

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Carlos Bruno Barreto Luna

**TENACIFICAÇÃO E ESTABILIDADE FOTO-OXIDATIVA DE BLENDA
COMPATIBILIZADAS DE POLIESTIRENO COM RESÍDUOS DE BORRACHA**

Campina Grande – PB

2018

Carlos Bruno Barreto Luna

**TENACIFICAÇÃO E ESTABILIDADE FOTO-OXIDATIVA DE BLENDA
COMPATIBILIZADAS DE POLIESTIRENO COM RESÍDUOS DE BORRACHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L961t Luna, Carlos Bruno Barreto.
Tenacificação e estabilidade foto-oxidativa de blendas compatibilizadas de poliestireno com resíduos de borracha / Carlos Bruno Barreto Luna. – Campina Grande, 2018.
172 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo".
Referências.

1. Polímeros. 2. Resíduos de Borracha. 3. Blendas. 4. Poliestireno. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Título.

CDU 678.7 (043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2016).
- Aperfeiçoamento em Engenharia de Segurança do Trabalho pela UCAM (2016).
- Aperfeiçoamento em Engenharia de Qualidade pela UCAM (2015).

CARLOS BRUNO BARRETO LUNA

**TENACIFICAÇÃO E ESTABILIDADE FOTO-OXIDATIVA DE BLENDS
COMPATIBILIZADAS DE POLIESTIRENO COM RESÍDUOS DE BORRACHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 20/02/2018



Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Dayanne Diniz de Souza
Examinadora Externa
UAEMa/PNPD/CAPES/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação aos meus pais Vera e Valtenberg (*In memoriam*), pelo amor, dedicação e oportunidade de estudar. Espero poder ter sido merecedor por tudo que fizeram por mim ao longo da minha vida, especialmente, quanto à minha formação acadêmica.

*“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível,
e de repente você estará fazendo o impossível.”*

São Francisco de Assis

AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção e inigualável presença em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, que sempre me deram apoio e me conduziram para o caminho do bem e da felicidade.

Aos meus irmãos pela união que permeia nossa família, principalmente pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Edcleide Maria Araújo pela oportunidade, orientação, amizade, paciência e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) e, principalmente, ao professor Dr. Marcus Vinícius Lia Fook pela disponibilidade de infraestrutura para caracterização de amostras.

Ao Laboratório de Metalografia pela realização das análises de MEV e MO, assim como, ao professor Dr. João Baptista da Costa Agra de Melo.

À Universidade Federal de Campina Grande, por oportunizar um ensino gratuito e de qualidade no curso de pós-graduação.

Ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Tomás e aos pesquisadores PNPd/CAPES Dra. Dayanne e Dr. Pankaj pela contribuição e dedicação como examinadores.

Aos meus amigos Danilo, Elieber, Danyelle, Vanessa, Eduardo, Rodolfo, Keila, Edson, Rafael por toda a colaboração.

Ao pessoal que atende prontamente nossas necessidades, em especial à Márcia e a André do PPG-CEMat/UFCG, Emanuel e Sr. Gilberto do Laboratório de Caracterização de Materiais.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

À São Paulo Alpargatas/PB pelo fornecimento do composto reciclado de borracha (SBRr), bem como, a Unigel S.A. pela doação do poliestireno (PS).

Enfim, quero agradecer a todos que contribuíram direta e indiretamente para a conquista de mais uma vitória.

RESUMO

A presente pesquisa teve como objetivo analisar a tenacificação e estabilidade foto-oxidativa de blendas de poliestireno com resíduos de borracha (SBRr) da indústria de calçados, compatibilizadas com 5; 7,5 e 10% dos compatibilizantes estireno-butadieno-estireno (SBS) e estireno-(etileno/butileno)-estireno (SEBS). As blendas foram inicialmente preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e, posteriormente, os grânulos extrudados foram moldados por injeção. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, o composto de SBRr foi avaliado quanto à sua composição química, distribuição granulométrica, análise térmica, morfologia e teor de gel. Posteriormente, foram preparadas blendas binárias (PS com 20, 30, 40 e 50% de SBRr) visando avaliar o efeito da concentração do resíduo de borracha (SBRr) na resistência ao impacto. A blenda PS/SBRr (50/50% em massa) por ter apresentado a maior resistência ao impacto foi selecionada para estudar o efeito do teor dos compatibilizantes. Na segunda etapa, avaliou-se o comportamento mecânico das blendas com relação à estabilidade foto-oxidativa. Os resultados reológicos indicaram um aumento na viscosidade das blendas, onde as curvas apresentaram maior estabilidade em relação ao PS. Na medida em que se aumentou o teor dos compatibilizantes, a resistência ao impacto aumentou de forma expressiva em relação ao PS, sendo mais pronunciada com o SBS, chegando a um ganho de 746% ao utilizar 10% de SBS. Entretanto, os valores das propriedades de tração, flexão, dureza, temperatura de deflexão térmica (HDT) e amolecimento Vicat reduziram em relação ao PS. Todavia, a perda nestas propriedades não foram tão drásticas, considerando o alto teor utilizado de SBRr e sabendo-se que o resíduo é constituído de uma mistura complexa. Ao se analisar a influência da radiação UV nas propriedades de tração e impacto das blendas, observou-se uma diminuição acentuada nos 15 dias iniciais, seguido de uma estabilização até 60 dias. A presença de cargas minerais na SBRr auxiliaram para reduzir uma ação drástica da radiação UV e do oxigênio, o que minimizou maiores perdas nas propriedades mecânicas. No geral, a blenda PS/SBRr contendo 10% de SBS apresentou um melhor equilíbrio nas propriedades mecânicas com e sem exposição foto-oxidativa.

Palavras-chave: Resíduos de Borracha. Blendas. Poliestireno. Compatibilizantes. Fotodegradação.

ABSTRACT

The aim of this research was to analyze the toughening and photo-oxidative stability of polystyrene (PS) blends with rubber residues (SBRr) in the footwear industry, compatible with 5, 7.5, and 10% of styrene-butadiene-styrene (SBS) and styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) compatibilizers. The blends were prepared in a co-rotating twin screw extruder, after which the extruded pellets were injection-molded. The work consisted of two stages. In the first, the SBRr compound was evaluated for its chemical composition, particle size distribution, thermal analysis, morphology, and gel content. Subsequently, binary blends (PS with 20, 30, 40 and 50% of SBRr) were prepared to evaluate the effect of rubber residue concentration (SBRr) on impact strength. The PS/SBRr blend (50/50% by mass) was selected to study the effect of compatibilizer content because this blend demonstrated the highest impact strength. In the second stage, the mechanical behavior of the blends was evaluated in terms of photo-oxidative stability. The rheological results showed an increase in the viscosity of the blends, where the curves presented greater PS stability. As compatibilizer content increased, PS impact strength increased significantly, especially with SBS; at 10% SBS, the impact strength reached 746%. However, the values of tensile, flexural, hardness, thermal deflection temperature (HDT) and Vicat softening properties were reduced when it comes to the PS. Therefore, these losses were comparatively less drastic given a high SBRr content and knowing that the residue is constituted of a complex mixture. When analyzing the influence of UV radiation on the tensile and impact properties of the blends, a considerable decrease was observed in the first 15 days, followed by a stabilization for up to 60 days. The presence of mineral fillers in the SBRr helped to reduce a drastic action of UV radiation and oxygen, thus minimizing major losses in mechanical properties. In general, the PS/SBRr blend containing 10% SBS presented a better balance of mechanical properties with and without photo-oxidation exposure.

Keywords: Rubber waste. Blends. Polystyrene. Compatibilizers. Photodegradation.

PUBLICAÇÕES

Artigo aceito para publicação em periódico

LUNA, C. B. B.; SIQUEIRA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B. Toughening of polystyrene using styrene-butadiene rubber (SBRr) waste from the shoe industry. **REM - International Engineering Journal**, v. xx, p. xxx-xxx, 2018. ISSN: 2448-167X.

Trabalho completo em anais de congresso

LUNA, C. B. B.; SIQUEIRA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B. **Reologia e propriedades mecânicas de blendas de poliestireno com resíduos elastoméricos (SBRr)**. In: 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros (14^o CBPOL). Águas de Lindóia – SP, 2017. ISSN: 2176-0020.

Capítulos de livros publicados

LUNA, C. B. B.; SIQUEIRA, D. D.; GOMES, F. B. C.; ARAÚJO, E. M. **Avaliação da regressão linear nas propriedades mecânicas de blendas de poliestireno com resíduos de um composto de SBR**. 2^o Mostra de Engenharia de materiais da UFPE (MEMU), 2 ed., v.1, Recife, 2018. ISBN: 978-85-5722-058-4.

GOMES, F. B. C.; LUNA, C. B. B.; BARROS, J. G.; ARAÚJO, E. M. **Efeito da degradação termo-oxidativa de blendas de PS/SBRr com diferentes agentes de compatibilização**. 2^o Mostra de Engenharia de materiais da UFPE (MEMU), 2 ed., v.1, Recife, 2018. ISBN: 978-85-5722-058-4.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do poliestireno.	24
Figura 2 - Ilustração da morfologia do poliestireno de alto impacto.....	25
Figura 3 - Mecanismo de formação da mistura enxertada do poliestireno-polibutadieno.....	26
Figura 4 - Reação de polimerização do monômero estireno e 1,3-butadieno para obtenção do copolímero de estireno-butadieno.	28
Figura 5 - Representação de blendas obtidas por redes poliméricas interpenetrantes: a) semi-IPN; b) IPN.	33
Figura 6 - Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível.....	34
Figura 7 - Atuação do agente compatibilizante na interface das fases dos polímeros A e B: copolímero enxertado e em bloco.	37
Figura 8 - Estrutura química do copolímero de estireno-butadieno-estireno.	38
Figura 9 - Estrutura química do copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno.	38
Figura 10 - Representação esquemática da estrutura do copolímero em bloco de SEBS.	39
Figura 11 - Comportamento do PS tenacificado quando submetido aos testes de tração e impacto.....	41
Figura 12 - Mecanismo de dissipação de energia sob impacto do HIPS através do microfissuramento.....	41
Figura 13 - Mecanismo de tenacificação por cavitação das partículas de borracha de polibutadieno (PB) na matriz de poliestireno.....	42
Figura 14 - Mecanismo Geral de fotodegradação do poliestireno.	51
Figura 15 - Formação de radicais no polibutadieno em presença de oxigênio.	53
Figura 16 - Representação esquemática do processamento dos materiais, bem como, o perfil da rosca.....	64
Figura 17 - (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliações de 100 e 5000x do pó da borracha reciclada; (b) MEV e Espectro de energia dispersiva (EDS) do pó sinterizado da borracha reciclada de SBRr.....	71
Figura 18 - Espectro de FTIR do pó de borracha reciclada (SBRr).....	72

Figura 19 - Difratoograma de raios-X do pó calcinado da borracha reciclada de SBRr.	73
Figura 20 - Curva TG do pó da borracha reciclada sob atmosfera de N ₂ , a 10°C/min e m = 5 mg.	74
Figura 21 - Resistência ao impacto do poliestireno (PS) e das blendas binárias (PS/SBRr) em função do aumento da concentração da borracha.	76
Figura 22 - Curvas de torque versus tempo do PS, HIPS, a blenda binária PS/SBRr e as ternárias contendo 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	78
Figura 23 - Valores do torque médio do PS puro, HIPS, da blenda binária e das ternárias em função do aumento do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS.	81
Figura 24 - Variação da temperatura da câmara em função da composição das blendas ternárias, do HIPS e o PS.	82
Figura 25 - Resistência ao impacto do PS, HIPS, da blenda binária PS/SBRr e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	84
Figura 26 - Módulo de elasticidade à tração do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	88
Figura 27 - Resistência à tração máxima do PS, da PS/SBRr, HIPS e as misturas ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	90
Figura 28 - Módulo de elasticidade à flexão do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	92
Figura 29 - Resistência à flexão do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	94
Figura 30 - Dureza Shore D do PS, HIPS, da blenda PS/SBRr e das ternárias com 5; 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	95
Figura 31 - Temperatura de deflexão térmica do PS, HIPS, da blenda binária e das misturas ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	97
Figura 32 - Temperatura de amolecimento Vicat do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS.	99
Figura 33 - Curvas TG's do PS, HIPS e das blendas sob atmosfera de N ₂ , a 10°C/min e m = 5 mg.	101
Figura 34 - Curvas DSC do PS, blenda binária e ternárias no aquecimento.	103
Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do PS.	105
Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr (50/50%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.	106

Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SEBS (47,5/47,5/5%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.	107
Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SEBS (46,25/46,25/7,5%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.	107
Figura 39 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SEBS (45/45/10%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.	108
Figura 40 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.	108
Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (46,25/46,25/7,5%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.	109
Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (45/45/10%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.	109
Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 25000x das blendas: (a) PS/SBRr/SBS (45/45/10%) e (b) PS/SBRr/SEBS (45/45/10%).	111
Figura 44 - Micrografias obtidas por AFM das blendas: (a) PS/SBRr (50/50%); (b) PS/SBRr/SBS (5%); (c) PS/SBRr/SBS (7,5%); (d) PS/SBRr/SBS (10%); (e) PS/SBRr/SEBS (5%); (f) PS/SBRr/SEBS (7,5%); e (g) PS/SBRr/SEBS (10%).	113
Figura 45 - Resistência ao impacto do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.	115
Figura 46 - Módulo de elasticidade à tração do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.	118
Figura 47 - Resistência à tração do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.	120
Figura 48 - Alongamento na ruptura do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.	121
Figura 49 - Espectros de FTIR antes e após os diferentes intervalos de fotodegradação: (a) PS; e b) HIPS.	123
Figura 50 - Espectros de FTIR antes e após os diferentes intervalos de fotodegradação da blenda PS/SBRr.	124
Figura 51 - Espectros de FTIR's antes e após os diferentes intervalos de fotodegradação das blendas compatibilizadas, para: (a) 5; (b) 7,5; (c) 10% de SEBS; e (d) 5; (e) 7,5; (f) 10% de SBS.	125
Figura 52 - Evolução do envelhecimento fotodegradativo do PS, HIPS, da blenda binária e das misturas ternárias.	127
Figura 53 - Parâmetro de luminosidade (L^*) do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas.	129

Figura 54 - Evolução da tonalidade amarela/azul (b^*) do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas.....	130
Figura 55 - Extensão da profundidade da radiação UV no PS, HIPS, na blenda binária e nas blendas compatibilizadas ao término de 60 dias, para: (a) PS; (b) HIPS; (c) PS/SBRr; (d) PS/SBRr/SEBS (5%); (e) PS/SBRr/SEBS (7,5%); (f) PS/SBRr/SEBS (10%); (g) PS/SBRr/SBS (5%); (h) PS/SBRr/SBS (7,5%); e (i) PS/SBRr/SBS (10%).....	132
Figura 56 - Micrografias obtidas por MO das superfícies do PS, para: (a) 0; (b) 30; e (c) 60 dias	134
Figura 57 - Micrografias obtidas por MO das superfícies do HIPS, para: (a) 0; (b) 30; e (c) 60 dias	134
Figura 58 - Micrografias obtidas por MO das superfícies da blenda PS/SBRr, para: (a) 0; (b) 30; e (c) 60 dias.....	135
Figura 59 - Micrografias obtidas por MO das superfícies das blendas PS/SBR/SEBS, para: 5% (a,b,c); 7,5% (a,b,c); e 10% (a,b,c) durante 0, 30 e 60 dias.....	136
Figura 60 - Micrografias obtidas por MO das superfícies das blendas PS/SBR/SBS, para: 5% (a,b,c); 7,5% (a,b,c); e 10% (a,b,c) durante 0, 30 e 60 dias.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios das propriedades do PS e do HIPS.	27
Tabela 2 - Principais aplicações da borracha de SBR obtida por emulsão.	29
Tabela 3 - Propriedades típicas da borracha de estireno-butadieno.	30
Tabela 4 - Composições das blendas binárias com o aumento do teor do resíduo de borracha de SBRr.	62
Tabela 5 - Composições das blendas ternárias com o aumento do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente.....	62
Tabela 6 - Distribuição do tamanho de partículas do composto de borracha reciclada de SBRr.	70
Tabela 7 - Resultados da extração de gel do composto de borracha reciclada.	75
Tabela 8 - Resultados do teste t de Student para as blendas binárias PS/SBRr em função do aumento do teor de borracha.....	77
Tabela 9 - Massa residual obtida por termogravimetria do PS, HIPS e das blendas.	102
Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea (Tg) do PS, da blenda binária e das misturas compatibilizadas.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SBR - Borracha de estireno-butadieno
PS – Poliestireno
SBS – Copolímero de estireno-butadieno-estireno
SEBS – Copolímero de estireno–(etileno/ butileno)-estireno
Tg - Temperatura de transição vítrea
UV – Raios ultravioletas
HIPS ou PSAI - Poliestireno de alto impacto
PB – Polibutadieno
ESBR - SBR produzido por polimerização em emulsão
SSBR - SBR produzido por polimerização em solução
PPO - Polióxido de fenileno
IPN - Reticulados poliméricos interpenetrantes
EPDM - Borracha de etileno-propileno-dieno
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
PB-g-PS - Polibutadieno enxertado no poliestireno
 $K_2S_2O_8$ – Azobisisobutironitrila
 $K_2S_2O_8$ - Persulfato de potássio
FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
SBR-r – Resíduo da borracha de estireno-butadieno
pqr ou phr - Partes por cem partes de resina
EVA - Copolímero de etileno-acetato de vinila
GRT ou WRT – Resíduos de borracha de pneus
SBR-g-PS - Poliestireno enxertado com estireno-butadieno
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
THF – Tetrahidrofurano
IF – Índice de fluidez
ASTM - American Society for Testing and Materials
HDT – Temperatura de deflexão térmica
PP – Polipropileno

LISTA DE SÍMBOLOS

μ - Média das populações

nm – Nanômetro (10^{-9} m)

μm – Micrômetro (10^{-6} m)

ΔG_m – Variação da energia livre de Gibbs da mistura

ΔH_m – Variação molar da entalpia de mistura

T – Temperatura absoluta

ΔS_m – Variação molar da entropia de mistura

Φ_1 e Φ_2 – Frações volumétricas dos polímeros 1 e 2

R – Constante universal dos gases

V – Volume da blenda

V_R – Volume de referência

x_1 e x_2 – Graus de polimerização dos polímeros 1 e 2

δ – Parâmetro de interação adimensional por segmento de polímeros

δ_{12} – Parâmetro de interação de Flory-Huggins correspondente à mistura dos polímeros 1 e 2

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	Poliestireno	24
2.2	Borracha de Estireno-Butadieno (SBR)	27
2.3	Blendas Poliméricas.....	31
2.4	Agentes de Compatibilização SEBS e SBS.....	36
2.5	Tenacificação do Poliestireno.....	39
2.6	Reaproveitamento da Borracha.....	44
2.7	Fotodegradação de Polímeros	48
2.8	Fotodegradação do Poliestireno e do HIPS.....	50
2.9	O Estado da Arte.....	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	Materiais	61
3.2	Metodologia.....	61
3.2.1	Preparação das Blendas.....	61
3.2.2	Moldagem das Blendas.....	63
3.2.3	Ensaio de Fotodegradação	64
4	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE SBRr	64
4.1	Distribuição Granulométrica	64
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS	65
4.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	65
4.4	Difração de Raios-X (DRX).....	65
4.5	Termogravimetria (TG).....	65
4.6	Extração do Teor de Gel	66
5	CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDA.....	66

