CR	PS	30,00	x	x	100/0/0
PS10M	PS + 10% (PSAI+ABS)	27,00	3,00	x	90/10/0
PS20M	PS + 20% (PSAI+ABS)	24,00	6,00	x	80/20/0
PS30M	PS + 30% (PSAI+ABS)	21,00	9,00	x	70/30/0
PS20M2B	PS + 20% (PSAI+ABS) + 2% SBS	23,52	5,88	0,60	78,4/19,6/2
PS20M5B	PS + 20% (PSAI+ABS) + 5% SBS	22,80	5,70	1,50	76/19/5
PS20M7B	PS + 20% (PSAI+ABS) + 7% SBS	22,32	5,58	2,10	74,4/18,6/7
PS20M10B	PS + 20% (PSAI+ABS) + 10% SBS	21,60	5,40	3,00	72/18/10

Onde: M = (PSAI+ABS) = mistura / sucata moída (monitores, impressoras e teclados - sem determinação de composição)

B = SBS (borracha)

3.4 CONCLUSÕES

Neste Capítulo foram descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho aqui proposto. No Capítulo 4 são discutidos os resultados dos perfis obtidos bem como das caracterizações realizadas, buscando enfatizar tanto o aspecto da aplicação/viabilidade e os fenômenos envolvidos nos processos de mistura e fabricação dos perfis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROCESSAMENTO DAS MISTURAS

4.1.1 Mistura de PS com PSAI/ABS

Após a realização de cada mistura no aglutinador, conforme detalhado na tabela 3, o material foi extrudado utilizando-se parâmetros de temperaturas e velocidade da rosca da extrusora como condições iniciais, definidos a partir de condições típicas de processamento para o PS e indicados na tabela 6.

Tabela 6: Condições iniciais de temperaturas na extrusora.

Zona	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	Cabeçote
Temperatura (°C)	135	140	140	145	155	160
Velocidade da rosca: 34 rpm						

Nestas condições iniciais, o amperímetro da extrusora indicava um consumo de 45 Ampères quando primeiramente se extrudou o PS sem misturas, obtendo-se o granulado que foi denominado PS CR. A importância de se acompanhar o comportamento da amperagem consumida pela máquina é que este parâmetro indica o esforço que a máquina está sendo submetida para deslocar o fluido a frente e portanto está relacionado ao índice de fluidez do polímero ou mistura de polímeros. Quanto menor a fluidez do polímero (e portanto maior viscosidade), maior a amperagem consumida.

Não houve dificuldades na obtenção das misturas com incorporação de 10 e 20% de sucata ao PS. Formaram-se fios ou “espaguetes” aparentemente homogêneos quanto à mistura, de coloração uniforme e sem muitas quebras. O corte no granulador também apresentava um grânulo uniforme na aparência, com pouca formação de pó, inferior ao PS cristal, indicando já algum nível de emborrachamento da mistura. O emborrachamento torna o polímero mais “macio” em relação ao corte, facilitando a ação das facas e evitando a formação de partículas menores (o pó).

A formação de pó é devido à ação das facas do granulador no momento do corte, quando se está processando um material muito duro e quebradiço. Ao invés do corte, ocorre a quebra ou fratura no local do impacto da faca, com formação de “estilhaços” devido à quebra. Estes estilhaços é que compõe o pó.

A formação de pó é indesejável, pois sua presença no granulado prejudica a homogeneização dos grãos e dos aditivos que alimentarão a extrusora de perfis, pois possuindo um menor tamanho de partícula comparado aos peletes, o pó “decanta” no funil da máquina após cada batelada de alimentação. Por isso, no início do ciclo de alimentação, o material que entra na extrusora possui maior quantidade de pó que o material que se segue, até que nova carga seja realizada.

Entretanto, na obtenção da mistura com 30% de sucata, observou-se alguma dificuldade na sua granulação, devido ao maior emborrachamento da mistura. Apesar de ter sido tomado o cuidado de providenciar a afiação das facas do equipamento para os testes, não foi possível conseguir um ajuste fino na regulagem da distância entre facas e contra-facas, devido ao desgaste apresentado pelo equipamento. Como resultado, as facas não passavam rentes às contra-facas o suficiente para promover um corte perfeito do fio, o que ocasionou a formação de um granulado não homogêneo. Apesar dessa limitação, o material apresentou-se ainda adequado ao propósito.

Quanto aos parâmetros de processamento durante as misturas, observou-se elevação espontânea de temperatura, notadamente na 1ª e 5ª zonas de aquecimento em relação às condições iniciais, e também um aumento na amperagem consumida para manter a mesma velocidade de rosca, com os picos indicados na tabela 7 a seguir:

Aumentos de temperaturas e de amperagem consumida eram esperados, devido ao emborrachamento da mistura que ocasiona aumento da viscosidade da massa fluída.

Tabela 7: Temperaturas máximas (picos) atingidas nos processos de misturas.