5.1	Reometria de Torque	66
5.2	Ensaio de Impacto.....	66
5.3	Ensaio de Tração	66
5.4	Ensaio de Flexão	67
5.5	Ensaio de Dureza Shore D.....	67
5.6	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	67
5.7	Temperatura de Amolecimento Vicat.....	67
5.8	Termogravimetria (TG).....	68
5.9	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
5.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
5.11	Microscopia de Força Atômica (AFM)	68
5.12	Microscopia Ótica (MO)	69
5.13	Análise de Cor	69
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE SBRr	70
6.1.1	Distribuição Granulométrica.....	70
6.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS.....	71
6.1.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	72
6.1.4	Difração de Raios-X (DRX)	73
6.1.5	Termogravimetria (TG)	74
6.1.6	Extração do Teor de Gel.....	75
6.2	CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS	76
6.2.1	Ensaio de Impacto das Blendas de PS/SBRr.....	76
6.2.2	Reometria de Torque	78
6.2.3	Ensaio de Impacto	83
6.2.4	Ensaio de Tração.....	88
6.2.5	Ensaio de Flexão.....	92

6.2.6	Ensaio de Dureza Shore	94
6.2.7	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	97
6.2.8	Temperatura de Amolecimento Vicat	99
6.2.9	Termogravimetria (TG)	101
6.2.10	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	103
6.2.11	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	104
6.2.12	Microscopia de Força Atômica (AFM)	112
6.3	PROPRIEDADES DAS BLENDAIS FOTODEGRADADAS	114
6.3.1	Resistência ao Impacto.....	115
6.3.2	Resistência à Tração	118
6.3.3	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR/ATR)	122
6.3.4	Análise de Cor	126
6.3.5	Análise superficial.....	131
6.3.6	Microscopia Ótica	133
7	CONCLUSÕES.....	138
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
	ANEXOS.....	162
	ANEXO A – Ficha técnica do poliestireno (PS).....	163
	ANEXO B – Ficha técnica do estireno-butadieno-estireno (SBS).....	164
	ANEXO C – Ficha técnica do estireno-(etileno/butileno)-estireno (SEBS).....	165
	ANEXO D – Ficha técnica do poliestireno de alto impacto (HIPS)	166
	APÊNDICES	167
	APÊNDICE A – Equipamento utilizado no ensaio de colorimetria	168
	APÊNDICE B – Resistência ao impacto do PS, HIPS e das blendas antes e após fotodegradação.....	169
	APÊNDICE C – Propriedades de tração do PS, HIPS e das blendas antes e após fotodegradação.....	170

APÊNDICE D – Microscopia ótica do PS fotodegradado durante 30 e 60 dias. .. 173

1 INTRODUÇÃO

O copolímero de butadieno-estireno (SBR) é a borracha sintética mais utilizada no mundo, em decorrência da fabricação de pneus e de artefatos para o setor de calçados. É um material que apresenta boas propriedades, desempenho mecânico satisfatório, e alta resistência ao envelhecimento natural, bem como compatibilidade com a maioria dos elastômeros (Scuracchio *et al.*, 2006; Weber *et al.*, 2008; Grison *et al.*, 2010; Hirayama e Saron, 2012; Mansilla *et al.*, 2015). Sendo assim, esse material gera dois contrapontos: de um lado os rejeitos da borracha advindos das indústrias de calçados e de pneus são fontes de agressão quando descartados no meio ambiente e, do outro lado, um desperdício de matéria-prima com boas propriedades que poderiam ser reaproveitadas em outras aplicações (Cossa *et al.*, 2009; Abreu Júnior *et al.*, 2010; Sirqueira *et al.*, 2012).

A questão do reaproveitamento dos resíduos de borracha é de extrema importância, tanto em relação à redução dos efeitos negativos ao meio ambiente, quanto ao fato de possibilitar a conservação de energia de fontes não renováveis, uma vez que as matérias-primas para a indústria da borracha em sua grande maioria são advindas do petróleo (Liang *et al.*, 2014; Veilleux e Rodrigue, 2014; Popescu *et al.*, 2017). Entretanto, devido às borrachas possuírem ligações cruzadas (processo de vulcanização), esses materiais não podem ser reaproveitados com facilidade (Ramarad *et al.*, 2015). Atualmente, a questão do reuso dos resíduos de borracha vulcanizada é uma das principais preocupações para a comunidade científica e da indústria, bem como dos ambientalistas.

Uma das tecnologias utilizada para o reaproveitamento dos resíduos de borracha é por meio do desenvolvimento de misturas com termoplásticos, ou seja, o desenvolvimento de blendas poliméricas. Neste caso, os resíduos de borracha moídos na forma de partículas são misturados com uma matriz polimérica durante o processamento, atuando como cargas flexíveis. Em geral, os resíduos de borrachas são adicionados a polímeros termoplásticos com comportamento mecânico frágil com o objetivo de tenacificá-los (Araújo *et al.*, 1997). Por exemplo, o poliestireno (PS) é um polímero termoplástico frágil que possui baixa tenacidade e resistência ao impacto e que, portanto, para certas aplicações necessita ser tenacificado (Luna *et al.*, 2016).

O poliestireno (PS) é um dos polímeros mais utilizados no setor industrial, devido ao seu baixo custo, facilmente sintetizado, processado e reciclado (Coutinho *et al.*, 2007). Todavia, o PS apresenta uma baixa resistência ao impacto, principalmente, quando submetido à ação de raios ultravioletas (UV), o que torna amarelado e amplia a fragilização (Sastri, 2013). Neste sentido, torna-se convenientes pesquisas no intuito de melhorar as desvantagens do poliestireno, permitindo assim, ampliar a faixa de aplicações. A tenacificação do PS com resíduos de borrachas vulcanizadas pode-se tornar viável, uma vez que, geralmente, uma grande quantidade de aditivos compõe a formulação destas borrachas.

Os resíduos de borracha de pneus e calçados, geralmente são constituídos de uma mistura complexa de SBR, cargas, aditivos de processamento, agentes de cura, pigmentos e estabilizantes (Scuracchio *et al.*, 2007; Massarotto *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2013; Farahani *et al.*, 2006; Yehia *et al.*, 2012). A incorporação destes aditivos, normalmente, auxilia na redução da velocidade de degradação, ampliando a vida útil destas borrachas. Neste contexto, torna-se justificável as pesquisas que elucidem a influência destes resíduos na estabilidade foto-oxidativa do poliestireno.

Existem vários trabalhos na literatura que reportaram o desenvolvimento de misturas de termoplásticos com resíduos de borrachas preta de pneus e calçados, enfatizando na grande maioria as propriedades mecânicas (Naskar *et al.*, 2001; Sonnier *et al.*, 2007; Hrdlicka *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011; Costa *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2012; Montagna *et al.*, 2013; Sousa *et al.*, 2015; Hrdlicka *et al.*, 2016). Porém, estudos utilizando rejeitos de borracha branca vulcanizada de SBR no desenvolvimento de blendas tendo como matriz polimérica o poliestireno (PS) ainda são bastante escassos. Sendo assim, torna-se conveniente o estudo deste rejeito de SBR e, conseqüentemente, a análise do real potencial tecnológico desse resíduo.

Portanto, a presente pesquisa, teve como objetivo analisar a tenacificação e a estabilidade foto-oxidativa de blendas de poliestireno com resíduos de borracha provenientes da indústria de calçados, compatibilizadas com diferentes teores de estireno-butadieno-estireno (SBS) e estireno-(etileno/ butileno)-estireno (SEBS).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliestireno

O poliestireno (PS) foi descoberto em 1839 na Alemanha por Edward Simon, porém a produção em escala industrial começou em torno de 1936, graças aos estudos realizados por Ostro Mislensky e Staudinger, na Alemanha. O poliestireno é um dos quatro termoplásticos mais consumidos no mundo, devido ao seu custo relativamente baixo e sua boa processabilidade. O PS é um polímero vinílico que apresenta um anel fenil unido a um dos carbonos do grupo vinila, podendo ser obtido através de polimerização em massa, solução, suspensão ou emulsão (Wunsch, 1999; Smith e Hashemi, 2012). A Figura 1 ilustra a estrutura química do poliestireno.

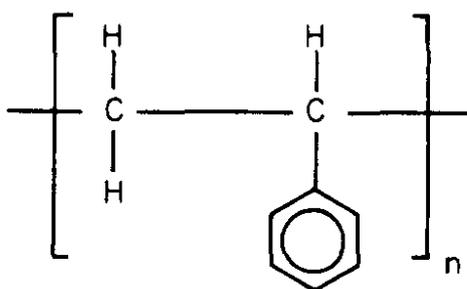


Figura 1 - Estrutura química do poliestireno (Gurman *et al.*, 1987).

Geralmente, o poliestireno comercial é obtido por polimerização por radicais livres, formando um polímero atático em que o grupo fenila está disposto espacialmente de forma aleatório na cadeia polimérica e, por isso, sendo um termoplástico amorfo (Canevarolo Júnior, 2006). Normalmente, o poliestireno atático é chamado de poliestireno cristal, uma vez que apresenta um alto grau de transparência.

O poliestireno (PS) na temperatura ambiente (~24°C) é um polímero vítreo e apresenta baixa resistência ao impacto, em decorrência de praticamente não existir mobilidade local dos segmentos de suas cadeias poliméricas, uma vez que sua alta temperatura de transição vítrea (T_g) fica na faixa de 90 a 100°C. Dentre as principais características do PS, pode-se citar: facilidade de processamento; baixa condutividade elétrica; alto módulo de elasticidade; estabilidade térmica; fácil coloração; baixa densidade; baixa absorção de umidade e reciclabilidade (Rocha *et*

al., 1997; Silva, 2015). Além disso, o poliestireno apresenta baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries, principalmente, sob a ação de raios ultravioletas (UV), o que torna amarelado e o fragiliza (Sastri, 2013). Sendo assim, diversas pesquisas foram realizadas no intuito de melhorar as desvantagens do poliestireno, permitindo assim, ampliar a faixa de aplicações (Grause *et al.*, 2013; Peng *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2015) .

A resistência à chama do poliestireno tem sido melhorada com a adição de aditivos halogenados ou óxido de antimônio, sendo que são incrementados durante o processo de polimerização (Gurman *et al.*, 1987). Atualmente, o PS puro é bastante utilizado em artefatos industriais, tais como: copos descartáveis, embalagens, caixas de CD, utensílios domésticos, canetas e lacres de barris de chope (Veronese, 2003).

As melhorias concebidas para aumentar as propriedades do poliestireno têm fixado-se, principalmente, na resistência ao impacto, resistência ao stress-cracking quando submetido a óleos e gorduras e resistência à chama. A desvantagem do poliestireno em relação ao comportamento mecânico sob impacto foi compensada com o desenvolvimento do poliestireno de alto impacto (HIPS ou PSAI).

O HIPS (poliestireno de alto impacto – do inglês *high impact polystyrene*) é uma mistura imiscível de poliestireno (PS), polibutadieno (PB) e uma determinada concentração por enxertia dos dois componentes. O HIPS é obtido pela polimerização *in situ* do estireno na presença de polibutadieno (PB), formando domínios de fase elastomérica dispersos em uma matriz contínua de PS conforme a representação na Figura 2 (Rovere *et al.*, 2008).

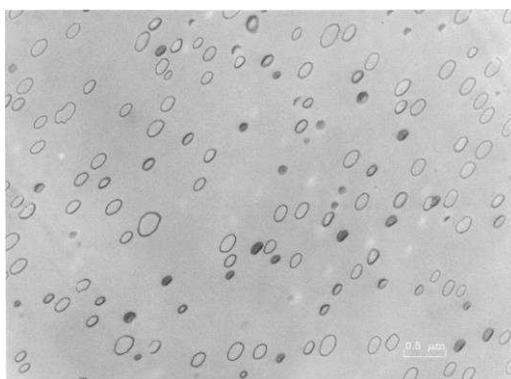


Figura 2 - Ilustração da morfologia do poliestireno de alto impacto (Maestrini *et al.*, 1992).

A polimerização elastômero-estireno gera um produto com maior resistência ao impacto que o poliestireno (PS). O HIPS é também mais resistente a líquidos orgânicos, óleos e graxas quando comparado ao PS. Por sua maior tenacidade, o HIPS é amplamente utilizado em aplicações que necessitem maior resistência que o PS não-tenacificado, tais como: gabinetes de refrigeradores, eletroeletrônicos, peças de máquinas e veículos, grades de ar-condicionado, saltos para calçados, brinquedos, acessórios para móveis, embalagens de proteção contra choques, utilidades domésticas, entre outros (Grassi *et al.*, 2001; Ribeiro *et al.*, 2012).

A Figura 3 representa o processo de enxertia de parte das cadeias do PS na cadeia de polibutadieno (PB) iniciada pela abstração de hidrogênio, preferencialmente alílico, da cadeia macromolecular do elastômero por radicais livres gerados no meio reacional. Posteriormente, ocorre a adição à cadeia do PB de um macrorradical de PS em crescimento, gerando um copolímero enxertado (Grassi, 2002).

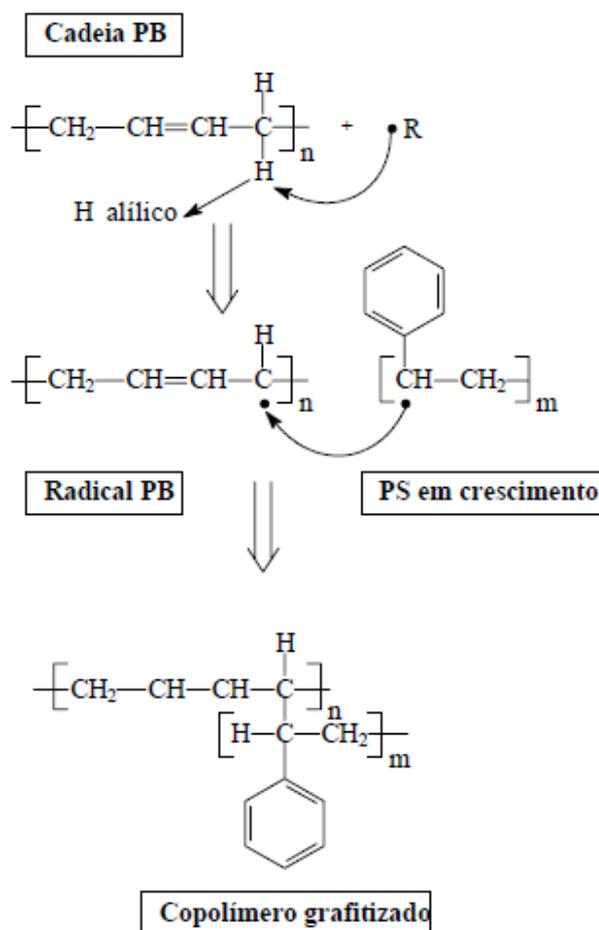


Figura 3 - Mecanismo de formação da mistura enxertada do poliestireno-polibutadieno, sendo R^\bullet - qualquer radical formado no meio reacional (Grassi *et al.*, 2001).

A Tabela 1 mostra uma comparação entre faixas de valores típicos de algumas propriedades do PS e do HIPS.

Tabela 1 - Valores médios das propriedades do PS e do HIPS.

Propriedade	PS	HIPS
Densidade (g/cm ³)	1,04 – 1,1	0,99 – 1,27
Absorção de água (%)	0 – 0,01	0 – 0,2
Tensão máxima (MPa)	25 - 69	14 – 48
Módulo elástico (MPa)	1,79 - 4	1,1 – 3,03
Resistência ao Impacto (J/m)	21-25	110-120
HDT (°C)	69 - 91	67 - 104

Fonte: Veronese (2003) e Wunsch (1999).

A obtenção do poliestireno de alto impacto requer um processo sofisticado e controlado para alcançar boas propriedades. Entretanto, pode-se desenvolver poliestireno com boas propriedades ao realizar uma mistura mecânica, neste caso, torna-se conveniente encontrar uma boa combinação entre o PS e o elastômero. Por exemplo, tem-se a borracha de estireno-butadieno (SBR) que pode favorecer boas propriedades ao ser adicionado ao PS, uma vez que a mesma apresenta o elastômero flexível aliada aos anéis benzênicos similares à molécula do PS puro.

2.2 Borracha de Estireno-Butadieno (SBR)

A borracha sintética de estireno-butadieno foi desenvolvida pela primeira vez na Alemanha, em 1929, e foi chamada de Buna-S. Porém, a sua produção em escala industrial na Alemanha iniciou em 1937 e, em 1942, nos Estados Unidos, como GR-S. Na década de 1950, o nome SBR foi introduzido, passando a ser a abreviação universalmente aceita para essa borracha (Brydson, 1989). A Figura 4 representa a estrutura molecular da borracha de estireno-butadieno (SBR).

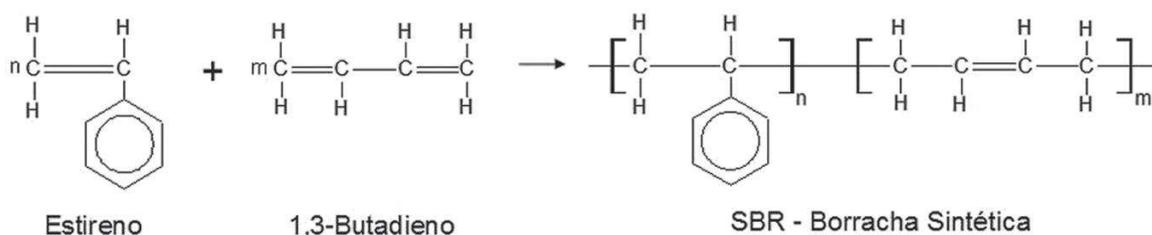


Figura 4 - Reação de polimerização do monômero estireno e 1,3-butadieno para obtenção do copolímero de estireno-butadieno, também conhecido pela sigla SBR (Santos e Silva, 2009).

A polimerização da borracha de SBR pode ser por emulsão ou por solução. A borracha de SBR produzida por polimerização em emulsão (ESBR) foi a primeira a ser desenvolvida e, é a mais utilizada, devido ao bom balanço entre propriedades e custo. Já a sintetizada por polimerização em solução (SSBR), desenvolvida na década de 1960, possui algumas vantagens, como cura mais rápida e melhores propriedades de resistência ao rasgamento e à abrasão. As propriedades da borracha de SBR são dependentes da configuração da cadeia polimérica, sendo as que são produzidas com alto teor de insaturação, possuem alto coeficiente de atrito. A SBR obtida por polimerização em emulsão, geralmente, possui 23% de estireno disperso ao acaso com butadieno na cadeia principal e possui maior resistência à flexão dinâmica e ao atrito. Por outro lado, a obtida em solução contém a mesma quantidade de estireno, mas ocorrem formações de copolímeros com distribuição ao acaso e em bloco (Weber, 2006; Zanchet, 2011).

A borracha de SBR obtida por emulsão possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de $-50\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que aumentando a percentagem de estireno no polímero, ocorre um aumento na T_g . Elastômeros com baixos valores de T_g são caracterizados por possuírem alta histerese e boa aderência (Rocha *et al.*, 2007).

O comportamento mecânico das borrachas sintéticas, usualmente, é influenciado em grande parte pela quantidade de carga utilizada, bem como do tipo de carga. As borrachas que passam pelo processo de vulcanização, sem as mesmas apresentarem carga, possuem resistência à tração baixa e, portanto, não apresentam grande interesse tecnológico. Todavia, cargas de reforço são adicionadas em composições de SBR, para aumentar a rigidez. A borracha sintética de SBR apresenta uma resistência à fadiga, à abrasão e ao envelhecimento superiores em relação à borracha natural, devido à menor presença de insaturações na molécula de SBR. Para alcançar uma resistência ao envelhecimento alta,

frequentemente, são adicionadas nas formulações aditivos de proteção, tais como os estabilizantes (Hofmann, 1989; Rabello, 2000b).

A borracha de butadieno-estireno (SBR) é apolar, não cristalizável, mau condutora de eletricidade e tem propriedades interessantes, apresentando baixo custo quando comparadas a outras borrachas e, portanto, tornou-se a mais utilizada para aplicações gerais em que não necessita-se de desempenho específico (Visconte *et al.*, 2001). Rios *et al.* (2009) enfatizam que grande parte da borracha de SBR produzida é utilizada na indústria de pneus. O restante devido principalmente à sua razoável resistência ao envelhecimento natural, ótima resistência à abrasão e boas propriedades em baixas temperaturas, além do baixo custo, é utilizada em diversas aplicações na indústria de calçados e eletrônicos. A Tabela 2 apresenta algumas aplicações da borracha de estireno-butadieno (SBR) obtida por emulsão.

Tabela 2 - Principais aplicações da borracha de SBR obtida por emulsão.

Aplicações	Sem óleos extensores	Com óleos extensores	Alto conteúdo de estireno com cargas
Etiquetas	•	•	-
Laminação	•	-	-
Painel	-	-	-
Aro de pneus	-	-	•
Bandas de Rodagem	•	-	-
Revestimentos de cabos	•	-	-
Carcaça de pneus	•	•	-
Face de rolamento	•	•	-
Pneus de corrida	-	•	-
Esteiras	•	•	•
Reforço mecânico	•	•	•
Gaxetas	•	•	•
Cintos/Mangueiras	•	•	•
Calçados	•	•	•

Fonte: Rocha *et al.*(2007)

- Pode utilizar aditivos de processamento ou cargas.

- Não utiliza aditivos de processamento ou cargas.

Caetano (2017) relata que a borracha de estireno-butadieno (SBR) é um elastômero de utilização geral, devido às suas boas propriedades. A sua resistência aos agentes atmosféricos, luz solar, luz ultravioleta, oxigênio e ozônio são moderados. Além disso, tem uma razoável resistência química a ácidos orgânicos, álcoois, cetonas e aldeídos. Todavia, apresenta como inconveniente uma baixa resistente à chama e não sendo indicada para aplicações que utilizem ácidos fortes e concentrados, solventes, hidrocarbonetos e substâncias gordurosas. A Tabela 3 ilustra propriedades típicas da borracha de estireno-butadieno (SBR).

Tabela 3 - Propriedades típicas da borracha de estireno-butadieno.

Propriedade	Valores típicos
Densidade do polímero (g/cm ³) (teor de estireno: 18–30%)	0,92 – 0,95
Densidade do polímero (g/cm ³) (teor de estireno: 50–60%)	0,97 – 0,99
Dureza Shore A	30 – 95
Tensão de rotura (MPa)	7 – 21
Alongamento na rotura (%)	600
Resiliência	Boa
Resistência ao rasgo	Excelente
Resistência ao impacto	Excelente
Deformação residual (%)	10 – 30
Resistência à abrasão	Excelente
Resistência eléctrica (ohms/cm ²)	10 ¹⁵
Temperatura mínima de serviço (°C)	-45
Temperatura máxima de serviço (°C)	85
Temperatura máxima por períodos curtos (°C)	100
Resistência ao ozônio	Moderada
Resistência à intempérie, luz solar e UV	Moderada
Impermeabilidade aos gases	Moderada
Resistência à água	Boa
Resistência a ácidos e bases diluídas	Boa

Resistência a ácidos e bases concentrados	Fraco
Resistência a solventes alifáticos	Fraco
Resistência a solventes aromáticos	Fraco
Resistência a óleos e gasolinas	Fraco

Fonte: Caetano (2017)

A borracha de SBR por suas características inerentes de ser compatível com a maioria das borrachas, bem como apresentar boas propriedades, a mesma tem sido explorado em novas formulações através de misturas com termoplásticos ou borrachas, objetivando obter novos materiais com propriedades úteis.

2.3 Blendas Poliméricas

O termo blenda polimérica é utilizado para descrever uma mistura física de pelo menos dois polímeros ou copolímeros, podendo ou não ter ligações químicas entre os componentes. A interação em nível molecular entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária (Paul e Newman, 1978). As misturas de polímeros constituem uma parte considerável do consumo total de polímeros no mundo, sendo que a tendência é aumentar com o decorrer dos anos (Robeson, 2007).

As misturas poliméricas começaram a ser desenvolvidas com maior intensidade a partir dos anos de 1960. Até então, a indústria privilegiava a busca de novos polímeros para responder às demandas das populações. Entretanto, a viabilização comercial de novos polímeros começou a se tornar cada vez mais difícil, pois a síntese de um novo polímero e o seu desenvolvimento comercial exigem frequentemente muitos anos de pesquisa, enquanto uma nova mistura pode ser desenvolvida em um tempo médio bem inferior ao desenvolvimento de um novo polímero (Robeson, 2007). Outra vantagem das blendas reside na possibilidade de dispensar a construção de novas instalações de polimerização, uma vez que as misturas são obtidas por técnicas de “*compounding*” a partir de polímeros já existentes. Portanto, torna-se assim uma estratégia interessante do ponto de vista do custo dos produtos. Além disso, a combinação de polímeros permite uma adequação

mais criteriosa das condições específicas de utilização. Idealmente, é possível obter uma gama específica de propriedades, partindo das características individuais dos componentes (Utracki, 1995).

A grande atenção dada às blendas poliméricas em relação ao setor industrial e acadêmico é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados quando comparado ao desenvolvimento de novos polímeros (Desiderá, 2007). Existem várias razões para a utilização de blendas poliméricas (Utracki, 1982):

- Aumentar resistência ao impacto de polímeros frágeis, bem como melhorar a resistência a solventes;
- Possibilidade de reaproveitamento de resíduos de poliméricos em novas composições;
- Melhorar a resistência à chama;
- Promover melhor estabilidade dimensional;
- Melhorar processabilidade;
- Melhorar propriedades;
- Desenvolver novas composições de maneira mais rápida;
- Ampliar a faixa de desempenho de polímeros de engenharia.

Utracki (1982) relata que em 1965 foi desenvolvida a blenda de poliestireno (PS) com polióxido de fenileno (PPO) pela empresa General Electric. O PPO devido ao elevado custo e a dificuldade de processá-lo pelos métodos de moldagem convencionais, não adquiriu importância comercial. Porém, a General Electric lançou no mercado a blenda de PPO modificado com PS. Comparando o PPO com a blenda de PPO/PS, pode-se perceber que o PPO é responsável por todas as propriedades da blenda, enquanto que o PS melhora a processabilidade e reduz o custo do conjunto.

Do ponto de vista de produção, as blendas poliméricas podem ser obtidas por: solução, redes poliméricas interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido.

As blendas por solução são obtidas através da preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, com posterior mistura das

soluções nas proporções desejadas. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente, que normalmente é feita através da formação de um filme e, posterior, evaporação à temperatura ambiente, em estufa. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e, geralmente, são desenvolvidas em laboratório (Passador *et al.*, 2006). Já as blendas produzidas por redes poliméricas interpenetrantes são misturas poliméricas, nas quais pelo menos um dos componentes apresenta uma estrutura de ligações cruzadas ou reticuladas. Estas blendas foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar o grau de compatibilidade de polímeros previamente misturados por solução ou mecanicamente. Controlando a cinética da separação de fases durante a formação de IPN é possível obter as propriedades desejadas. A principal desvantagem das IPN's é a sua dificuldade de reciclagem. Existem dois tipos: o IPN completo em que os dois polímeros apresentam estruturas com ligações cruzadas e o semi-IPN, onde uma molécula de termoplástico é misturada com uma molécula reticulada (Civiero, 2006). A Figura 5 evidencia redes poliméricas interpenetrantes semi-IPN e IPN.

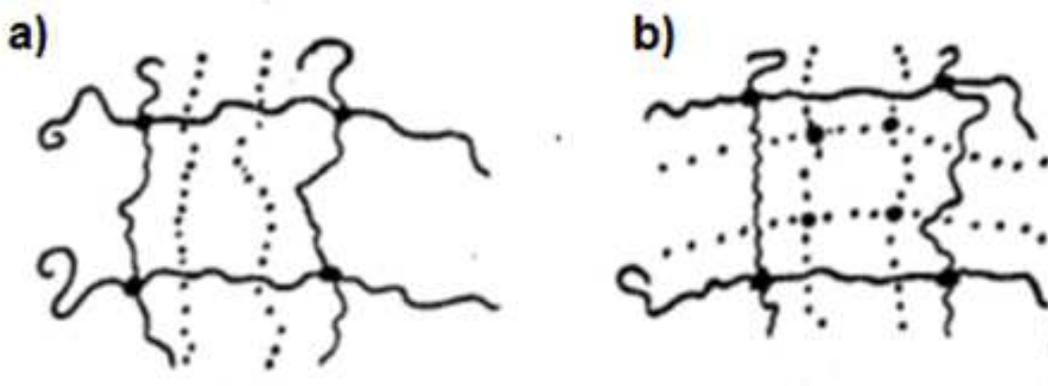


Figura 5 - Representação de blendas obtidas por redes poliméricas interpenetrantes: a) semi-IPN; b) IPN (Paul *et al.*, 1988).

Em termos industriais, o método mais utilizado é a mistura mecânica processada por meio de extrusão. Neste caso, envolve aquecimento e alto cisalhamento, sendo viável do ponto de vista econômico, pois permite a mistura de polímeros em grande escala (Passador *et al.*, 2006; Yilmaz, 2013).

Conforme o comportamento da blenda desenvolvida e dos constituintes presentes, as blendas poliméricas podem ser classificadas em três categorias:

miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. A Figura 6 representa a morfologia esquemática das blendas miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis, respectivamente.

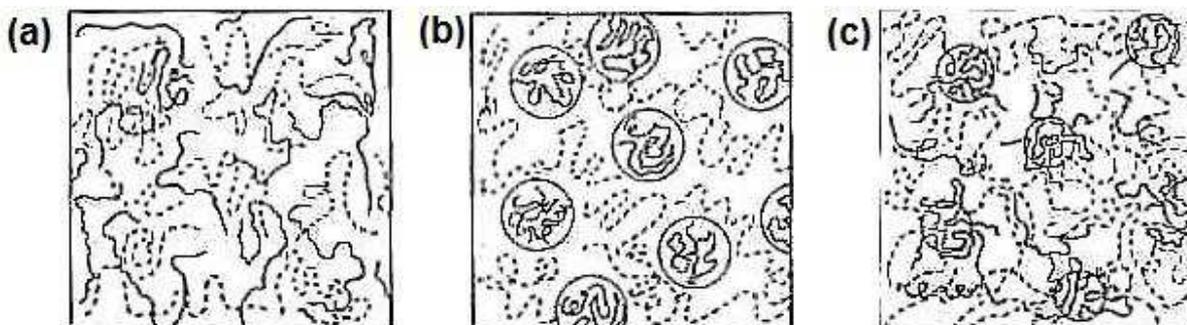


Figura 6 - Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível (Fiegenbaum, 2007).

As blendas miscíveis apresentam uma morfologia indicando uma mistura íntima entre os segmentos moleculares dos polímeros que constituem a blenda, não apresentando segregação de fases. Já as blendas imiscíveis apresentam separação de fases, não ocorrendo interações entre os pares poliméricos que constituem a mistura. Por outro lado, as blendas parcialmente miscíveis apresentam uma afinidade parcial, uma vez que verifica-se alguma interpenetração entre os grupos químicos similares (Utracki e Verlag, 1991).

O fator fundamental, no que se refere à miscibilidade de blendas poliméricas é de natureza termodinâmica, governada pela variação de energia livre de Gibbs da mistura, ΔG_m , que é dada por (Akcelrud, 2007):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde: ΔG_m é a variação molar de energia livre da mistura, ΔH_m é a variação molar da entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar da entropia de mistura. Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações diferentes para sistemas poliméricos (Passador *et al.*, 2006):

- (a) se $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes;
- (b) se $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio dinâmico;

(c) se $\Delta G_m < 0$, o sistema será miscível, constituído por uma única fase.

Para a miscibilidade completa, o valor de ΔG_m deverá ser negativo, entretanto, deve satisfazer que a sua derivada segunda ($\partial^2 \Delta G_m / \partial \Phi_2^2$) em relação à fração volumétrica do segundo componente (Φ_2) deverá ser maior que zero, em todas as composições. Porém, na grande maioria das misturas poliméricas não forma sistemas miscíveis, uma vez que ocorre variação de entropia combinatorial resultante da mistura de dois polímeros de alta massa molar. Essa entropia pode ser representada pela equação (2), na qual R é a constante dos gases; V o volume da blenda; V_R um volume de referência (usualmente o volume molar da menor unidade de repetição); Φ_i é a fração volumétrica do polímero 1 ou 2; e x_i o grau de polimerização do polímero 1 ou 2 (Akcelrud, 2007).

$$\Delta S_m = \left(\frac{RV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\Phi_1}{x_1} \right) \ln \Phi_1 + \left(\frac{\Phi_2}{x_2} \right) \ln \Phi_2 \right] \quad (2)$$

A entalpia de mistura pode ser expressa como um parâmetro de interação adimensional por segmento de polímeros, δ , baseado na fórmula de Van Laar:

$$\Delta H_m = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \delta_{ij} \Phi_i \Phi_j \quad (3)$$

Assim, a equação da energia livre pode ser escrita sob a forma:

$$\Delta G_m = \left(\frac{RTV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\Phi_1}{x_1} \right) \ln \Phi_1 + \left(\frac{\Phi_2}{x_2} \right) \ln \Phi_2 + \delta_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right] \quad (4)$$

em que δ_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins correspondente à mistura dos polímeros 1 e 2.

Levando em consideração que os graus de polimerização (x_1 e x_2 que aparecem no denominador da equação (2) são grandes, o valor de ΔS_m será pequeno e, portanto, para $\Delta G < 0$, é preciso que $\Delta H_m \leq 0$ ou tenha um valor positivo muito pequeno. Isso implica na necessidade de interações intermoleculares

favoráveis entre os componentes, tais como forças dipolares, ligações de hidrogênio, etc. A equação também mostra que aumentos na massa molar direcionam o sistema para maior imiscibilidade. Isso acontece porque, quando maior o número de pontas, maiores são as possibilidades conformacionais, aumentando a entropia configuracional e favorecendo a miscibilidade (Akcelrud, 2007).

Geralmente, quando se desenvolve uma blenda polimérica, pode-se obter uma mistura miscível ou imiscível, dependendo das características termodinâmicas de seus componentes como já foi abordado, e compatível ou não, dependendo do interesse tecnológico. Os termos miscível e imiscível referem-se, portanto, às propriedades intrínsecas do par polimérico, formando sistemas homogêneos ou não, enquanto os termos compatível e incompatível referem-se às características de desempenho do material frente às aplicações práticas. A compatibilidade pode ser modificada, a miscibilidade não, porque é uma propriedade termodinâmica característica do sistema (Akcelrud, 2007). Poucas misturas de polímeros formam blendas totalmente miscíveis, caracterizadas por uma única transição vítrea (T_g) e homogeneidade das fases na escala de 5-10nm. A maioria das blendas é imiscível, caracterizadas por apresentarem uma morfologia com separação de fases, provocando baixas propriedades e, conseqüentemente, torna-se necessário utilizar um agente compatibilizante (Gomes *et al.*, 1992).

2.4 Agentes de Compatibilização SEBS e SBS

A compatibilização de uma blenda imiscível refere-se a qualquer modificação que aumente a compatibilidade do ponto de vista tecnológico. A estratégia para promover a compatibilização, consiste em diminuir a tensão interfacial para evitar a coalescência da fase dispersa e aumentar a adesão interfacial. O uso de um agente compatibilizante como um copolímero, em que apresenta estrutura química similar aos constituintes da blenda, pode favorecer a compatibilização e, por conseguinte, melhorando as propriedades mecânicas (Bucknall, 1977; Koning *et al.*, 1998).

A mistura física de poliestireno (PS) com a maioria das borrachas mostra imiscibilidade, devido à baixa atração intermolecular de seus componentes. Uma das maneiras para contornar esse problema é aumentar a adesão entre as fases, a fim de que sejam capazes de interagirem efetivamente. Portanto, um agente

compatibilizante efetivo modificaria a morfologia e a adesão interfacial, uma vez que: reduziria a tensão interfacial; promoveria uma maior dispersão da borracha; aumentaria a adesão interfacial e reduziria o tamanho dos domínios da borracha (Cavanaugh *et al.*, 1998; Koning *et al.*, 1998; Mathur e Nauman, 1999).

Barlow e Paul (1984) elaboraram uma representação gráfica da atuação do compatibilizante na interface, que pode ser um copolímero enxertado ou em bloco. O compatibilizante, na interface entre os dois polímeros imiscíveis, promove uma boa adesão entre as fases, age diminuindo a tensão interfacial e exibe uma interação entre os componentes similares na interface, favorecendo melhores transferências de tensões. A Figura 7 mostra como os agentes compatibilizantes atuam na interface das fases das blendas, diminuindo a tensão interfacial.

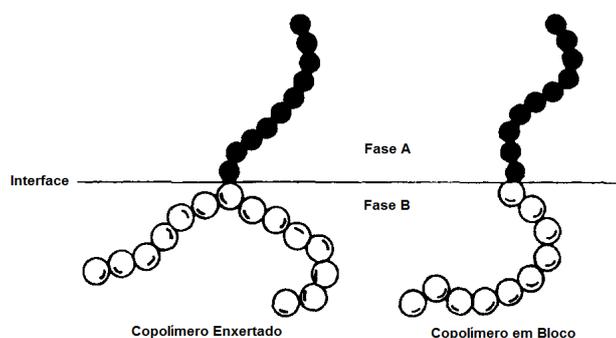


Figura 7 - Atuação do agente compatibilizante na interface das fases dos polímeros A e B: copolímero enxertado e em bloco, respectivamente (Barlow e Paul, 1984).

Os copolímeros em blocos SEBS e SBS são muito estudados como agentes de compatibilização de blendas, principalmente, quando se utiliza o poliestireno como matriz. O estireno-butadieno-estireno (SBS) é um copolímero tribloco obtido pela técnica de polimerização aniônica viva fazendo uso de n-butil-lítio como iniciador (Libio, 2011). É formado por blocos laterais rígidos de estirenos e um bloco central flexível de polibutadieno (PB). Em temperatura ambiente, os segmentos centrais do SBS são moles e amorfos, conferindo o comportamento elastomérico ao material. Além do mais, os segmentos rígidos (estireno) nas extremidades da cadeia das diversas cadeias adjacentes se agregam para formar regiões rígidas independentes (domínios). Esses domínios independentes consistem em “ligações cruzadas físicas”, que atuam como pontos de fixação cujo objetivo é restringir os

movimentos dos segmentos flexíveis das cadeias (Callister Júnior, 2012). A Figura 8 mostra a fórmula estrutural do SBS.