Mistura	T (°C) 1ª zona	T (°C) 2ª zona	T (°C) 3ª zona	T (°C) 4ª zona	T (°C) 5ª zona	T (°C) Cabeçote	Ampères
PS CR	135	140	140	145	155	160	45
PS10M	145	145	140	150	160	160	45
PS20M	155	135	140	145	170	155	50
PS30M	155	145	145	145	165	160	50

Velocidade da rosca: 34 rpm

Na produção de perfis, tanto a mistura PS10M como PS20M demonstraram ótima processabilidade, resultando perfis uniformes, dimensionalmente idênticos ao padrão produzido pela indústria na sua própria formulação, inclusive densidade, porém muito frágeis. Já a mistura PS30M foi a que teve melhor desempenho e a que mais se aproximou das características do produto padrão, inclusive próximo em relação à resistência mecânica.

Entretanto, por razões técnicas, a mistura PS20M foi a selecionada para o estudo de incorporação de SBS como agente compatibilizante. A dificuldade apresentada pelo granulador em processar um material com maior percentual de borracha poderia prejudicar a incorporação de SBS à mistura PS30M.

4.1.2 Misturas de PS20M com SBS

Novamente, as misturas foram elaboradas em aglutinador conforme composição dada pela tabela 4 e processada em extrusora utilizando-se os mesmos parâmetros de temperaturas e velocidade da rosca das condições iniciais, indicadas na tabela 6.

Nesta etapa, todas as misturas procederam-se de forma a obter um granulado homogêneo, de cor uniforme, com mínima formação de pó pela facilidade do corte do granulador.

Da mesma forma como ocorreu na obtenção das misturas PS10M, PS20M e PS30M, houve variações espontâneas dos parâmetros de processamento em relação às condições iniciais ao longo do processamento, atingindo os picos indicados na tabela 8 a seguir:

Tabela 8: Temperaturas máximas (picos) atingidas nos processos de misturas com SBS.

Mistura	T (°C) 1ª zona	T (°C) 2ª zona	T (°C) 3ª zona	T (°C) 4ª zona	T (°C) 5ª zona	T (°C) Cabe- çote	Ampè- res
PS20M2B	145	155	140	145	150	160	50
PS20M5B	140	145	140	155	155	165	55
PS20M7B	145	145	150	145	160	160	50
PS20M10B	145	150	145	155	160	165	55

Velocidade da rosca: 34 rpm

De forma geral, percebe-se a elevação do perfil de temperatura e da amperagem devido ao aumento da viscosidade da massa fluída. Entretanto este aumento não parece ser muito pronunciado, fato este que pode ser atribuído à composição do elastômero TPE 3011 utilizado. Por se tratar de um composto e não de um polímero puro, possui alto teor de carga que pode agir como lubrificante durante o processamento, amenizando os efeitos da borracha no índice de fluidez da mistura. (CANEVAROLO Jr, 2002). Outro fato importante que se deve destacar é que o índice de fluidez é dependente da temperatura da mistura. Quanto maior a elevação da temperatura de processamento, maior o índice de fluidez, que resulta em diminuição na amperagem.

4.2 REALIZAÇÃO DE ENSAIOS MECÂNICOS

4.2.1 Métodos e Procedimentos Utilizados

Dureza Shore D - ASTM D2240-05, leitura em 1s, corpo-de-prova empilhado, 2 camadas, usinado. Durômetro Digital Shore D, fabricante: Bareiss, N° de série: 60138, data da última calibração: 10/2008. Operação com auxílio de suporte para durômetro.

Resistência à Tração em Plásticos - ASTM D638-08. Corpo-de-prova tipo I, ensaiados 05 corpos-de-prova, velocidade de afastamento das garras: 5 mm/min. Equipamento EMIC Modelo DL500.

Determinação das Propriedades de Flexão em Plásticos - ASTM D790-07, Método A. Span utilizado: 50mm, Equipamento EMIC Modelo DL500. Raio dos suportes e dispositivo de carga: 5mm.

Índice de Fluidez - ASTM D1238-04c. Método A. Equipamento DSM Modelo MI2.

Resistência ao Impacto Izod - ASTM D256-06a, Método A. Martelo utilizado no ensaio com capacidade de 1 J. Equipamento CEAST Modelo 6967.000

Condicionamento dos corpos de prova: 40h a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50\pm 5\%$ de umidade relativa, para todos os ensaios.

4.3 REALIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Para uma avaliação morfológica das misturas, foram obtidas micrografias em um equipamento marca Philips mod. XL30, disponível no Laboratório de Caracterização Microestrutural, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As amostras de polímeros foram fraturadas após congelamento em nitrogênio líquido e mantidas em estufa à 60°C por 72 horas. As superfícies expostas à análise foram recobertas com uma finíssima camada de ouro, devido à natureza não condutora do polímero.