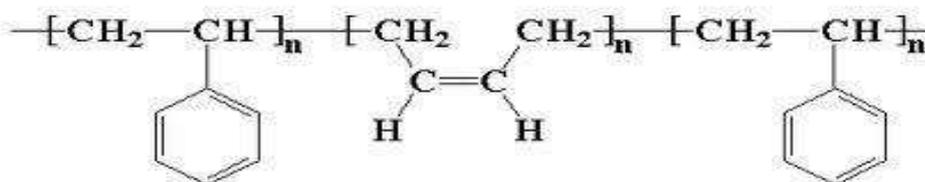


Figura 8 - Estrutura química do copolímero de estireno-butadieno-estireno (Veronese, 2003).

O estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) é um copolímero tribloco obtido pela hidrogenação das ligações duplas do SBS, resultando na formação de segmentos elastoméricos de etileno-butileno (Libio, 2011). A Figura 9 ilustra a estrutura química do SEBS.

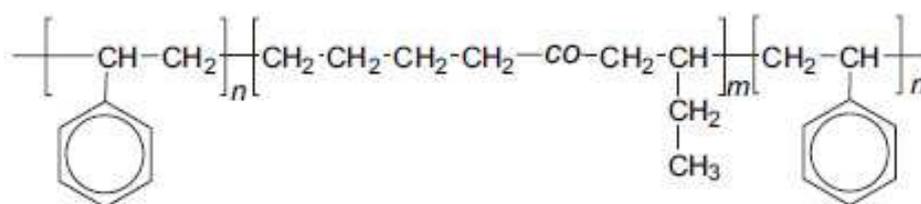


Figura 9 - Estrutura química do copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno (Direksilp e Treepopnatkul, 2014).

O copolímero SEBS apresenta blocos de estirenos nas extremidades da cadeia separados por um bloco central de etileno-butileno, que atua como a fase borracha. O estireno dos blocos das extremidades não é compatível com a fase borracha e tenta se separar do bloco central, mas é impedido devido às ligações químicas com esta fase borrachosa. Como resultado, os blocos de estireno se movem para longe da fase borracha formando domínios de estireno através da fase borracha. As regiões discretas de estireno são representadas como esferas dentro de uma fase contínua formada pelo entrelaçamento das porções etileno/butileno. Em temperatura ambiente, os domínios de estireno formados agem como “ligações físicas” e o sistema se comporta similarmente a uma borracha vulcanizada. Quando os domínios de estireno são amolecidos, as moléculas não estão mais presas, podendo ser processado como termoplástico ou dissolvido em um solvente

apropriado para formar uma solução (Carvalho, 2000). Uma representação idealizada e simplificada deste arranjo para o SEBS e SBS é apresentada na Figura 10.

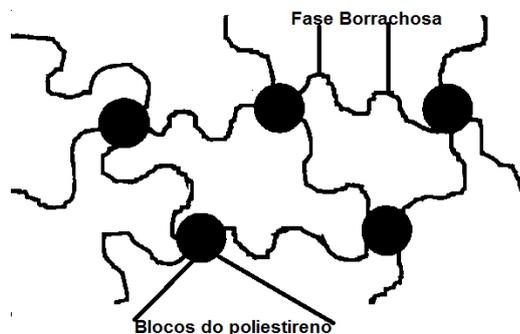


Figura 10 - Representação esquemática da estrutura do copolímero em bloco de SEBS (Yu e Jérôme, 1997).

A utilização do agente compatibilizante no desenvolvimento de blendas pode aumentar o efeito sinérgico das fases envolvidas na mistura. Neste sentido, a escolha criteriosa do compatibilizante, principalmente, apresentando estrutura química semelhante, permite uma estabilização interfacial entre os constituintes da blenda, favorecendo um maior nível de transferência de tensões da matriz para a fase dispersa e, portanto, aumentando a eficiência na tenacificação de polímeros frágeis como o PS.

2.5 Tenacificação do Poliestireno

A tenacidade é um termo mecânico que é usado para representar uma medida da habilidade de um material em absolver energia até a sua fratura (Callister Júnior, 2012). É um dos parâmetros mais importantes na seleção de um determinado polímero para aplicações de engenharia e, frequentemente, utilizada como um fator de decisão na seleção de materiais (GUO *et al.*, 2007).

Geralmente, na literatura especializada de polímeros, associa-se a tenacificação ao aumento da resistência ao impacto de polímeros frágeis (vítreos). O estudo do comportamento mecânico sob impacto de materiais poliméricos é de grande importância, haja vista, o grande número de aplicações práticas sujeitas à solicitação desta ordem. Muitos polímeros considerados satisfatórios em algumas

situações são rejeitados para outras por apresentarem tendências à fratura frágil quando submetidos a um esforço de impacto (Canevarolo Júnior, 2006).

No trabalho de Correa (1995) foi relatado que muitos polímeros amorfos ou vítreos tendem a apresentar comportamento frágil quando submetidos a um esforço mecânico de impacto, limitando assim sua faixa de aplicação. O reforço com borracha é uma das técnicas mais utilizadas por grande parte das indústrias de polímeros para aumentar a resistência ao impacto destes polímeros vítreos.

O PS é um polímero termoplástico vítreo, facilmente sintetizado, processado, reciclado, com boa estabilidade dimensional e relativamente resistente à degradação natural. Entretanto, possui baixa resistência ao impacto e para certas aplicações necessita ser tenacificado (Baltá-Calleja *et al.*, 2004). Uma opção para melhorar a resistência ao impacto do PS é a utilização de modificadores de impacto à base de partículas de borracha dispersas como uma segunda fase. Neste caso, uma matriz frágil como o PS transforma-se em um material dúctil.

A presença de uma segunda fase tenacificadora em uma matriz vítrea como a do PS, pode modificar significativamente o seu comportamento tensão x deformação, levando à ocorrência de microdeformação com maior dissipação de energia (Grassi *et al.*, 2001). Conforme Rocetto *et al.* (2016) a atuação dos modificadores de impacto em polímeros rígidos ocorre na forma de mecanismos de tenacificação, nos quais as energias de tensão são transferidas da matriz polimérica para a fase dispersa, o elastômero, que redistribui a energia e diminui a velocidade de propagação das trincas.

Com a adição de partículas de borracha a um polímero frágil como o PS, os mecanismos de tenacificação são, essencialmente, o crazing (microfissuramento) e a cavitação (Bucknall *et al.*, 1972; Bucknall *et al.*, 1994; Kasajima *et al.*, 1981). O microfissuramento é mais fácil de ser visualizado no poliestireno tenacificado quando submetido ao teste de impacto, enquanto a cavitação é frequentemente estudada para amostras submetidas ao ensaio de tração. A Figura 11 ilustra uma representação do comportamento do PS tenacificado submetido ao teste de tração e impacto, respectivamente.

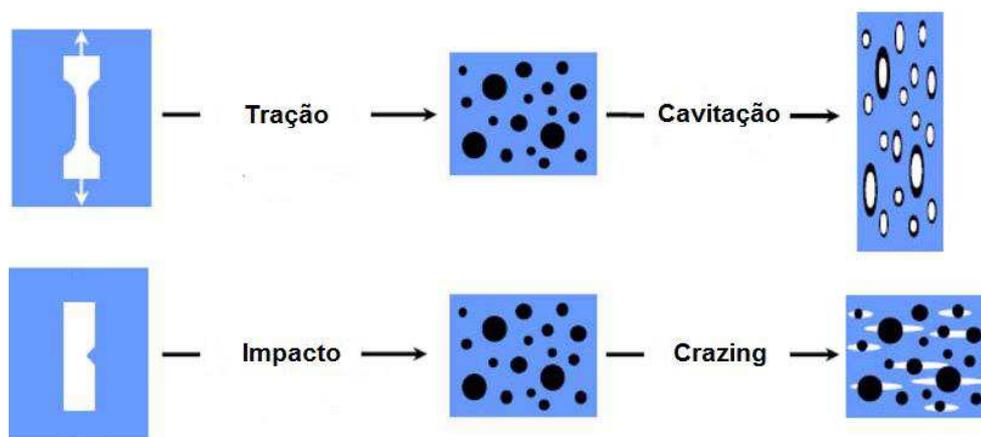


Figura 11 - Comportamento do PS tenacificado quando submetido aos testes de tração e impacto (Adaptado de Meijer e Govaert, 2005).

O mecanismo de microfissuramento ocorre ao redor do equador das partículas dispersas na matriz. A vantagem deste mecanismo é que se tem uma distribuição de tensões e, portanto, possibilita-se uma dissipação significativa da energia aplicada antes da geração das trincas catastróficas. Além disso, o crescimento da fissura é interrompido e reiniciado quando encontra outra partícula de borracha (Rabello, 2000a). A Figura 12 mostra o mecanismo de tenacificação (microfissuramento) predominante no poliestireno de alto impacto (HIPS) que é tipicamente caracterizado por uma segunda fase borrachosa (polibutadieno – PB) dispersa na matriz de poliestireno.

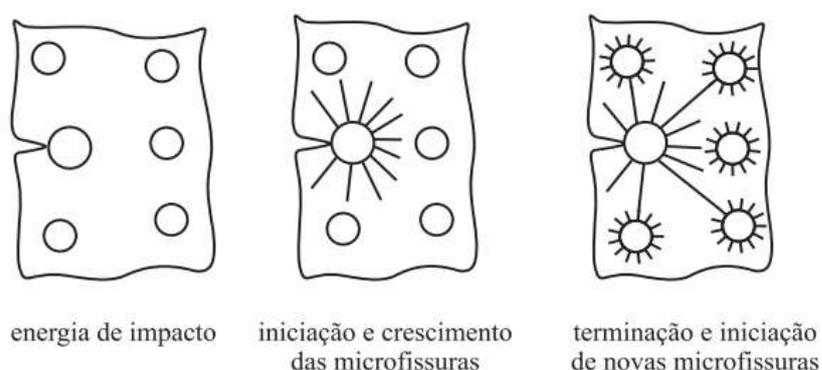


Figura 12 - Mecanismo de dissipação de energia sob impacto do HIPS através do microfissuramento (Grassi *et al.*, 2001).

O mecanismo da cavitação é o fenômeno associado ao alívio da tensão hidrostática que ocorre durante o processo de deformação, gerando vazios no interior da partícula de borracha de polímeros tenacificados (Lazzeri e Bucknall,

1993). Ao submeter um polímero tenacificado a uma tensão, pode-se verificar a formação de vazios, chamados de cavitações (Figura 13), que atuam enfraquecendo a resistência das partículas de borracha em deformação e, portanto, aliviam as tensões na matriz. Nessa situação, após o estágio de deformação, o alongamento das fibrilas da borracha introduz um grau significativo de resistência (Hirayama, 2015).

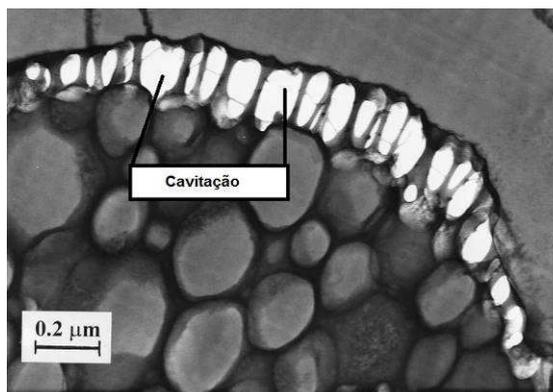


Figura 13 - Mecanismo de tenacificação por cavitação das partículas de borracha de polibutadieno (PB) na matriz de poliestireno (Bucknall, 2001).

A preparação de blendas utilizando como matriz polimérica o poliestireno têm sido estudada com várias borrachas termoplásticas, principalmente, com o intuito de obter uma boa tenacificação aliada com uma mínima perda de outras propriedades (dureza, temperatura de deflexão térmica, resistência à tração e módulo de elasticidade) a custos razoáveis. Nesta seção, serão abordados alguns estudos da tenacificação do PS.

Fang *et al.* (2004) investigaram a tenacificação do poliestireno com a borracha de etileno-propileno-etileno (EPDM) compatibilizada com o copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS). As blendas binárias (PS/EPDM) e ternárias (PS/EPDM/SBS) foram processadas em um reômetro de torque e, posteriormente, as amostras moldados por compressão. Os autores observaram que ao adicionar 10% de SBS na blenda PS/EPDM contendo 21% de EPDM, a resistência ao impacto aumentou de forma significativa, chegando a um ganho de aproximadamente 20 vezes comparado ao PS puro. Por outro lado, as propriedades de tração tenderam a reduzir com o aumento do teor da borracha de EPDM. As imagens obtidas por MEV e MET mostraram que a blenda contendo 10% de SBS favoreceu uma maior adesão

interfacial, bem como uma melhor distribuição das partículas de borracha. As curvas de torque versus tempo apresentaram uma tendência de aumentar a viscosidade, à medida que aumentava o teor de EPDM. Porém, não houve uma modificação significativa dos valores da viscosidade entre as blendas compatibilizada e não compatibilizada.

Coutinho *et al.* (2008) analisaram a tenacificação do poliestireno (PS) utilizando três tipos de polibutadieno (PB): polibutadieno baixo-cis (PBb); polibutadieno alto-cis (PBa) e copolímero em bloco (SBS) de estireno-butadieno (PBco). As blendas foram processadas em um misturador HAAKE Rheomix 600, utilizando 20% em peso de cada polibutadieno e, posteriormente as blendas foram moldadas por compressão. Foi observado um aumento na resistência ao impacto de 138, 208 e 823%, quando utilizados polibutadieno baixo-cis; polibutadieno alto-cis e copolímero em bloco de estireno-butadieno, respectivamente. Os resultados mostraram que o módulo de Young, a tensão de ruptura e a dureza Shore D, para todas as blendas, decresceram em relação ao poliestireno. Os materiais apresentaram uma morfologia com domínios de polibutadieno distribuídos aleatoriamente na matriz de poliestireno, cujo tamanho foi inferior a 1 μm . A análise reológica no reômetro dinâmico indicou que todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico e viscoelasticidade em toda a faixa de frequência estudada (10^{-1} a 10^2 rad/s).

Zhu *et al.* (2012) desenvolveram partículas micrométrica de polibutadieno enxertado no poliestireno (PB-g-PS) por emulsão utilizando o 1,2 - azobisisobutironitrila ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) como iniciador. Posteriormente, foram desenvolvidas blendas de PS/HIPS/PB-g-PS, sendo a proporção do HIPS fixada em 50% em peso, enquanto o PB-g-PS variou em 10; 20; 30 e 40% em peso. Observou-se que à medida que aumentava o teor do compatibilizante PB-g-PS a resistência ao impacto aumentava de forma significativa, superando a do HIPS comercial para qualquer concentração, o que indicou um sinergismo entre os constituintes da blenda. As propriedades de tração praticamente não sofreram alteração. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicou partículas com tamanhos variados, sendo que as partículas maiores iniciavam o mecanismo de tenacificação, enquanto as partículas menores finalizavam. Verificou-se que o microfissuramento era o mecanismo predominante no sistema estudado, favorecendo um retardamento

das trincas que se propagavam e, assim sendo, confirmava os altos valores de resistência ao impacto.

Cai *et al.* (2013) sintetizaram polibutadieno enxertado no poliestireno (PB-g-PS) por emulsão utilizando o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) como iniciador. Posteriormente, desenvolveram blendas de poliestireno (PS) com diferentes proporções de PB-g-PS (30; 40; 50; 60; e 70% em massa). Verificou-se por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) que o persulfato de potássio enxertou o poliestireno nas partículas de polibutadieno (PB). À medida que aumentou o teor de PB-g-PS a resistência ao impacto aumentou de forma expressiva, chegando a valores de 148,1 J/m quando utilizou 60% de PB-g-PS. O módulo elástico, a tensão de escoamento e a tensão máxima foram reduzidos em comparação com a matriz de PS, entretanto, a queda não foi tão elevada destas propriedades, indicando que o grau de enxertia do PB-g-PS foi tão elevado que restringiu a mobilidade da molécula. As imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) evidenciaram partículas de borracha deformadas, mostrando uma forte interação entre os constituintes das blendas. Além disso, observou-se que o mecanismo de tenacificação predominante no sistema foi crazing, ocorrendo no plano equatorial das partículas de borrachas e, conseqüentemente, favorecendo os altos resultados de resistência ao impacto.

Em geral, borrachas termoplásticas são adicionadas ao poliestireno com o objetivo de tenacificá-lo. Entretanto, este efeito também pode ser esperado quando se utiliza borracha reciclada e, sendo assim, tem-se a possibilidade de impulsionar novos avanços na produção de materiais com propriedades melhoradas e que contribuam para um ciclo ambientalmente sustentável.

2.6 Reaproveitamento da Borracha

Nas últimas décadas, o avanço tecnológico, apesar de ter aumentado inúmeros benefícios, contribuiu negativamente para um expressivo aumento do volume gerado de resíduos sólidos urbanos e industriais, os quais, muitas vezes, têm um destino final inadequado ou não aceitável do ponto de vista econômico e ambiental (Lima *et al.*, 2015; Merrington, 2017; Santos *et al.*, 2015). Neste contexto,

um dos resíduos industriais mais agressivos ao meio ambiente é a borracha vulcanizada.

O reaproveitamento dos resíduos de borracha pós-consumo e pós-industriais representa um grande desafio, principalmente das indústrias de pneus e calçados, uma vez que na grande maioria são vulcanizadas. Um dos grandes entraves na reciclagem das borrachas vulcanizadas reside no fato que estes materiais apresentam em sua estrutura ligações cruzadas, impedindo sua fusão e reprocessamento (Garcial *et al.*, 2015).

Sousa *et al.* (2015) reportaram em seus estudos que os resíduos de borracha vulcanizada não se decompõem facilmente devido à sua estrutura reticulada, presença de estabilizantes e outros aditivos, sendo que o tempo necessário para que se degradem naturalmente é indeterminado. As borrachas vulcanizadas não podem ser reprocessadas como materiais termoplásticos por serem infusíveis e insolúveis em solventes orgânicos devido à presença da rede química tridimensional. Atualmente, a reciclagem das borrachas vulcanizadas é ainda mais difícil devido à adição de novos componentes na mistura e aditivos com a finalidade de aumentar seu desempenho e vida útil, além de que a real formulação é desconhecida por ser sigilosa.

O reaproveitamento da borracha pode ser um processo difícil, todavia, há muitas razões para que se incentive a recuperação da mesma (Fukumori *et al.*, 2002; Mandal *et al.*, 2014; Movahed *et al.*, 2016; Montagna *et al.*, 2013).

- A borracha reaproveitada pode custar metade do valor da borracha natural ou sintética;
- A borracha recuperada tem algumas propriedades que são melhores do que aquelas da borracha natural virgem;
- A recuperação da borracha exige menos energia total durante o processo de produção quando comparado ao material virgem.
- É uma excelente maneira de reduzir produtos de borracha indesejados no meio ambiente;
- Reduz o consumo de produtos não renováveis do petróleo, que são usados para produzir borrachas, permitindo também, um decréscimo na liberação de gases nocivos.