4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS

Os resultados dos ensaios mecânicos realizados são apresentados nas tabelas 9 a 13 e ilustrados através dos gráficos das figuras 20 a 28 das propriedades medidas em função da composição das misturas, a seguir:

4.4.1 MFI (Índice de Fluidez)

Tabela 9: MFI (Índice de Fluidez)

IDENTIFICAÇÃO	MFI (Índice de Fluidez) (g/10min)
PS CR	17,0
PS10M	16,3
PS20M	15,5
PS30M	16,9
PS20M2B	16,8
PS20M5B	17,7
PS20M7B	13,9
PS20M10B	20,3

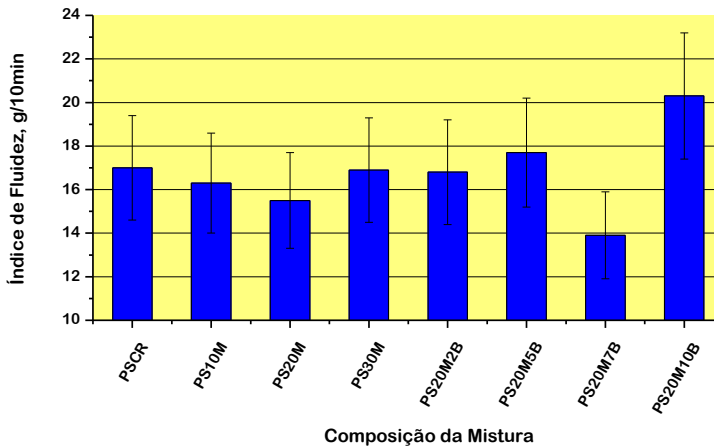


Figura 20: MFI (Índice de Fluidez)

4.4.2 Dureza Shore D

Tabela 10: Dureza Shore D

IDENTIFICAÇÃO	Dureza Shore D
PS CR	83,3
PS10M	83,2
PS20M	83,2
PS30M	82,1
PS20M2B	83,0
PS20M5B	82,6
PS20M7B	81,5
PS20M10B	81,3

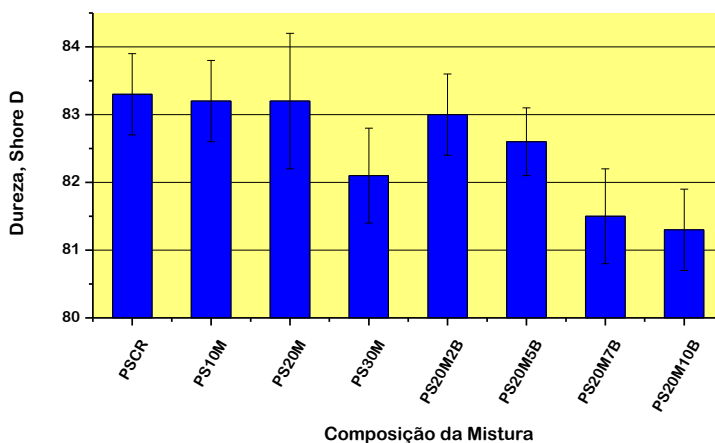


Figura 21: Dureza Shore D

4.4.3 Resistência ao Impacto Izod

Tabela 11: Resistência ao Impacto Izod

IDENTIFICAÇÃO	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PS CR	9,99
PS10M	7,58
PS20M	7,10
PS30M	13,65
PS20M2B	6,51
PS20M5B	11,19
PS20M7B	9,68
PS20M10B	12,76

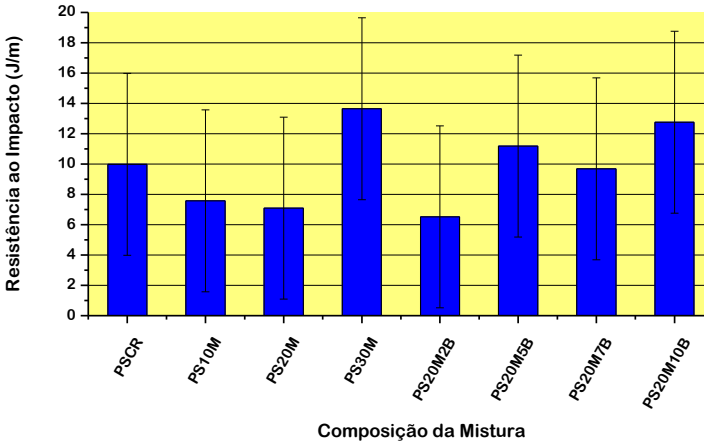


Figura 22: Resistência ao Impacto Izod

4.4.4 Resistência à Tração em Materiais Plásticos Moldados ou Extrudados

Tabela 12: Resistência à Tração

IDENTIFICAÇÃO	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PS CR	35,9	1	3318
PS10M	32,6	1	3142
PS20M	34,9	1	3108
PS30M	40,1	2	3308
PS20M2B	29,1	2	2930
PS20M5B	28,8	1	2952
PS20M7B	22,8	1	2901
PS20M10B	19,9	1	2904