Existem algumas rotas de uso dos resíduos de borrachas, como por exemplo, em misturas com termoplásticos. Nestes casos, os resíduos de borracha dispersam-se na matriz termoplástica durante o processamento, atuando como cargas elastomérica (Mangaraj, 2005). O pó do resíduo de borracha tem sido reconhecido como um material de valor e com boas propriedades, podendo ser reutilizado no processamento de novos materiais (Sobhy *et al.*, 1997; Scuracchio *et al.*, 2004). Portanto, diversas pesquisas têm sido conduzidas no preparo e desenvolvimento de blendas utilizando como fase dispersa um resíduo de borracha vulcanizada, principalmente, em matriz de polipropileno e polietileno (Grigoryeva *et al.*, 2006; Awang *et al.*, 2007; Montagna e Santana, 2012; Sousa *et al.* 2016; Mali *et al.*, 2017). Estudos utilizando rejeitos de borracha vulcanizada de SBR no desenvolvimento de blendas tendo como matriz polimérica o poliestireno (PS) também foram exploradas, porém, será abordado posteriormente.

Os rejeitos elastoméricos na forma de pó também podem ser utilizados como cargas em novas formulações de borracha, neste caso, tem-se que ter um rígido controle da quantidade de borracha reciclada adicionada, uma vez que pode comprometer a qualidade do produto final ao ultrapassar o valor máximo permitido. Neste sentido, pesquisas foram realizadas objetivando avaliar a compatibilidade da borracha vulcanizada de SBR com outros elastômeros.

Zanchet *et al.* (2007) investigaram a viabilidade da utilização de pó de resíduos elastoméricos de SBR-r na incorporação em formulações de borrachas de SBR. Foram avaliadas as propriedades mecânicas, reológica por reômetro de disco oscilatório e a morfologia dos materiais desenvolvidos. A incorporação do resíduo permitiu a obtenção de produtos que vulcanizam em menores tempos quando comparados a composições sem resíduo, ou seja, a presença do resíduo promoveu uma aceleração na formação de ligações cruzadas. O torque mínimo aumentou com o teor de resíduo (SBR-r) em comparação com o SBR puro, já o tempo de segurança de processo, apresentou um decréscimo com o aumento da incorporação de resíduo, quando os valores são comparados à composição de SBR. Os melhores resultados de resistência à tração na ruptura, em relação à quantidade limite de resíduo incorporado, foi a formulação SBR/SBR-r (100/37)% em phr. A micrografia do microscópio eletrônico de varredura (MEV) indicou uma boa homogeneidade na distribuição do resíduo na matriz elastomérica.

Massarotto *et al.* (2010) estudaram a influência do resíduo de estireno-butadieno (SBR-r) no desenvolvimento de misturas vulcanizadas contendo SBR virgem. O teor incorporado de SBR-r variou de 0 a 30 phr. As misturas foram preparadas com e sem a adição de 10 phr de óleo aromático. Os resultados mostraram que o aumento do teor de SBR-r na matriz de SBR promoveu uma maior reticulação do material. O óleo tornou as misturas mais flexíveis e com menor densidade de ligações cruzadas. A incorporação de 20 phr de SBR-r implicou em aumento nas propriedades mecânicas para as misturas, sendo este o limite máximo a ser adicionado sem perdas significativas de propriedades.

Carli *et al.* (2011) desenvolveram misturas de resíduos de borracha (SBR-r) oriundos da indústria com borracha virgem de SBR. Foram adicionados diferentes proporções de rejeitos vulcanizados à base de SBR-r, variando de 10 a 80 pcr. A formação de reticulação e a cinética da reação de cura foram avaliadas através de reometria de disco oscilatória, calorimetria de varredura diferencial e densidade de reticulação. Verificou-se que o tempo de cura diminuiu com o aumento do conteúdo de SBR-r. O torque mínimo indicou apenas uma pequena variação na viscosidade com a incorporação de SBR-r. Os valores de densidade de reticulação apresentaram uma ligeira diminuição com o aumento do teor de SBR-r. O estudo cinético indicou menores valores de entalpia para as misturas de SBR-r em comparação com a amostra de controle. Os parâmetros cinéticos, como energia de ativação e ordem de reação, indicaram uma mudança no mecanismo de reação, relacionada à maior complexidade dos sistemas.

Formela e Haponiuk (2014) analisaram o potencial como carga de enchimento da borracha de pneu (SBR) na formulação de borracha butilo. A variação do conteúdo de SBR, no intervalo de 10-90 pcr, foi estudada quanto ao processo de vulcanização. Verificou-se que ao adicionar 30 pcr de SBR como material de enchimento nas borrachas vulcanizadas butílica, revelaram uma maior resistência à tração e alongamento à ruptura. A análise morfológica da amostra contendo 30 pcr de SBR revelou fortes interações entre a matriz de borracha de butilo e o SBR. Os autores observaram que o SBR pode ser utilizado com sucesso como material de enchimento à base de borracha de butilo, reduzindo custo de produção.

O não reaproveitamento dos rejeitos elastoméricos vulcanizados por parte das industriais, torna-se desvantajoso do ponto de vista econômico, uma vez que

pode-se reutilizar esses materiais no desenvolvimento de novas formulações como relatado anteriormente. Além disso, quando esses materiais são depositados em aterros sanitários ou nos ecossistemas naturais, aumenta o problema urbano e ambiental, em razão desses materiais aumentarem de forma acentuada a quantidade acumulada, devido à sua baixa taxa de degradação natural. Geralmente, nas composições desses resíduos colocam-se aditivos estabilizantes (Garcia *et al.*, 2015b). Por isso, também, torna-se interessante do ponto de vista tecnológico avaliar o potencial deste resíduo frente à radiação ultravioleta (UV) ao tenacificar o poliestireno (PS), uma vez que provavelmente pode resultar em um material com alta resistência ao impacto mesmo quando submetido envelhecimento foto-oxidativo.

2.7 Fotodegradação de Polímeros

Uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros é a radiação ultravioleta (UV) que corresponde a cerca de 5% da radiação solar. Parte da radiação é filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, de modo que o comprimento de onda mínima da radiação UV que atinge a superfície terrestre é 290 nm. A absorção desta radiação por grupos específicos do polímero causa um aumento na excitação eletrônica, podendo resultar em cisão molecular e, conseqüentemente, perda de propriedades. Portanto, pela crescente utilização dos materiais poliméricos em aplicações externas, o conhecimento da fotodegradação torna-se importante (Rabello, 2000b).

A radiação ultravioleta é um dos fatores mais efetivos para a degradação de materiais orgânicos através da foto-oxidação, ou seja, o efeito combinado da luz em presença de oxigênio. Essa degradação pode tornar os materiais quebradiços com perda de resistência e mudança de cor, influenciando o tempo de vida dos materiais poliméricos (Sanchez *et al.*, 1999).

Rabello e White (1997) reportaram que sob ação da radiação ultravioleta, os materiais poliméricos sofrem uma série de reações químicas oxidativas que podem causar falhas prematuras em serviço. Entre as razões para o baixo desempenho de polímeros degradados estão à cisão molecular, além da formação de trincas superficiais. O mecanismo de fotodegradação envolve basicamente a absorção de

radiação ultravioleta e, subsequente, reações oxidativas em processos autocatalíticos, provocando redução no peso molecular e alteração na estrutura química. A durabilidade de materiais poliméricos depende não apenas da quantidade de degradação, mas também de aspectos como a espessura da camada degradada e a deterioração superficial.

O estudo dos mecanismos de fotodegradação da maioria dos polímeros *commodities* é consagrado na literatura de polímeros. Porém, o comportamento das blendas poliméricas frente à radiação UV ainda é um campo escasso e, conseqüentemente, necessita ser explorado (Rabek e Ranby, 1974; Torikai *et al.*, 1988; Torikai *et al.*, 1990; Rabello e White, 1997; Fachine *et al.*, 2002; Fernandes *et al.*, 2011; Fernandes *et al.*, 2010).

Quase todos os polímeros sintéticos necessitam de estabilização contra os efeitos ambientais adversos (calor, luz ou oxigênio). Portanto, é necessário encontrar meios para reduzir ou prevenir os danos ambientais. Neste contexto, as investigações sobre a estabilidade foto-oxidativas de blendas estão sendo incentivadas, com o intuito de desenvolver novos materiais poliméricos com resistência à radiação ultravioleta, evitando principalmente perdas de propriedades mecânicas (De Paoli, 2009).

O estudo da fotodegradação de blendas poliméricas é uma área de grandes dificuldades em decorrência de tratar-se de uma mistura de dois componentes distintos, com possibilidade de interações específicas. Geralmente, quando se desenvolve uma blenda com uma matriz, fase dispersa e compatibilizante com grupos químicos similares, aumenta-se a complexidade do entendimento fotodegradativo da blenda. As fortes interações entre os constituintes da blenda podem aumentar o nível de transferência de energia e, portanto, um constituinte da blenda pode atuar como degradante ou estabilizante. Além disso, a miscibilidade, a interação e a proporção dos constituintes das fases presentes afetam de forma significativa a fotodegradação (Fernandes, 2009).

Waldman e De Paoli (2008) estudaram a fotodegradação de blendas de PP/PS compatibilizada com SBS. Os resultados evidenciaram que o poliestireno apresentou uma formação de carbonila mais rápida do que o polipropileno, enquanto as blendas exibiram uma cinética mais acelerada na degradação do que os componentes isolados. Constatou-se que o poliestireno sensibiliza a fotodegradação

do PP, uma vez que o PS transfere energia dos estados excitados localizados para estados excitados localizados no PP. A partir destes estados excitados, localizados no PP, propagam-se as reações de foto-oxidação. Nas blendas preparadas com o agente compatibilizante (SBS) este efeito é mais acentuado, uma vez que há maior interação entre as fases. Por outro lado, Fernandes *et al.* (2011) investigaram a influência da fotodegradação da blenda HIPS/PP compatibilizada com SBS. Verificou-se que após 3 semanas de exposição a UV, todos os materiais apresentaram propriedades mecânicas na mesma ordem de grandeza. No entanto, para períodos de exposição superiores a 3 semanas, uma concentração crescente de HIPS resultou em uma melhor fotoestabilidade do PP, sendo que esta blenda tornou-se menos sensível a radiação UV quando compatibilizada com SBS.

Diante do exposto, torna-se de suma importância aprofundar os estudos em blendas poliméricas com matriz de poliestireno reforçado com resíduo de borracha branca da indústria de calçado. Como não há um número significativo de pesquisas que elucidem o comportamento das propriedades destas misturas quando expostas a ensaios fotodegradativos, uma lacuna do real potencial tecnológico desses rejeitos na presença de radiação ultravioleta é encontrada. Geralmente, essas borrachas vulcanizadas possuem em sua constituição cargas inorgânicas, onde as mesmas podem dificultar a penetração da radiação UV na amostra, ou seja, podem atuar como bloqueador UV. Além disso, frequentemente são adicionadas nestas borrachas vulcanizadas estabilizantes e antioxidantes.

2.8 Fotodegradação do Poliestireno e do HIPS

O poliestireno (PS) é um dos materiais mais importantes da indústria de plástico moderno, tem sido utilizado em todo o mundo, devido às suas excelentes propriedades físicas e baixo custo. Em decorrência da sua importância, estudos foram realizados com este polímero para desvendar o processo de fotodegradação (Gardette *et al.*, 1995; Mailhot e Gardette, 1992). Na cadeia principal do poliestireno (PS), verifica-se a presença de anéis aromáticos em carbonos alternados ao longo da cadeia, o que faz com que a ligação C-H vizinha ao anel aromático, o local mais propenso ao rompimento, gerando macrorradicais terciários. Quando ocorre a

absorção de energia luminosa, o processo de abstração do átomo de hidrogênio é induzido (Figura 14a). O macroradical formado após abstração do hidrogênio e em um ambiente contendo oxigênio (O_2) impulsiona uma nova reação, gerando um radical peróxi (Figura 14b). O radical peróxi abstrai um átomo de hidrogênio da cadeia macromolecular formando um novo grupo hidroperóxi (Figura 14c). A decomposição desse grupo por fotólise leva formação de um macroradical alcóxi (Figura 14d). O macroradical alcóxi pode ocasionar cisão da cadeia tanto da ligação do grupo lateral fenila, como as ligações da cadeia principal gerando o grupo carbonila (Figura 14e). Esses mecanismos de fotodegradação do poliestireno foram relatados na literatura (Geuskens e David, 1979a; Yousif *et al.*, 2012).

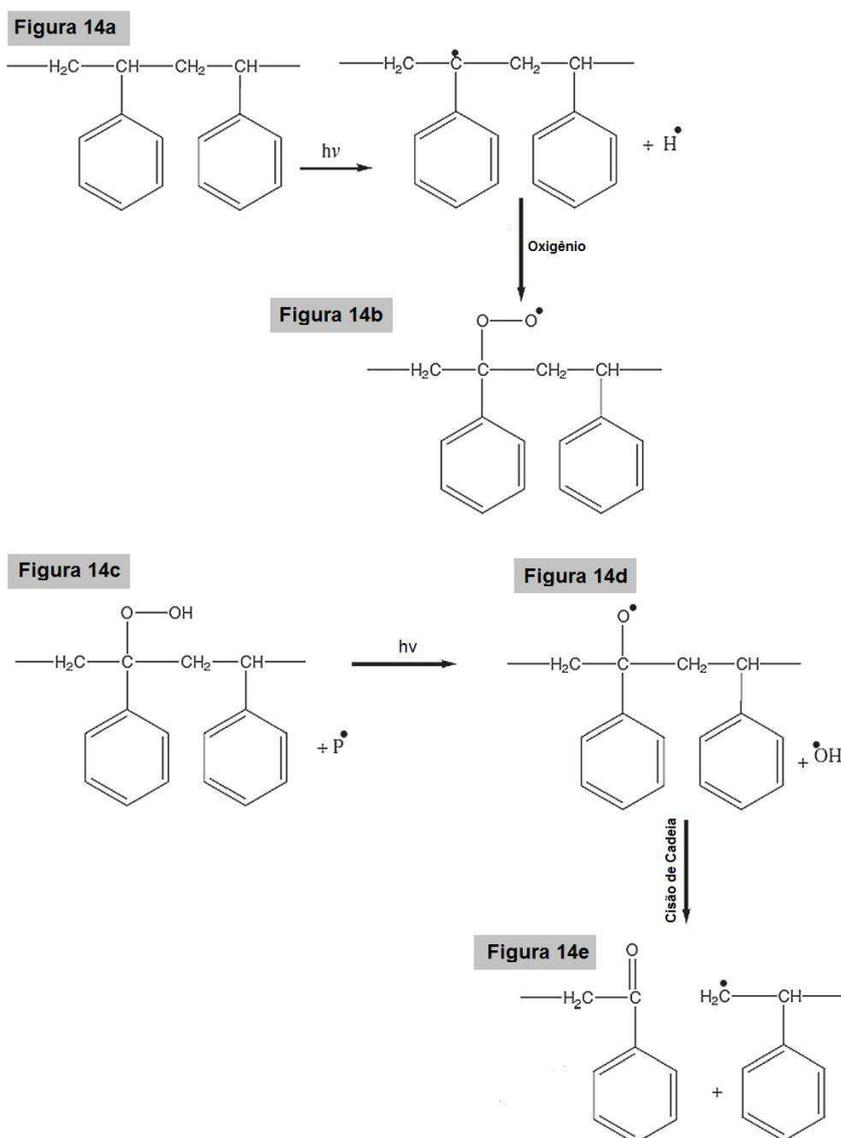


Figura 14 - Mecanismo Geral de fotodegradação do poliestireno (Yousif e Haddad, 2013).

Quando o poliestireno é submetido à irradiação UV na presença de ar, sofre um rápido amarelamento e uma fragilização gradual na peça, o que reduz a vida útil da mesma (Borrelly, 2002; Rabie *et al.*, 2008). Por apresentar baixa resistência ao impacto e, conseqüentemente, aumentar ainda mais a fragilidade do PS em decorrência de envelhecimento fotodegradativo, o poliestireno de alto impacto (HIPS) tem sido amplamente utilizado em aplicações práticas. Neste sentido, o HIPS tem sido alvo de inúmeras pesquisas na área de fotodegradação, tanto pelas indústrias como pela comunidade científica visando o entendimento do mecanismo de fotodegradação (Ghaffar *et al.*, 1975; Ghaffar *et al.*, 1976; Ghaffar *et al.*, 1977a; Ghaffar *et al.*, 1977a). A presença de polibutadieno (PB) dispersa na matriz de PS favoreceu o aumento na resistência ao impacto, todavia as ligações duplas C=C é a região mais propensa para o ataque foto-oxidativo, podendo provocar a degradação ou a reticulação, implicando na redução da resistência ao impacto (Escócio *et al.*, 2004; Libio *et al.*, 2012; Ribeiro *et al.*, 2012).

A ligação carbono-hidrogênio (C-H) associada à dupla ligação de carbono (C=C) apresenta baixa energia de ligação, o que favorece a quebra da ligação metilênica e formação de um radical alila (Figura 15). O radical alila pode reagir em presença de um ambiente contendo oxigênio, favorecendo a formação do grupo peróxido (De Paoli, 2009; Pérez *et al.*, 2010). Portanto, o polibutadieno atua como um iniciador de fotodegração no HIPS, sendo que a peróxila formada pode reagir com outra cadeia, induzindo o desenvolvimento de hidroperóxidos que funcionam como fotosensibilizadores para reações posteriores. Com o processo da auto-oxidação durante a reação, poderá ocorrer cisão das cadeias com o desaparecimento das duplas ligações e a formação de reticulação, com prováveis produtos como carbonilas e hidroxilas (De Paoli, 1983; Piton e Rivaton, 1996; Prasad e Singh, 1998; Saron e Felisberti, 2004).

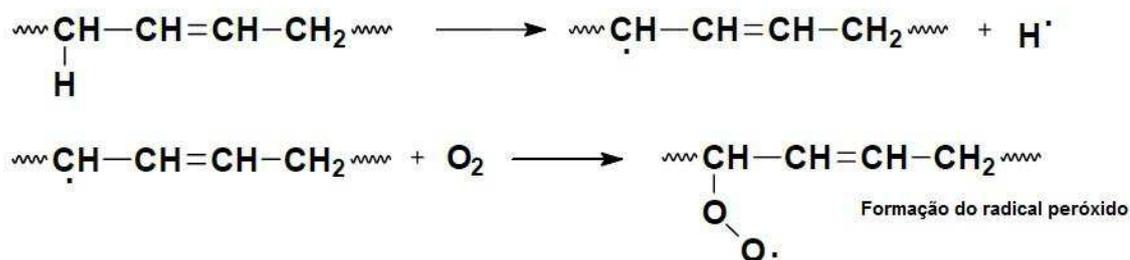


Figura 15 - Formação de radicais no polibutadieno em presença de oxigênio (De Paoli, 2009).

Apesar da vasta quantidade de trabalhos sobre fotodegradação dos polímeros tradicionais (PS e HIPS) e do crescente interesse das pesquisas relacionadas às blendas, ainda se têm a necessidade de aprofundamento quando obtém-se o PS tenacificado e processado por mistura mecânica. Haja vista também, que não se observa de maneira frequente, o estudo da fotodegradação do poliestireno com borracha reciclada.