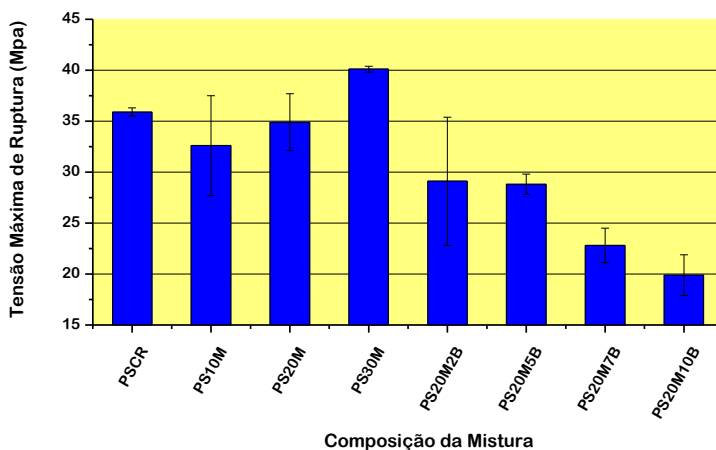


Figura 23: Tensão de Ruptura

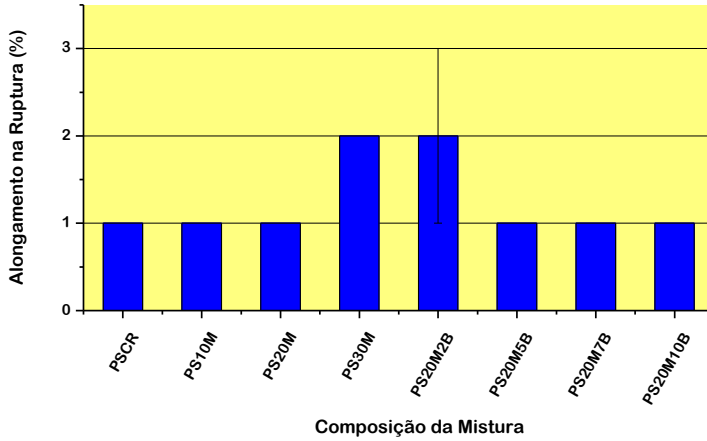


Figura 24: Alongamento na Ruptura

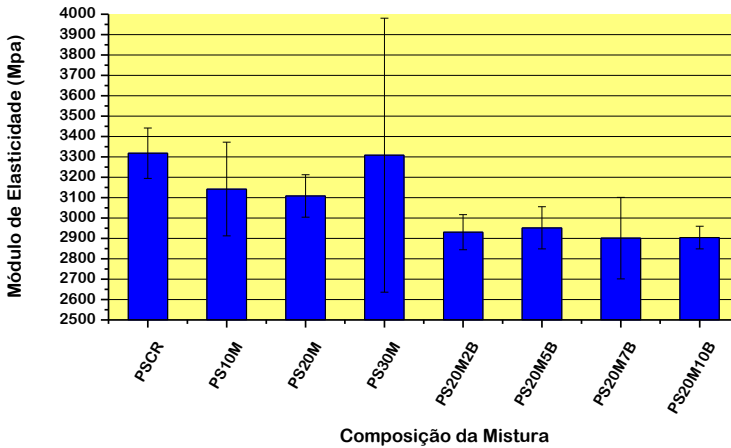


Figura 25: Módulo de Elasticidade

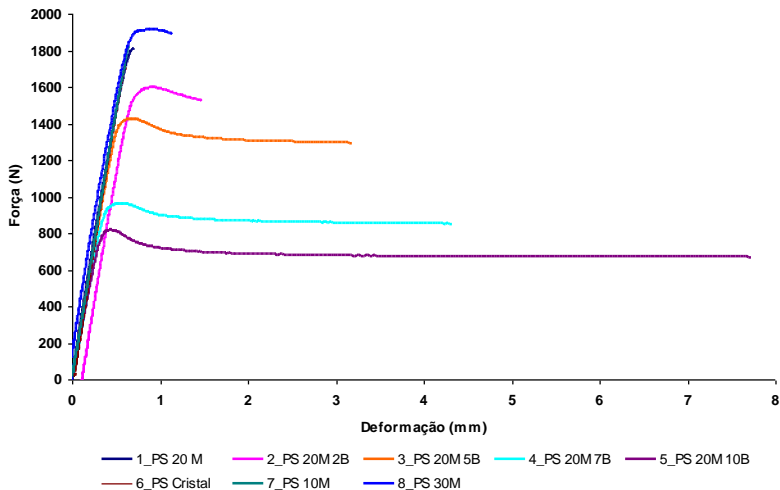


Figura 26: Tensão x Deformação

4.4.5 Propriedades de Flexão em Plásticos

Tabela 13: Propriedades de Flexão em Plásticos

IDENTIFICAÇÃO	Tensão na Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PS CR	87,26	3276
PS10M	85,16	3229
PS20M	88,90	3114
PS30M	86,21	3101
PS20M2B	81,40	3095
PS20M5B	71,40	3002
PS20M7B	66,73	2986
PS20M10B	59,76	2890