2.9 O Estado da Arte

As borrachas sintéticas das indústrias de calçados e pneus apresentam ligações cruzadas e muitos aditivos, o que dificulta a reciclagem desses materiais, bem como aumenta a resistência à degradação natural (Adhikari *et al.*, 2000; Fang *et al.*, 2001; Myhre *et al.*, 2012). Nos últimos anos, as leis ambientais tornaram-se mais rígidas e, conseqüentemente, a prática do reaproveitamento nas indústrias de calçados e pneus tem sido incentivada em um esforço para aumentar a conscientização sobre as questões ambientais, devido a grande quantidade de rejeitos elastoméricos gerados durante a etapa de fabricação. Para contornar esse problema, algumas pesquisas foram realizadas com o intuito de avaliar a viabilidade tecnológica do reaproveitamento dos rejeitos de borracha das indústrias de calçados e pneus em misturas com matriz polimérica de poliestireno (PS).

Pittolo e Burford (1985) utilizaram resíduos de pneus (SBR) como carga elastomérica para tenacificar o poliestireno (PS), sendo avaliado a granulometria e o aumento do teor de resíduo de SBR. As misturas foram processadas em um reômetro de torque e, posteriormente, moldadas por compressão. Verificou-se que a

resistência ao impacto das misturas desenvolvidas aumentava com o aumento da concentração de SBR e a diminuição do tamanho das partículas. O mecanismo de microfissuração predomina no sistema desenvolvido, permitindo uma distribuição das tensões. Entretanto, observou-se uma redução nas propriedades de tração com o aumento do teor de SBR, indicando que as misturas são mais flexíveis.

Araújo *et al.* (1997) investigaram o efeito da concentração e granulometria de resíduos de borracha das indústrias de calçados e pneus, visando a tenacificação do poliestireno (PS). As blendas foram processadas em uma extrusora dupla-rosca acoplada ao reômetro de torque e, posteriormente, os monofilamentos extrudados foram moldados por compressão e por injeção. Verificou-se que a resistência à tração e o módulo de elasticidade das blendas diminuíram com o aumento do teor de resíduo de borracha, independentemente da sua procedência (pneu ou calçado), sendo que resistências levemente maiores foram obtidas para blendas tenacificadas com resíduo de pneus. Por outro lado, a resistência ao impacto aumenta com o teor de resíduo, sendo mais pronunciado o aumento para as blendas com resíduos de calçados. O efeito da granulometria evidenciou que na faixa de tamanho investigada (1200 μ m - 180 μ m), pouca ou nenhuma alteração nas propriedades mecânicas das blendas foram observadas, o que foi atribuído ao fato das granulometrias utilizadas serem muito grosseiras. Já o efeito da moldagem dos corpos de prova pelo processo de injeção gerou produtos com melhores propriedades mecânicas, o que foi atribuído à melhor compactação das amostras. A análise morfológica mostrou uma relativa falta de adesão na interface das partículas com a matriz de PS. Os resultados evidenciam que blendas de poliestireno com resíduos de borracha obtidos por mistura mecânica podem ser adequadas para aplicações onde se necessite de PS com média resistência ao impacto.

Wang *et al.* (2012) avaliaram o comportamento da blenda à base de poliestireno de alto impacto (HIPS)/copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA)/resíduos de borracha de pneus (GRT) e, posteriormente, compatibilizada com o estireno-butadieno-estireno (SBS). As blendas foram processadas em um misturador interno e, subsequentemente, moldadas por compressão. Observou-se que ao adicionar o compatibilizante SBS, o mesmo melhorou o desempenho da blenda HIPS/EVA/GRT quando comparada a blenda não compatibilizada, indicando que o SBS atuou fortalecendo a interface das fases constituintes do sistema. Quando

utilizou-se 12 pcr de SBS na blenda HIPS/EVA/GRT, ocorreu a maximização das propriedades mecânicas, observando ganhos de 145 e 1280% na resistência à tração e alongamento na ruptura, respectivamente, em relação as mesmas propriedades da blenda HIPS/EVA/GRT sem compatibilizante. A análise da morfologia por microscópio eletrônico de varredura (MEV) evidenciou uma forte interação da interface da mistura HIPS / EVA / GRT compatibilizada com SBS, o que contribuiu de forma significativa para elevar as propriedades mecânicas. Verificou-se também que ao aumentar o teor do compatibilizante SBS na mistura HIPS / EVA / GRT, o módulo de armazenamento tende a uma diminuição.

Zhang *et al.* (2013) desenvolveram blendas de poliestireno com resíduos de borracha preta da indústria de pneus (PS/WRP) com diferentes proporções em peso, sendo utilizado como compatibilizante o poliestireno enxertado com estireno-butadieno (PS-g-SBR). Os resultados evidenciaram que a blenda PS/WRP na proporção 80/20% em massa apresentou alta resistência ao impacto, e esta foi mais elevada quando adicionou o compatibilizante SBR-g-PS. Porém, a mesma blenda reduziu as propriedades para altos teores do compatibilizante SBR-g-PS. A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicou que, em comparação com a blenda de PS/WRP, a temperatura de transição vítrea (T_g) do PS na mistura ternária PS/WRP/SBR-g-PS, foi deslocada para valores mais baixos de temperatura. Além disso, a T_g da fase WRP de ambas as misturas PS/WRP e PS/WRP/SBR-g-PS não foi detectada. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram uma melhor adesão interfacial para as misturas compatibilizadas com PS-g-SBR.

Rosas e Juan (2013) estudaram as propriedades mecânicas, térmica e a morfologia de blendas de poliestireno com resíduos de borracha provenientes de pneus. As blendas foram preparadas por fusão em uma máquina Brabender e, subsequentemente, moldadas por compressão. A análise morfológica mostrou que quanto menor o tamanho da partícula de borracha reciclada, melhor é a aderência com a matriz de PS, enquanto partículas maiores aumenta o número de fissuras. Ao utilizar altas concentrações da borracha reciclada, maior é a tendência de formar aglomerados. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicou que a incorporação de GTR na matriz de PS não modifica significativamente a propriedade térmica das mistura, uma vez que temperatura de transição vítrea (T_g) do PS puro

praticamente permaneceu constante. Os testes mecânicos mostraram que ao aumentar o teor de GTR na matriz de PS até concentrações de 10%, algumas propriedades mecânicas tais como o módulo de Young aumenta ligeiramente em comparação com o PS, enquanto que a resistência à tração permanece dentro de valores aceitáveis, embora inferior à do PS puros. No entanto, quando a concentração aumenta para valores mais elevados, estas propriedades começam a diminuir gradualmente. Observou-se que o decréscimo das propriedades é ligeiramente afetada pelo tamanho das partículas, sendo as menores do que 200 µm apresentaram os melhores desempenhos nas propriedades mecânicas. Em contraste, o alongamento na ruptura e tenacidade diminuiu sempre com o aumento do conteúdo de GTR.

Macsiniuc *et al.* (2014) investigaram as propriedades mecânicas e morfológicas de blendas de poliestireno (PS) com resíduos de borracha preta da indústria de pneus. As blendas foram processadas em um reômetro de torque e, posteriormente, moldadas por compressão. As propriedades mecânicas (dureza, tração e resistência ao impacto) destas blendas e as suas superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram analisadas. Verificou-se que as blendas binárias PS/SBR apresentaram uma distribuição de partículas de borracha relativamente homogênea na matriz de PS e, conseqüentemente, a resistência ao impacto melhorou com a adição do pó de SBR. Visualizou-se muitas partículas sacadas durante o teste de impacto, sugerindo uma baixa adesão interfacial, o que foi atribuído à natureza reticulada do SBR reciclado. Por outro lado, observou-se uma diminuição das propriedades de tração e dureza. A adição do compatibilizante SEBS mostrou-se eficaz, uma vez que melhoraram as propriedades em relação à blenda binária, o que foi atribuído à provável formação de interações entre o PS/SEBS em vez de interações SBR/SEBS. Foi observado que o melhor desempenho das blendas ocorreu quando o pó de SBR foi tratado com uma solução tetrahidrofurano (THF) durante 1 hora. Já a modificação da sequência de mistura afetou os resultados das propriedades, sendo a melhor combinação para SBR/PS/tetrahidrofurano inicialmente, seguido de 4% de SEBS.

Silva *et al.* (2014) estudaram as propriedades mecânicas de blendas de poliestireno (PS) com resíduo de borracha preta da indústria de calçados (SBRr), utilizando dois tipos diferentes de poliestireno, bem como um agente compatibilizante

de estireno-butadieno-estireno (SBS). As blendas binárias e ternárias foram preparadas nas proporções: PS/SBRr (70/30, 60/40 e 50/50% em massa) e PS/SBRr/SBS (67,5/27,5/5 57,5/37,5/5; e 47,5/47,5/5% em massa). As blendas inicialmente foram processadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e, posteriormente, os grânulos extrudados moldados por injeção. Os resultados evidenciaram que a resistência à tração tende a diminuir e a resistência ao impacto aumentar conforme o teor de resíduo de borracha aumenta nas blendas binárias. A incorporação de 47,5 % de SBRr com 5% de SBS na blenda PS/SBRr/SBS aumentou a resistência ao impacto em 250% comparando-se ao PS puro. Porém, foi observado que para todas as blendas ternárias uma redução nas propriedades de tração em relação ao PS. No geral, os resultados mostraram que as propriedades mecânicas foram melhores para o PS com maior viscosidade, indicando uma maior interação com o resíduo de borracha e, conseqüentemente, favorecendo uma melhor tenacificação deste polímero.

Zhao *et al.* (2015) avaliaram a influência do compatibilizante estireno-butadieno-estireno (SBS) e do óleo aromático no desempenho de blendas de poliestireno de alto impacto (HIPS) com resíduos de borracha preta de SBR. As blendas foram preparadas por mistura mecânica e, posteriormente, moldadas por compressão. Os resultados evidenciaram que a mistura combinada de SBS com óleo aromático na blenda de HIPS/resíduos de borracha melhorou de forma significativa as propriedades mecânicas. A composição com 9% de SBS combinada com 15% de óleo aromático aperfeiçoou os resultados, sendo observado um aumento de 220% no alongamento final, bem como uma melhoria no módulo de elasticidade. Porém, observou-se uma pequena queda na dureza Shore A com o aumento do teor do óleo aromático nas blendas. A análise morfológica demonstrou que a combinação de SBS com o óleo aromático, induziu uma melhor adesão interfacial, reduzindo a quantidade de vazios e o tamanho das partículas de borracha.

Veilleux e Rodrigues (2016) desenvolveram blendas de poliestireno com resíduos de borracha de estireno-butadieno (SBR) em uma extrusora de rosca dupla e, posteriormente, os grânulos extrudados foram moldados por injeção. O objetivo foi investigar o efeito da concentração e do pré-tratamento do resíduo de borracha em solução de tolueno. Os resultados mostraram que o pré-tratamento melhora a interação entre as fases do poliestireno com o resíduo de borracha e,

consequentemente, obteve-se melhores propriedades mecânicas. Porém, ficou evidenciado que o pré-tratamento é mais eficaz à medida que aumenta a concentração de SBR.

Luna *et al.* (2017) avaliaram a influência dos compatibilizantes SBS e SEBS-MA no desempenho de blendas de poliestireno com resíduos de borracha preta (SBRr) provenientes da indústria de calçados. As blendas inicialmente foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e, posteriormente, os grânulos extrudados foram moldados por injeção. Os resultados evidenciaram que a utilização de qualquer um dos compatibilizantes na mistura PS/SBRr aumentou expressivamente a resistência ao impacto, enquanto que as propriedades de tração e HDT foram inferiores em relação à matriz polimérica. A temperatura de transição dúctil-frágil para todas as blendas se mantém na faixa de 25°C. Em geral, ficou comprovado que o SBS é mais eficaz no processo de compatibilização do sistema PS/SBRr. O ensaio de DMTA mostrou a presença de dois picos de transição distintos, sendo à temperatura de transição vítrea (T_g) do PS e a referente à fase do polibutadieno presente no SBRr, o que é característico de sistemas imiscíveis. As morfologias obtidas por MET das blendas ternária e binária foram bastante diferentes e típicas de misturas imiscíveis.

Observa-se que apesar do interesse no desenvolvimento de blendas contendo resíduos de borracha advindos das indústrias calçadistas e de pneus com poliestireno estar sendo explorada, ainda se têm a necessidade de investigações, uma vez que praticamente só estudaram resíduos de SBR na cor preta. Estudos utilizando rejeitos de borracha branca vulcanizada de SBR no desenvolvimento de blendas tendo como matriz polimérica o poliestireno (PS) são praticamente inexistentes. Diante do exposto, verifica-se que apesar de alguns investigadores já tenham abordado blendas de poliestireno com resíduos de SBR, ainda se faz necessário investigar o potencial destes rejeitos elastoméricos brancos de SBR, uma vez que as formulações das borrachas vulcanizadas variam.

Segundo estudos na literatura, vários fatores podem afetar os resultados das propriedades quando um resíduo de borracha é adicionado em uma matriz polimérica. Como por exemplo: tipo de resíduo (pneu ou calçado); granulometria da borracha; tipo de carga inorgânica; quantidade de borracha adicionada; teor de negro de fumo na borracha; tipo de termoplástico; adesão entre a matriz e a borracha

moída; morfologia formada; modificação da sequência de mistura e o tipo de compatibilizante (Hofmann, 1989; Barlow, 1993; Costa *et al.*, 2010; Tasdemir e Ulug, 2012; Luna *et al.*, 2014). Sendo assim, torna-se conveniente as pesquisas desses resíduos de borracha na tenacificação de polímeros vítreos, principalmente, em decorrência do fato de melhorarem certas propriedades da matriz polimérica. Além disso, pode-se desenvolver um material que seja menos sensível aos efeitos fotodegradativos, favorecendo uma vida útil mais prolongada e retardando perdas drásticas das propriedades mecânicas.

Verificou-se um número considerável de pesquisas sobre blendas de poliestireno com borracha reciclada, no entanto, os estudos se dedicaram a esclarecer, principalmente, as propriedades mecânicas e a morfologia. Os mecanismos de fotodegradação do poliestireno tenacificado têm sido incentivados, objetivando melhores propriedades mecânicas.

Libio *et al.* (2012) realizaram um estudo sobre a tenacificação do poliestireno (PS) com a borracha etileno-propileno-dieno (EPDM) objetivando melhores propriedades foto-oxidativas e um bom balanço de propriedades de impacto e tração, em comparação ao HIPS comercial. Visando melhores propriedades foram utilizados os copolímeros SEBS e SBS como agente de compatibilização da blenda PS/EPDM. As misturas foram processadas em um reômetro de torque e, posteriormente, foram injetadas. Verificou-se que ao aumentar o teor de EPDM na blenda PS/EPDM a resistência ao impacto não aumentou de forma expressiva, enquanto as propriedades de tração reduziram, sendo que o melhor desempenho impacto/tração foi observado ao utilizar 20% de EPDM e, portanto, essa foi a concentração fixada deste elastômero no desenvolvimento das blendas. Os resultados mostraram também que o SBS e o SEBS individualmente não apresentaram efeito tenacificante significativo na matriz de PS à medida que aumenta o teor dos mesmos. Entretanto, ao utilizar 10% de SBS na blenda PS/EPDM constatou-se um aumento de 600% e 90% na resistência ao impacto, comparada à blenda não compatibilizada e ao HIPS comercial, respectivamente. Todas as blendas PS/EPDM, compatibilizadas ou não, apresentaram menor índice de amarelamento quando submetidas à radiação ultravioleta, em comparação ao HIPS comercial. Esse comportamento foi atribuído ao menor teor de insaturações na borracha EPDM frente ao polibutadieno presente no HIPS. Em relação ao compatibilizante, no geral, a adição de SEBS nas blendas

PS/EPDM produz materiais com maior resistência à radiação ultravioleta, por outro lado, o SBS produz materiais com melhor desempenho e balanço entre as propriedades de impacto/tração.

As pesquisas investigaram e esclareceram de forma contundente, a influência da fotodegradação do PS, HIPS e blendas de PS/EPDM compatibilizadas com SEBS e SBS. Entretanto, não se localizou trabalhos sobre fotodegradação do poliestireno com borracha reciclada e, portanto, o presente trabalho pode ser considerado um dos pioneiros na literatura de polímeros. A maioria dos estudos de fotodegradação é de polímeros puros ou blendas formuladas com termoplásticos, porém com uma borracha vulcanizada aumenta o nível de dificuldade, uma vez que apresentam uma composição complexa, podendo acelerar ou retardar o efeito da degradação nas propriedades mecânicas. Nos estudos de Sánchez *et al.* (2001) foi observado que a borracha vulcanizada de estireno-butadieno apresenta uma formulação complexa contendo muitas cargas inorgânicas, o que pode auxiliar para que a radiação UV fique restrita a superfície. Esse tipo de aditivo atua bloqueando a transmissão da radiação para o interior da peça, favorecendo que as perdas nas propriedades mecânicas não sejam tão elevadas.

Quando se trata de uma borracha vulcanizada de coloração branca, provavelmente também é adicionado o dióxido de titânio, uma carga mineral branca. Conforme Kemp e McIntyre (2006), o dióxido de titânio é amplamente utilizado em formulações de polímeros, uma vez que auxilia em melhorar as propriedades e atua como um bloqueador UV, com uma cobertura branca na superfície. Geralmente, esse aditivo é utilizado na forma rutilo, sendo a forma polimórfica mais efetiva na proteção UV.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Como matriz polimérica foi utilizado o poliestireno cristal (PS), comercializado com o código U288, densidade de $1,04 \text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez de 3 g/10 min, fornecido na forma de grânulos e fabricado pela Unigel S.A (Brasil).

Para fins de comparação com as blendas, foi utilizado o poliestireno de alto impacto (HIPS ou PSAI), comercializado com o código Styron 478 e índice de fluidez de 6 g/10 min ($200^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$), fornecido na forma de grânulos e fabricado pela Dow Plásticos.

Foi utilizado como carga ou fase dispersa um resíduo de borracha vulcanizada de estireno-butadieno (denominado de SBRr) na forma de pó de cor branca, proveniente da indústria de calçados São Paulo Alpargatas S.A., sediada na cidade de Campina Grande-PB.

Foram utilizados como agentes compatibilizantes o copolímero tribloco linear estireno-butadieno-estireno (SBS) na forma de grânulos, comercializado com o código D1101B, contendo 31% de estireno e índice de fluidez (IF) menor que 1 g/10 min, fornecido pela Activas S.A (Brasil). O copolímero estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS) na forma de pó, sob o código G1652, contendo 30% de estireno e índice de fluidez (IF) de 5 g/10 min, fornecido pela Kraton.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das Blendas

Antes da preparação das blendas, o resíduo de borracha advindo da indústria foi peneirado em malha 18 mesh (1 mm), sendo utilizado o pó passante nesta malha. Inicialmente, foram preparadas blendas binárias (PS/SBRr) com o objetivo de avaliar o efeito da concentração do resíduo de borracha (SBRr) na resistência ao impacto e, a partir disto, foi selecionada a concentração que otimizou a

tenacificação do poliestireno. A Tabela 4 ilustra as composições que foram utilizadas nas blendas binárias nas proporções em massa (%).

Tabela 4 - Composições das blendas binárias com o aumento do teor do resíduo de borracha de SBRr.

<i>Nomenclatura</i>	<i>PS (% em massa)</i>	<i>SBRr (% em massa)</i>
PS	100	-
PS/SBRr *	80	20
PS/SBRr *	70	30
PS/SBRr *	60	40
PS/SBRr *	50	50

* Todos os componentes foram misturados simultaneamente em uma única etapa de extrusão.

Em consequência da blenda PS/SBRr (50/50% em massa) ter apresentado a maior resistência ao impacto, a mesma foi selecionada para dar continuidade ao trabalho. Posteriormente, foram preparadas blendas ternárias PS/SBRr/SBS e PS/SBRr/SEBS, visando avaliar o efeito de 5; 7,5 e 10% dos compatibilizantes SBS e SEBS na blenda binária que apresentou melhor desempenho mecânico de resistência ao impacto. A Tabela 5 ilustra as composições que foram utilizadas nas blendas ternárias nas proporções em massa (%).

Tabela 5 - Composições das blendas ternárias com o aumento do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente.

<i>Nomenclatura</i> <i>(% em massa)</i>	<i>PS</i>	<i>SBRr</i>	<i>SEBS</i>	<i>SBS</i>
PS/SBRr/SEBS *	47,5	47,5	5	-
PS/SBRr/SEBS *	46,25	46,25	7,5	-
PS/SBRr/SEBS *	45	45	10	-
PS/SBRr/SBS *	47,5	47,5	-	5

PS/SBRr/SBS*	46,25	46,25	-	7,5
PS/SBRr/SBS*	45	45	-	10

* Todos os componentes foram misturados simultaneamente em uma única etapa de extrusão.

O poliestireno puro e as blendas binárias e ternárias foram misturadas a seco e, posteriormente, processadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK (D = 18 mm e L/D = 40), da Coperion Werner-Pfleiderer, com temperatura de 190°C nas zonas 1 e 2, e 200°C nas demais zonas, velocidade de rotação da rosca de 250 rpm e taxa de alimentação controlada de 4 kg/h, com perfil de rosca configurado com elementos de misturas distributivos e dispersivos. Após o processamento dos materiais por extrusão, os mesmos foram granulados e secos em uma estufa sem vácuo por 24h em temperatura de 60°C e, posteriormente, com vácuo na mesma temperatura por 24h. O poliestireno de alto impacto (HIPS) foi processado e seco nas mesmas condições das blendas.

3.2.2 Moldagem das Blendas

As blendas obtidas por extrusão foram moldadas por injeção em uma injetora Arburg, Modelo Allrounder 207C Golden Edition para obtenção de corpos de prova de impacto, tração, flexão e HDT segundo as normas ASTM D256, D638, D790 e D648, respectivamente. A temperatura de moldagem foi de 200°C e temperatura do molde de 20°C. O PS e o HIPS foram submetidos às mesmas condições de processos das blendas.

A Figura 16 ilustra a representação esquemática do processamento dos materiais (poliestireno, HIPS, blendas binárias e ternárias). Após a moldagem por injeção, os corpos de prova foram armazenados em um dessecador até o momento das caracterizações.

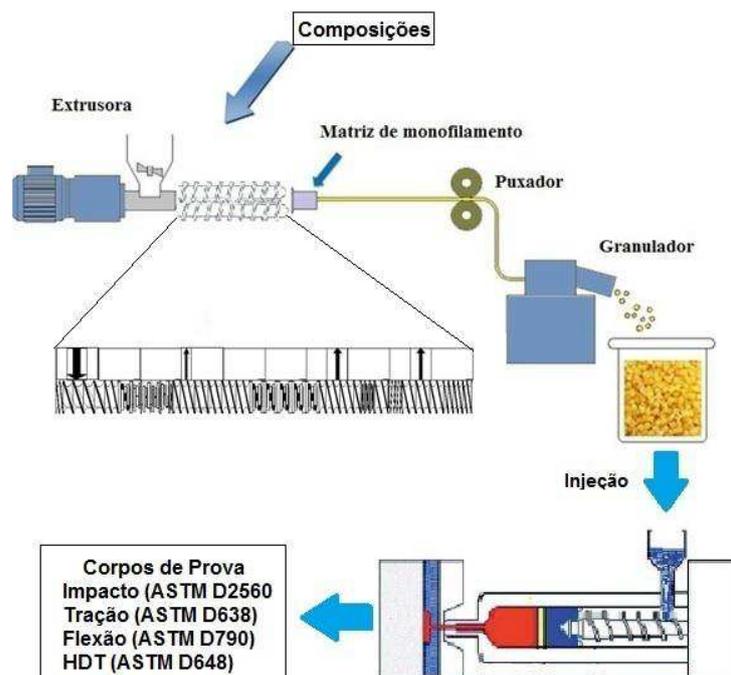


Figura 16 - Representação esquemática do processamento dos materiais, bem como, o perfil da rosca (Adaptado de Fleming *et al.*, 2012; Freitas *et al.*, 2013).

3.2.3 Ensaio de Fotodegradação

O ensaio foi realizado em um equipamento de fotodegradação de polímeros da Comexim (tipo C-UV), operando com lâmpadas fluorescentes de radiação UV-B F40 40W com radiação de pico em 313 nm. As amostras foram expostas a radiação contínua durante: 360 h (15 dias); 720 h (30 dias); 1080 h (45 dias) e 1440 h (60 dias) e, posteriormente, submetidas aos ensaios de tração e resistência ao impacto Izod. As análises dos corpos de prova fotodegradados foram feitas com uma média de 5 amostras.

4 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE SBRr

4.1 Distribuição Granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas do resíduo de SBRr foi realizada conforme a norma ASTM D5644, a partir de uma amostra de 300 g do material

moído, utilizando-se peneirador sob agitação durante 20 min com um conjunto de peneiras sobrepostas com abertura de tela de 18; 20; 25; 35; 40; 60; 80; 120 e 200 mesh.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS

A morfologia do SBRr foi determinada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento VEGAN 3 TESCAN, com uma voltagem de 30 kV e sob alto vácuo. A análise das cargas presentes no SBRr foi determinada por espectro de energia dispersiva (EDS), associado ao MEV. Para isso, o pó de SBRr foi calcinado em um forno elétrico Quimis, modelo Q-318M24, durante 1h até 600°C.

4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um Espectrômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer FTIR/ATR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} .

4.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi realizada no pó de SBRr calcinado em um forno elétrico Quimis, modelo Q-318M24, durante 1h até 600°C. O DRX foi conduzido em um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu, utilizando-se radiação $\text{K}\alpha$ do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 2° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

4.5 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) da borracha reciclada foi obtida em um equipamento da TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC/DTA, empregando cerca de 5 mg de amostra, razão de aquecimento de 10⁰C/min e vazão do gás de 100 mL/min, partindo-se da temperatura de 30 até 1000°C, sob atmosfera de nitrogênio.

4.6 Extração do Teor de Gel

A determinação do teor de gel foi realizada em duplicata com o pó de borracha, introduzindo-se cerca de 1g do material em papel filtro, por 24 horas à pressão atmosférica no interior de um balão volumétrico com tolueno, o qual foi mantido sob ebulição. A análise determinou a porção solúvel (não reticulada) e a insolúvel (reticulada) do SBRr, através da diferença de peso da amostra antes e depois da extração. Após a extração, a secagem do material foi realizada em uma estufa sob vácuo a 60 °C durante 48 horas.

5 CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDA

5.1 Reometria de Torque

As curvas reológicas foram obtidas em um misturador Haake PolyLab QC da Thermo Scientific, com rotores do tipo roller, a 200°C e velocidade de rotação dos rotores de 50 rpm, sob atmosfera de ar.

5.2 Ensaio de Impacto

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado em corpos de prova entalhados segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5,5 J, operando com martelo de 2,75 J, em temperatura ambiente. Os resultados foram analisados com uma média de 10 corpos de prova.

5.3 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em corpos de prova injetados segundo a norma ASTM D638, utilizando uma máquina de ensaios universal da marca EMIC DL 2000, com velocidade de carregamento de 5 mm/min e célula de

carga de 2 kN. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados analisados a partir da média de 10 corpos de prova.

5.4 Ensaio de Flexão

Os testes de flexão foram realizados em uma máquina de ensaio universal da marca EMIC DL 2000, segundo a norma ASTM D790, operando em modo de flexão em três pontos a uma velocidade de 1,6 mm/min, separação entre os apoios de 80 mm e célula de carga de 2 kN. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados analisados com uma média de 10 corpos de prova.

5.5 Ensaio de Dureza Shore D

A determinação da resistência à penetração foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240, em equipamento Shore-Durometer Hardness Type "D", com uma carga de 1 kN controlada por molas calibradas por meio de indutores padronizados para o durômetro. O indentador é pressionado sobre a amostra por 15 segundos em cinco pontos aleatórios da amostra.

5.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida conforme a norma ASTM D648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, com uma tensão de 455 kPa e taxa de aquecimento de 120°C/h (método A). A temperatura foi determinada após a amostra ser defletida 0,25 mm. Os resultados foram analisados com uma média de 3 corpos de prova.

5.7 Temperatura de Amolecimento Vicat

O ensaio de temperatura de amolecimento Vicat foi realizado segundo a norma ASTM D1525, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, empregando-se uma taxa de aquecimento de 120°C/h. A temperatura foi

determinada após a agulha penetrar 1 mm nos corpos de prova. Os resultados foram analisados com uma média de 3 corpos de prova.

5.8 Termogravimetria (TG)

As análises de termogravimetria (TG) foram obtidas em um equipamento da TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC/DTA, empregando cerca de 5 mg de amostra, com razão de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 100 mL/min, partindo-se da temperatura de 30 até 1000°C, sob atmosfera de nitrogênio e cadinho de alumina.

5.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um aparelho DSC Q20 da TA Instruments sob as seguintes condições: aquecimento da temperatura de aproximadamente 0 até 120°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, rampa de 1 min de isoterma. A quantidade de amostra ensaiada foi de 5 mg.

5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, VEGAN 3 TESCAN, a uma voltagem de 30 kV, sob alto vácuo. As superfícies de fratura das amostras foram revestidas com ouro (sputtering – Metalizador Shimadzu – IC 50, utilizando uma corrente de 4 mA por um período de 2 min).

5.11 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A morfologia por microscópio de força atômica (AFM) foi analisada em um equipamento da Shimadzu. O modo de varredura utilizado foi o contato intermitente

ou tapping mode (TMAFM), em ar, com um cantilever cuja ponta oscilou sobre a superfície de amostras extraídas dos corpos de prova de impacto Izod.

5.12 Microscopia Ótica (MO)

As análises de MO foram obtidas em um equipamento Olympus BX 51M com aumento de 100x. Todas as imagens foram registradas no campo escuro, utilizando-se amostras de corpos de prova de tração.

5.13 Análise de Cor

As análises de colorimetria nas amostras antes e após fotodegradação foram obtidas através de um analisador de cor portátil FRU®-10QC160181, com iluminação da luz do dia (D65) e um observador de 10° padronizada SCI (8mm). Os parâmetros extraídos foram à luminosidade (L) e a cor primária b* (+ amarela/azul -). O equipamento está apresentado no Apêndice A.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE SBRr

Nesta etapa do trabalho, será estudado o pó da borracha reciclada através de métodos físico, térmico e químico, visando com isso, avaliar as características do SBRr e, posteriormente, correlacionar com as propriedades das blendas desenvolvidas.

6.1.1 Distribuição Granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas do resíduo de SBRr é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Distribuição do tamanho de partículas do composto de borracha reciclada de SBRr.

Tamanho da Peneira		
Mesh	(mm)	% Retido
18	1	11,04 ± 0,4
20	0,84	13,66 ± 0,3
25	0,71	16,37 ± 0,6
35	0,5	19,15 ± 0,5
40	0,42	9,88 ± 0,3
60	0,25	15,35 ± 0,4
80	0,177	8,94 ± 0,7
120	0,125	3,72 ± 0,6
200	0,074	1,89 ± 0,3
% do pó de borracha reaproveitado (0,84 - 0,074 mm)		88,96%

Verifica-se na Tabela 6 que o resíduo de SBRr possui distribuição granulométrica ampla, com partículas variando de tamanho de 0,84 até 0,074 mm. Constata-se ainda que o tamanho médio das partículas está concentrada na faixa entre 25 a 35 mesh (0,71 a 0,5 mm), correspondendo a 35,52%.

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS

Na Figura 17 (a) observa-se a micrografia obtida por MEV do pó de SBRr, enquanto a Figura 17 (b) apresenta o MEV e o espectro de energia dispersiva (EDS) do pó de SBRr sinterizado durante 1h até 600°C.

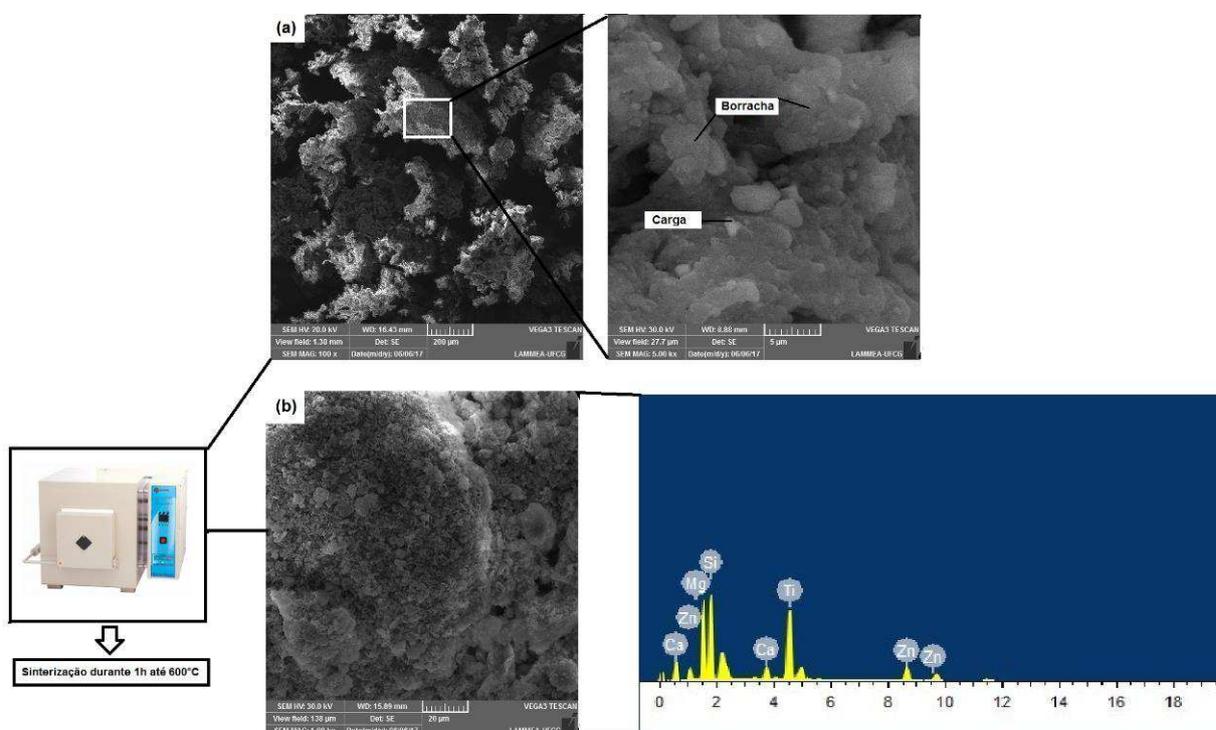


Figura 17 - (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliações de 100 e 5000x do pó da borracha reciclada; (b) MEV e Espectro de energia dispersiva (EDS) do pó sinterizado da borracha reciclada de SBRr.

Pode-se verificar que o pó de SBRr, Figura 17 (a), apresenta uma grande rugosidade superficial com partículas de formato irregular, provavelmente em decorrência da moagem, a qual a borracha reciclada é submetida. Além disso, constata-se a presença de cargas aderidas à fase borracha. Verifica-se no pó sinterizado de SBRr por análise semi-quantitativa de EDS, conforme a Figura 17b, a

presença de cálcio (Ca), silício (Si), magnésio (Mg), zinco (Zn) e titânio (Ti), sendo associado à presença de carbonato de cálcio (CaCO_3), sílica (SiO_2), talco ($\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2). Verifica-se que todas as cargas mapeadas no EDS são brancas, sendo cargas inativas o carbonato de cálcio, o óxido de zinco e o talco, enquanto a sílica é uma carga ativa de reforço. O carbonato de cálcio e o talco, geralmente, são utilizados como cargas de enchimento em compostos de borracha. Por outro lado, o óxido de zinco é um típico ativador de vulcanização. A presença de dióxido de titânio, na forma polimórfica rutilo, provavelmente foi adicionada ao composto de borracha para atuar na proteção contra a radiação ultravioleta. Conforme Smijs e Pavel (2011), o dióxido de titânio (TiO_2) é frequentemente utilizado como bloqueador de radiação UVB.

6.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 ilustra a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier do pó do composto de borracha reciclada (SBRr).

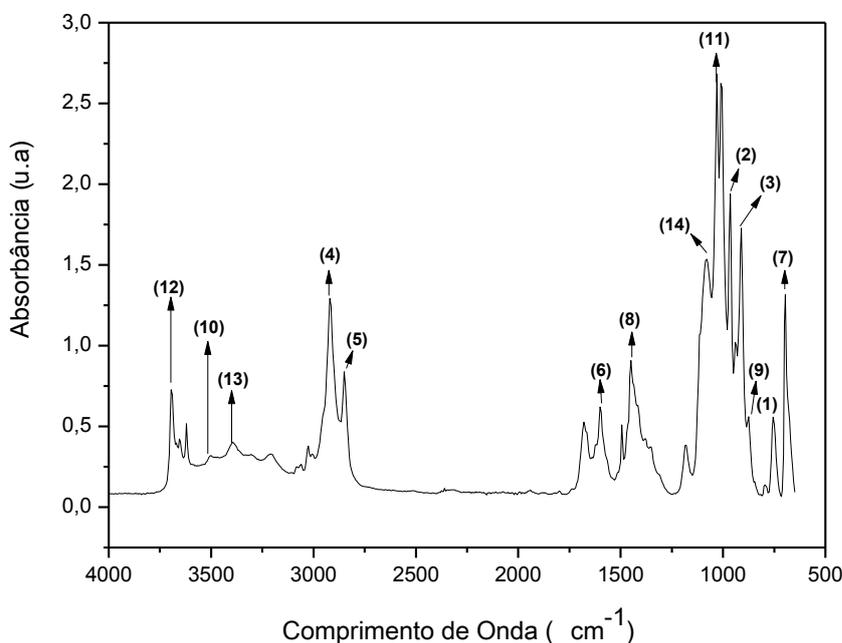


Figura 18 - Espectro de FTIR do pó de borracha reciclada (SBRr).