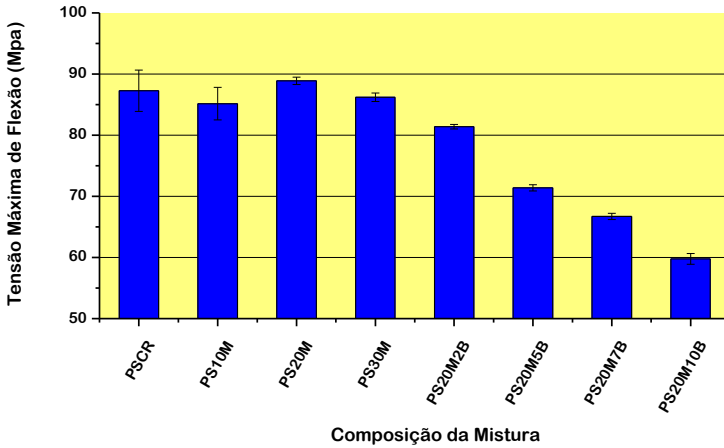


Figura 27: Tensão Máxima na Flexão

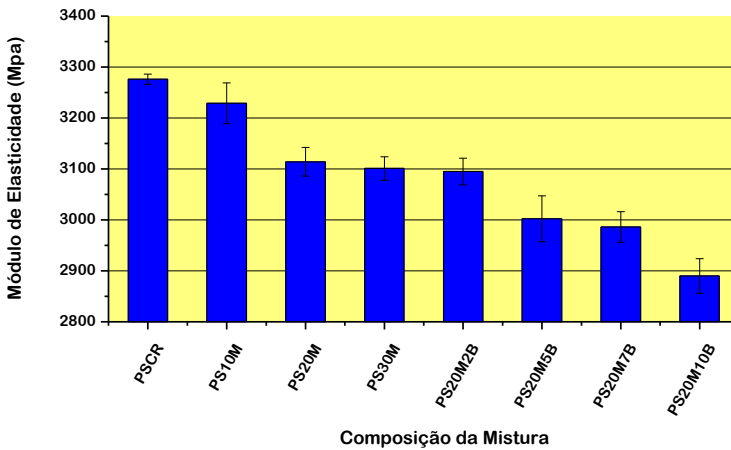


Figura 28: Módulo de Elasticidade

4.5 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS

Com os resultados dos ensaios, pôde-se construir o gráfico da figura 26. Tensão x Deformação. As curvas de tensão-deformação de cada mistura e também do PS cristal demonstram claramente a mudança de comportamento com o aumento do percentual da fase elastomérica. A partir do comportamento frágil do PS cristal, onde ocorre uma fratura frágil caracterizada pela ruptura do corpo de prova antes deste atingir a deformação plástica (irreversível), observa-se a formação do pico onde inicia-se o escoamento sob tensão, já nas misturas entre PS e (PSAI/ABS) sem SBS, característico do comportamento dúctil do material. Com a incorporação do agente compatibilizante, tornou-se evidente o comportamento cada vez mais plástico da mistura com a mudança do pico de escoamento sob tensão, o aumento do alongamento na ruptura e a diminuição acentuada do módulo de elasticidade. A tenacidade é obtida integrando a área sob a curva tensão-deformação até a ruptura (CANEVAROLO Jr, 2002) ou seja, a área sob a curva tensão-deformação até o ponto de ruptura é proporcional à tenacidade do material. Assim, as curvas demonstram claramente o aumento desta propriedade, crescente tanto nas misturas entre PS e (PSAI/ABS) sem SBS, como nas misturas com teores maiores de elastômero incorporados.

Estas mudanças demonstram tanto a ação tenacificante do ABS/PSAI quando incorporado ao PS, tornando o material mais dúctil, quanto a ação de compatibilização do SBS na mistura, potencializando a ação tenacificante do ABS/PSAI.

Pode-se observar a melhoria na flexibilidade do material em virtude tanto da incorporação de ABS/PSAI ao PS cristal quanto da ação do SBS como compatibilizante, observando os valores decrescentes do módulo de elasticidade na figura 28. Também observando os corpos de prova, pode-se constatar que, com exceção do PS cristal, todos os corpos com mistura submetidos aos ensaios apresentaram o fenômeno de branqueamento na região de estiramento nos ensaios de flexão, quer tenha havido ruptura ou não (resultante do escoamento entre as moléculas que causa alteração do índice de refração).

Os ensaios de dureza medem a resistência do material à penetração ou à riscos provocados por materiais mais duros. Materiais rígidos como o PS possuem elevado índice de dureza. Apesar de pouco

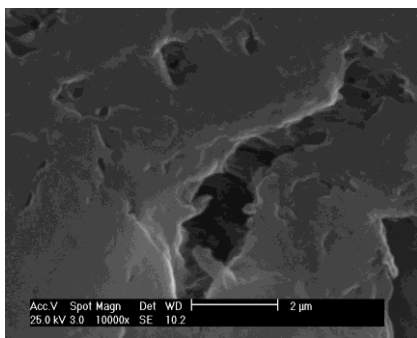
pronunciada, os valores obtidos mostram uma tendência de queda desta propriedade com a crescente incorporação de ABS/PSAI ou SBS.

A resistência ao impacto representada na figura 22 confirma a melhora da tenacidade da mistura com o uso do SBS como agente compatibilizante, observada a tendência de aumento desses valores de forma direta ao aumento dos teores de SBS na mistura. Apesar de ter-se observado inicialmente uma queda dos valores desta propriedade nas misturas com 10 e 20% de ABS/PSAI em relação ao PS cristal (provavelmente devido à falta de homogeneidade da mistura), a mistura com 30% foi a que apresentou o melhor desempenho nesta propriedade, mesmo quando comparada aos valores das misturas compatibilizadas com SBS.

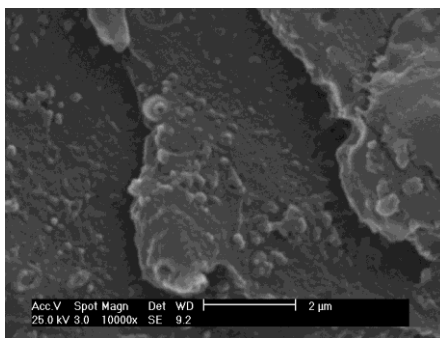
4.6 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA

As figuras 29 (a) a 29 (d) a seguir mostram as superfícies de fraturas das amostras do PS cristal e das blendas sem adição de SBS. Devido à imiscibilidade dos polímeros envolvidos na mistura, observa-se a formação de um sistema bifásico, sendo uma das fases, de partículas arredondadas e claras, e de tamanhos variados, incrustadas de forma dispersa numa fase contínua e mais escura.

As partículas claras seriam regiões de domínio de ABS ou PSAI dispersos na matriz de PS. Em (a) não se observa a presença destas partículas por se tratar de PS cristal. Em (b), (c) e (d) observa-se o aumento do número e do tamanho dessas partículas em função do aumento do teor de ABS/PSAI na mistura.



(a)



(b)

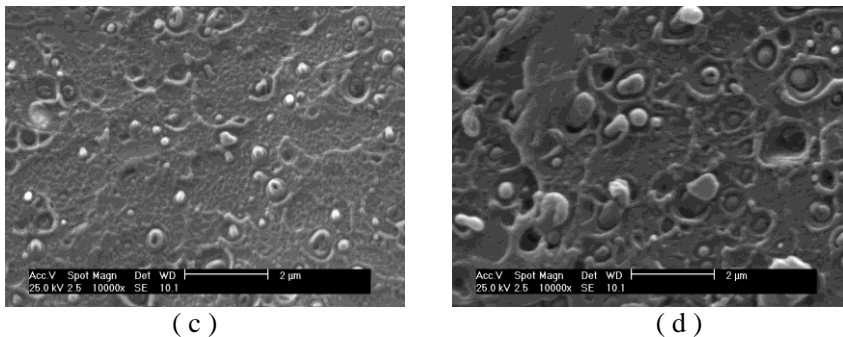
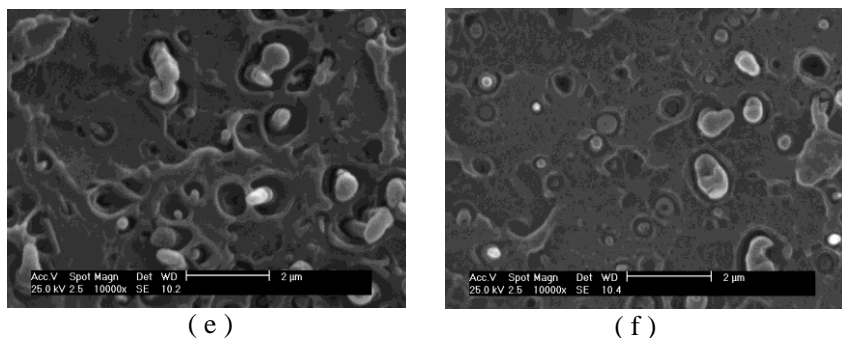


Figura 29: Micrografias das superfícies de fraturas das amostras do PS cristal e das blendas sem adição de SBS. Ampliação de 10.000 vezes.
(a) PS cristal, (b) PS10M, (c) PS20M e (d) PS30M.

Em função da incompatibilidade das fases (adesão fraca / alta tensão superficial entre as fases) observa-se vazios ao redor das partículas da fase dispersa em relação a matriz de PS. Em algumas regiões, a presença de “buracos” indicam que ali havia uma partícula que ficou presa à outra face da superfície de fratura, demonstrando claramente que a formação de vazios favorece o rompimento na interface, não se observando o rompimento de alguma partícula da fase dispersa, pois é na interface que ocorre a concentração de tensões e a propagação de trincas.

As figuras 30 (e) a 30 (h) a seguir mostram as superfícies de fraturas das amostras das blendas com adição de SBS como agente compatibilizante.



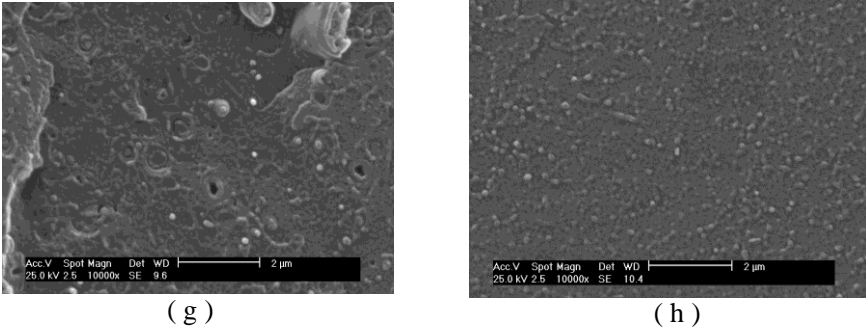


Figura 30: Micrografias das superfícies de fraturas das amostras das blends com adição de SBS. Ampliação de 10.000 vezes. (e) PS20M2B, (f) PS20M5B, (g) PS20M7B e (h) PS20M10B.

Observa-se a diminuição no tamanho das partículas e uma melhor dispersão desta fase, como resultado da adição de teores crescentes de SBS. Também observa-se a redução drástica dos vazios entre as fases, demonstrando a ação compatibilizante do SBS em razão da promoção da adesão interfacial (aumento da adesão em função da diminuição da tensão superficial entre as fases). Como já exposto, a melhora na adesão interfacial resulta no incremento das propriedades mecânicas, já que quanto melhor for a adesão interfacial, maior será a ação de absorção de energia por parte da fase elastomérica presente no ABS e no PSAI e que evita a propagação de trincas que leva à fratura do material.

4.7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS DE PRODUÇÃO

Pretende-se neste estudo avaliar a viabilidade econômica da produção de perfis de PS com misturas de PSAI/ABS. Os valores de custos de produção de cada mistura avaliada estão demonstrados na tabela 14 e foram calculados baseados em valores médios dos reciclados levantados junto a fornecedores na região de Florianópolis, em maio de 2009.

PS cristal reciclado	R\$ 2,00 / kg extrudado
PSAI/ABS reciclado	R\$ 1,46 / kg extrudado
SBS	R\$ 10,60 / kg

Tabela 14: Quadro comparativo de custos de produção das misturas

Identificação	EPS reciclado, %	PSAI/ABS, %	SBS, %	Custo, em R\$/kg	Diferença de custo, em %
EPS	100	0	0	2,000	0
PS10M	90	10	0	1,946	- 2,7
PS20M	80	20	0	1,892	- 5,4
PS30M	70	30	0	1,838	- 8,1
PS20M2B	78,4	19,6	2	2,062	+ 3,08
PS20M5B	76	19	5	2,327	+ 16,37
PS20M7B	74,4	18,6	7	2,502	+ 25,08
PS20M10B	72	18	10	2,763	+ 38,14

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliadas diversas composições de misturas de EPS, PSAI e ABS reciclados e o efeito do uso de SBS como agente compatibilizante, visando obter uma blenda com propriedades adequadas à produção de perfis de PS a custos economicamente viáveis. Os resultados dos ensaios mecânicos realizados nas misturas obtidas demonstraram que, em relação ao PS cristal reciclado, houve ganhos expressivos com a incorporação de PSAI e ABS, no que diz respeito a tensão máxima de ruptura e do módulo de elasticidade, tanto na tração como na flexão, proporcionando uma melhora significativa na ductibilidade dessas misturas. A mistura de 30% de PSAI/ABS com PS reciclado alcançou os melhores resultados em resistência ao impacto, mesmo quando comparada à mistura de 20% com agente compatibilizante do tipo SBS incorporado.

No estudo morfológico ficou evidente a ação de compatibilização do SBS no sistema, potencializando os ganhos nas propriedades.

Os testes realizados comprovaram a adequação técnica do material, e a avaliação econômica demonstra que é possível obter uma redução de 8,1% nos custos de produção, tornando viável a criação de uma cadeia de reciclagem desses materiais até então considerados de difícil reaproveitamento e que estão tendo os aterros sanitários como único destino final.

Como sugestões para trabalhos futuros, avaliar os efeitos de outros compatibilizantes em comparação ao SBS.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, Edcleide M., HAGE Jr., Elias, CARVALHO, Antônio J. F., “Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas das Blendas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, n^o3, p. 205-211, 2003.

ARAÚJO, Edcleide M., HAGE Jr., Elias, CARVALHO, Antônio J. F., “Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 2: Comportamento Termomecânico e Morfológico das Blendas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, n^o1, p. 22-30, 2004.

ASTM D256-06a - “Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics”, ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2009

ASTM D638-08 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2009

ASTM D790-07 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2009

ASTM D2240-05 - Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness, ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2009

ASTM D1238-04c - Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2009

BARRA, G. M. O., ROEDER, J., SOLDI, V., PIRES, A. T. N., AGNELLI, J. A. M., “Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, n^o2, p. 94-101, 2003.

BILLMEYER Jr., Fred W., "Textbook of Polymer Science", 3rd. ed. New York, J. Wiley, 1984.

BISHOP, Richard B., "Practical Polymerization for Polystyrene", New York, Cahners Books, 1971.

CALDERONI, S., "Os bilhões perdidos no lixo", São Paulo, Humanitas Editora / USP, 1999.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V., "Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros", Editora Artliber Ltda, São Paulo, 2002.

DOROUDIANI, S., KORTSCHOT, M. T., "Polystyrene Foams. I. Processing-Structure Relationships", Journal of Applied Polymer Science, vol. 90, p. 1412-1420, 2003.

DOROUDIANI, S., KORTSCHOT, M. T., "Polystyrene Foams. II. Structure-Impact Properties Relationships", Journal of Applied Polymer Science, vol. 90, p. 1421-1426, 2003.

FEN-CHONG, T., HERVÉ, É., DUBAULT, A., HALARY, J. L., "Viscoelastic Characteristics of Pentane-Swollen Polystyrene Beads", Journal of Applied Polymer Science, vol. 73, p. 2463-2472, 1999.

FORLIN, F. J., FARIA, J. A. F., "Considerações sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas", Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, n°1, p. 1-10, 2002.

GRASSI, V. G. e FORTE, M. M. C., PIZZOL, M. F. D., "Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto", Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, n°3, p. 158-168, 2001.

INSTITUTO DO PVC, 2005. Disponível na Internet via WWW. Data: janeiro/2008. <http://www.institutodopvc.org>

KIRSCHNICK, T. *et al.*, "Melt processed blends of poly(styrene-co-acrylonitrile) and poly(phenylene ether) compatibilized with polystyrene-b-polybutadiene-b-poly(methyl methacrylate) triblock terpolymers", Polymer, n. 45, p. 5653-5660, 2004.

KONING, C. *et al.*, “Strategies for compatibilization of polymer blends”, *Prog. Polymer Science*, Vol. 23, p. 707-757, 1998.

LEITE, A. L. *et al.*, “Use of Recycled Polystyrene with Polyurethane in Polymer Network Compositions”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, p. 2714-2719, 2007.

LUCAS, Elizabete F., SOARES, Bluma G., MONTEIRO, Elisabeth E. C., “Caracterização de Polímeros”, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2001.

LYE, S. W., AW, H. S., LEE, S. G., “Adhesives for Bead Fusion of Recycled Expandable Polystyrene”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, p. 456-462, 2002.

MACHADO, R. A. F. *et al.*, “Polímeros e Reações de Polimerização”, Apostila de curso, 2002.

MATHEW, M., THOMAS, S., “Compatibilisation of heterogeneous acrylonitrile-butadiene rubber/polystyrene blends by the addition of styrene-acrylonitrile copolymer: effect on morphology and mechanical properties”, *Polymer*, n. 44, p. 1295-1307, 2003.

MELO, Tomás J. A., CARVALHO, Laura H., CALUMBY, Ricardo B., BRITO, Keila G. Q., D’ALMEIDA, José R. M., SPIETH, E., “Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, n^o2, p. 82-89, 2000.

MORONA, Jefferson., “Propriedades mecânicas resultantes de blendas de poliestireno reciclado e polipropileno”, *Dissertação de Mestrado*, PGMAT-UFSC, Florianópolis, Brasil, (2000).

NOGUCHI, T., MIYASHITA, M., INAGAKI, Y., WATANABE, H., “A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 1. A New Recycling Technique”, *Packaging Technology and Science*, Vol. 11, p. 19-27, 1998.

NOGUCHI, T., INAGAKI, Y., MIYASHITA, M., WATANABE, H., “A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural

Solvent. Part 2. Development of a Prototype Production System”, Packaging Technology and Science, Vol. 11, p. 29-37, 1998.

NOGUCHI, T., TOMITA, H., SATAKE, K., WATANABE, H., “A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 3. Life Cycle Assessment”, Packaging Technology and Science, Vol. 11, p. 39-44, 1998.

RODRIGUES, Vera L. M. L. F., COUTINHO, Paulo L. A., GRASSI, Vinicius G., DAL PIZZOL, Marcus, DEFACIO, Regiane, JACONIS, Selma B., “Avaliação das propriedades da PSAI com aditivação de borracha termoplástica do tipo SBS”. [online] Disponível na Internet via WWW. Data: setembro/2006.
<http://www.flexglobal.com.br/web/pt/aplicacoes/aditivosmodificacao.htm>.

SALEJOVA, G., KOSEK, J., “Dynamics of Foaming of Polystyrene Particles”, Macromolecular Symposia, vol. 243, p. 233-246, 2006.

SANCHEZ, E. M. S., FELISBERTI, M. I., COSTA, C. A. R., GALEMBECK, F., “Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS para Fins de Reciclagem”, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº3, p. 166-172, 2003.

SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A., “A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros”, Química Nova, vol. 28, nº1, p. 65-72, 2005.

STEVENS, Malcolm P., “Polymer Chemistry – An Introduction”, 3rd. Ed. New York, Oxford, 1999.

UKEI, H. *et al.*, “Catalytic Degradation of Polystyrene into Styrene and a Design of Recyclable Polystyrene with Dispersed Catalysts”, Catalysis Today, vol. 62, p. 67-75, 2000.

VERONESE, Vinicius Bassanesi., “Desenvolvimento e avaliação de propriedades de misturas de poliestireno (PS) e copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS)”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2003.

YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W. H., “Suspension Polymerization”, Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, vol. C31, p. 215-259, 1991.