A análise do espectro da Figura 18 mostra diferentes bandas de absorção características dos grupamentos: (1) 1,4 cis-butadieno ($754,8 \text{ cm}^{-1}$); (2) 1,4 trans-butadieno ($965,1 \text{ cm}^{-1}$); (3) unidades 1,2 butadieno ($909,9 \text{ cm}^{-1}$); (4) e (5)

alongamento dos grupos CH dos anéis aromáticos do estireno ($2919,2$ e $2849,9$ cm^{-1}), respectivamente; (6) vibração dos estiramentos dos grupos CH_2 e CH_3 (1600 cm^{-1}); e em (7) as deformações angulares das bandas $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos (720 cm^{-1}). Essas absorções são típicas da borracha de SBR (Berridi *et al.*, 2006; Mangili *et al.*, 2014; Rocha *et al.*, 2004; Serrano, 2009; Sánchez *et al.*, 2001). Verificam-se também (8) e (9) as principais bandas características do carbonato de cálcio em aproximadamente $1445,4$ e $875,2$ cm^{-1} (alongamento do grupo CO_3^{-2} e deformação fora do plano do CO_3^{-2} , respectivamente); da sílica (10) e (11) em 3450 e $1026,8$ cm^{-1} atribuída ao alongamento do grupo SiO (Baeta *et al.*, 2009); do talco (12) e (13) em $3696,36$ e 3384 cm^{-1} associada ao grupo Mg_3OH (Castillo *et al.*, 2011); em (14) 1080 cm^{-1} associado as vibrações de estiramento do grupo simétrico C-S-C das duas ligações C-S (Gunasekaran *et al.*, 2007). No geral, as bandas apresentadas no espectro de FTIR corroboram com a análise de EDS. A banda que caracteriza o ZnO não foi visualizado, uma vez que a mesma aparece na faixa de 400 a 600 cm^{-1} , sendo que o equipamento utilizado nesta pesquisa varre a partir de 650 cm^{-1} .

6.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 19 ilustra o resultado da análise de DRX do pó calcinado da borracha reciclada (SBRr).

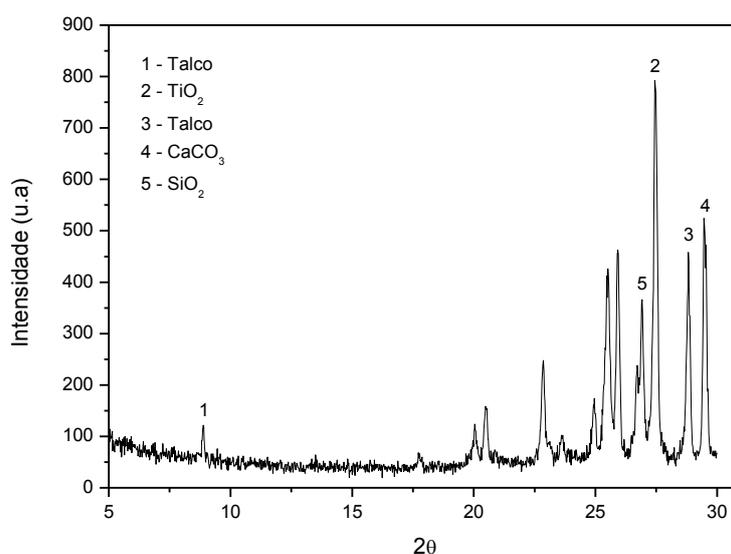


Figura 19 - Difratograma de raios-X do pó calcinado da borracha reciclada de SBRr.

Verifica-se no DRX a presença de talco, dióxido de titânio, carbonato de cálcio e dióxido de silício, correspondendo a cargas minerais típicas que são utilizadas como aditivos em borrachas vulcanizadas e ratificando os resultados de EDS e FTIR. Resultados similares destes picos também foram observados na literatura (Valentim *et al.*, 2014; Vazquez, 2017).

6.1.5 Termogravimetria (TG)

A Figura 20 ilustra a curva termogravimétrica (TG) para o pó do composto de borracha reciclada de SBRr.

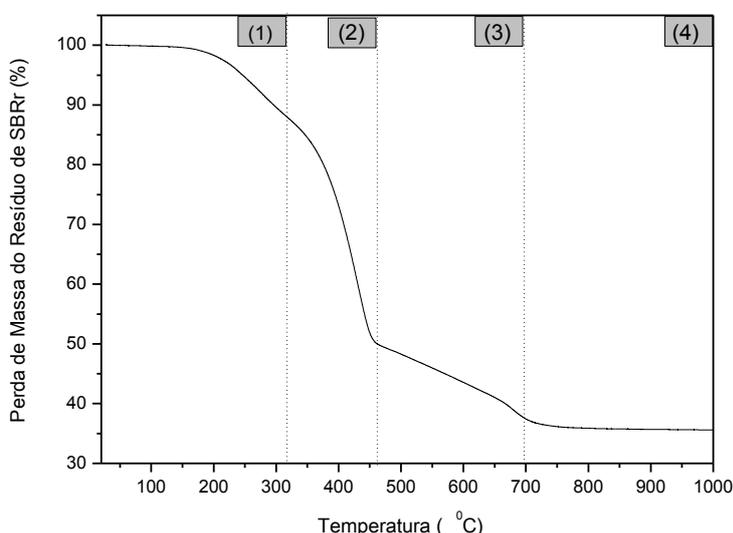


Figura 20 - Curva TG do pó da borracha reciclada sob atmosfera de N₂, a 10°C/min e m = 5 mg.

Observa-se que o composto de borracha reciclada apresenta três etapas de decomposição térmica bem evidente. A primeira perda de massa abaixo de 320 °C refere-se à presença de plastificantes, antidegradantes, aceleradores e, principalmente, óleos extensores (Garcia *et al.*, 2015; Massarotto *et al.*, 2008). A utilização destes óleos favorece o processamento, garantindo um bom acabamento superficial e auxilia o processo de vulcanização (Bhowmick e Stephens, 2001). A segunda perda mássica, no intervalo entre 320 e 470°C é referente à degradação das cadeias do SBR. Já a terceira perda verificada, provavelmente é associada à decomposição do carbonato de cálcio. Observa-se também um teor de material residual de 35,6% ao término do processo em 1000°C, sendo atribuída à presença

das cargas de enchimento e de reforço tipicamente utilizadas em formulações de SBR da indústria de calçados, que foram confirmadas pela análise de EDS, FTIR e DRX.

6.1.6 Extração do Teor de Gel

O procedimento do cálculo do teor de gel foi o mesmo adotado por Massarotto *et al.* (2008), sendo determinado através das equações 1 e 2.

$$\% \text{ de material polimérico} = \frac{\% M_{\text{extraída}}}{100 - \% M_{\text{residual}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde: $M_{\text{extraída}}$ = Massa percentual extraída do ensaio de determinação do gel;

M_{residual} = Massa percentual residual obtida na análise por TG.

Portanto:

$$\text{Teor de Gel} = 100 - \% \text{ de material polimérico} \quad (2)$$

Os resultados obtidos por extração do teor de gel encontram-se apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da extração de gel do composto de borracha reciclada.

Amostras	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Varição (g)	%M_{extraída}
1	1,001	0,9280	0,0730	7,2930
2	1,002	0,9250	0,0770	7,6850
			Média	7,49 ± 0,2
%M_{extraída}	%M_{residual}	% de material polimérico		Teor de Gel (%)
7,49%	35,6%	11,6		88,4

O composto de borracha reciclada (SBRr) possui 88,4 % de material reticulado e 11,6 % de material solúvel, o que é coerente com o comportamento observado na análise por Termogravimetria (TG) para a amostra de SBRr.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENIDAS

Nesta etapa do trabalho, inicialmente, foram preparadas blendas binárias de PS/SBRr, de modo a avaliar o efeito do SBRr na resistência ao impacto da matriz de PS na ausência de compatibilizantes. Posteriormente, foram adicionados às blendas PS/SBRr (50/50%) teores variáveis de dois copolímeros, SBS e SEBS, visando com isso, avaliar a eficácia destes nas propriedades e morfologia. Esses compatibilizantes foram selecionados por apresentarem partes das estruturas similares ao PS e o SBRr.

6.2.1 Ensaio de Impacto das Blendas de PS/SBRr

A Figura 21 apresenta os resultados de resistência ao impacto do PS puro e das blendas binárias PS/SBRr em função do aumento do teor de SBRr.

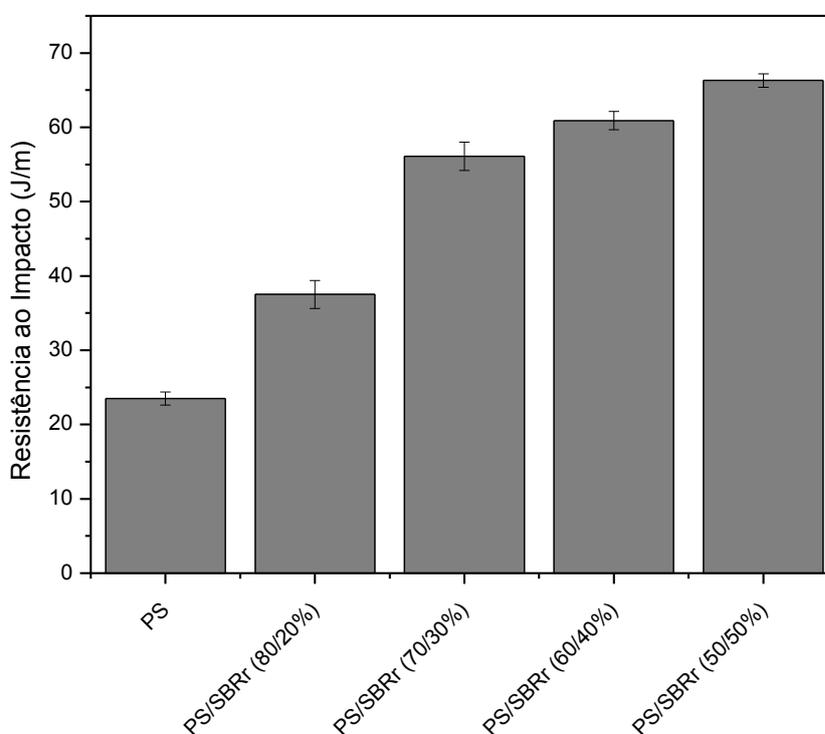


Figura 21 - Resistência ao impacto do poliestireno (PS) e das blendas binárias (PS/SBRr) em função do aumento da concentração da borracha.

É possível verificar que o PS apresenta a mais baixa resistência ao impacto, devido ao seu comportamento frágil, atribuído principalmente à elevada temperatura de transição vítrea ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) que este polímero apresenta. No entanto, ao adicionar um material flexível (resíduo de borracha de SBRr) a uma matriz rígida (PS) provoca um aumento na resistência ao impacto, sendo que estas variações são maiores quanto maior for o teor de borracha adicionada. A composição contendo 50% de SBRr mostra uma elevação expressiva na resistência ao impacto, chegando a um ganho de 188,3% desta propriedade em relação ao PS puro. A ampliação da resistência ao impacto com o aumento do teor de borracha pode ser atribuída à capacidade das partículas de borrachas em acionar os mecanismos de tenacificação, favorecendo uma melhor distribuição de tensões entre a matriz de poliestireno com a fase dispersa de SBRr quando solicitada mecanicamente por impacto (Magalhães e Borggeve, 1995).

Quando se aumenta o teor de borracha em uma matriz frágil como o PS, a mistura pode conferir ao material uma morfologia com maior número de partículas dispersas e, portanto, capaz de retardar a trinca que se propaga (Lourenço e Felisberti, 2006).

A partir dos resultados de resistência ao impacto das blendas binárias (PS/SBRr), utilizou-se o teste t de Student para investigar se os valores de resistência ao impacto das blendas apresentam significância em relação ao poliestireno puro. Os parâmetros utilizados e os resultados do teste t de Student estão representados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados do teste t de Student para as blendas binárias PS/SBRr em função do aumento do teor de borracha.

Diferenças Pareadas	$\mu_{20\%} - \mu_{\text{puro}}$	$\mu_{30\%} - \mu_{\text{puro}}$	$\mu_{40\%} - \mu_{\text{puro}}$	$\mu_{50\%} - \mu_{\text{puro}}$
Graus de Liberdade	18	18	18	18
Nível de Significância (%)	5	5	5	5
Valor do teste (t)	2,73	3,41	3,79	5,48
$t_{\text{crítico}}$	2,1	2,1	2,1	2,1

Na Tabela 8, conforme os resultados apresentados, para um nível de confiança de 95% e a condição $t \geq t_{\text{crítico}}$, infere-se que há diferença significativa entre os valores de resistência ao impacto de todas as blendas em relação ao PS puro, ou seja, é possível afirmar que o valores de resistência ao impacto de qualquer uma das blendas é significativamente maior que o do PS puro. Entretanto, verificou-se que a blenda PS/SBRr contendo 50% de resíduo de SBRr, apresenta uma otimização na tenacificação do poliestireno e, portanto, essa composição foi selecionada para avaliar os efeitos dos agentes de compatibilização nas propriedades dessa mistura.

6.2.2 Reometria de Torque

A Figura 22 ilustra as curvas de torque versus tempo para o PS puro, HIPS, a blenda PS/SBRr (50/50%) e as misturas ternárias em função do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente.

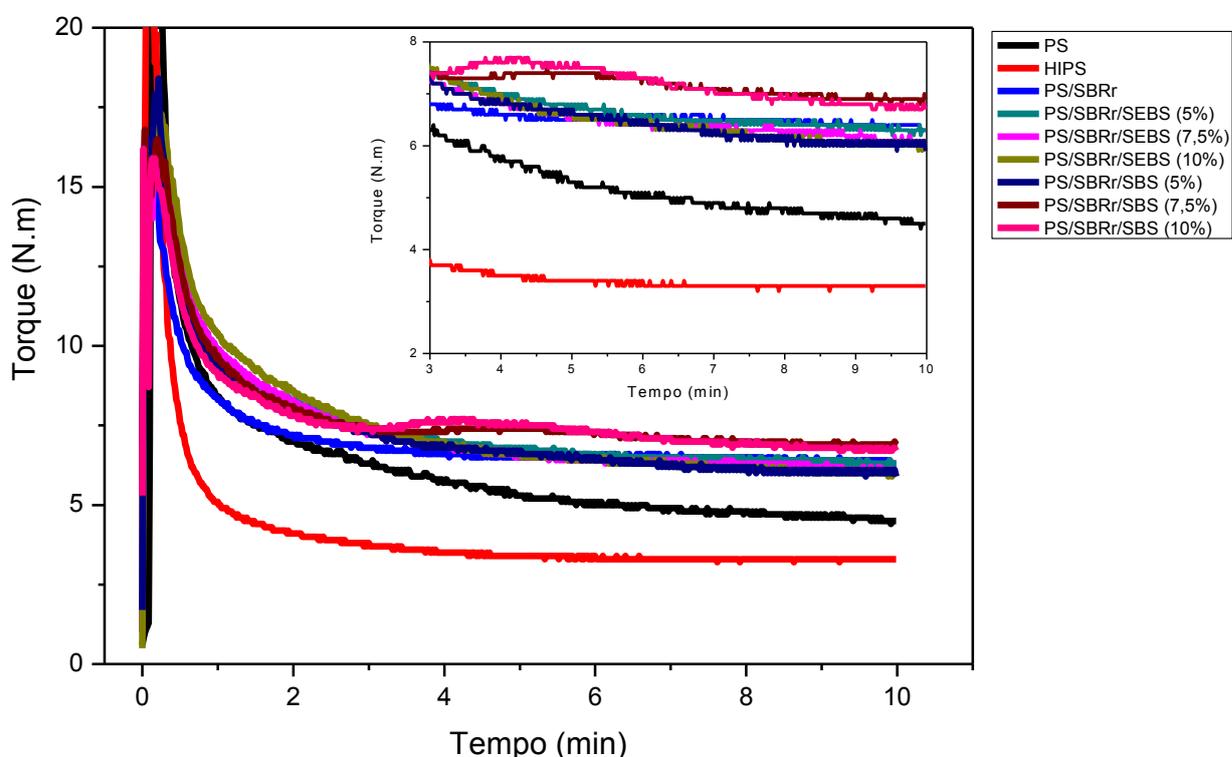


Figura 22 - Curvas de torque versus tempo do PS, HIPS, a blenda binária PS/SBRr e as ternárias contendo 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

Observa-se nos primeiros minutos de mistura o pico de carregamento do material, correspondendo à entrada do material sólido na câmara de mistura, promovendo uma resistência à rotação dos rotores e, conseqüentemente, aumentando o torque de forma significativa. Posteriormente, o torque tende a reduzir em decorrência da transferência de calor ser suficiente para plastificar o poliestireno, HIPS e as misturas. Verifica-se que após 5 min de processo, o torque do PS há uma tendência de queda, provavelmente em decorrência de início de degradação. Por outro lado, o HIPS, a blenda binária e as ternárias tende a ficar praticamente constante, com pequenas oscilações em torno de um valor médio. Este comportamento indica estabilidade da viscosidade para as condições de processo utilizadas, ou seja, velocidade de 50 rpm e temperatura de 200°C. Constata-se que o HIPS apresenta o menor valor de torque, ou seja, uma viscosidade mais baixa quando comparada com o PS e as blendas, indicando menor consumo de energia para seu processamento, o que corrobora com o gráfico do trabalho mecânico.

Com relação à blenda binária PS/SBRr, observa-se que 50% de resíduo de SBRr proporcionou um aumento no torque em relação ao poliestireno puro e o HIPS, significando um aumento na viscosidade e, portanto, tem-se um provável indicativo de que alguma interação esteja ocorrendo entre os grupos químicos similares do PS com o SBRr. Entretanto, nos estudos de *Ciro et al.* (2015), observou-se que ao aumentar o teor de resíduos de borracha de pneus na matriz de polipropileno, ocorria um aumento no torque das blendas e, conseqüentemente, na viscosidade. Os autores atribuíram a elevação na viscosidade ao resíduo elastomérico de pneus, que estando vulcanizado não fundia. Sendo assim, o aumento da viscosidade da blenda binária (PS/SBRr) em relação ao PS, pode também, ser atribuída a presença de 50% de resíduos de borracha (SBRr) vulcanizado em pó, que atua como uma carga, provocando um aumento na viscosidade da blenda. Essa hipótese é confirmada pelo teor de gel, assim como, na análise de FTIR do SBRr, o qual verificou-se a banda características C-S típica de borracha vulcanizada.

Na Figura 22, o comportamento das blendas PS/SBRr/SBS contendo 5; 7,5 e 10 (% em massa) de SBS foram estudadas. Observa-se uma elevação no torque para as blendas compatibilizadas em relação ao poliestireno à medida que aumenta o teor do compatibilizante SBS, o que indica que ocorre alguma interação entre os grupos químicos similares, como os blocos de estireno do SBS e as moléculas do PS

e do SBRr. Entretanto, o aumento no torque só foi mais significativo para as blendas contendo 7,5 e 10% de SBS em comparação a blenda não compatibilizada (PS/SBRr), enquanto a composição com 5% ficou praticamente no mesmo patamar da blenda binária. Verifica-se que no intervalo aproximado de 3,5 a 5,5 min as blendas contendo 7,5 e 10% de SBS apresentaram uma elevação bem evidente nas curvas, o que sugere um fortalecimento na interface entre os constituintes destas blendas. O comportamento das blendas PS/SBRr/SBS contendo 7,5 e 10% de SBS denota a presença de maiores interações entre os componentes, promovendo uma maior compatibilidade, o que será confirmado nos resultados de resistência ao impacto. Todavia, deve ser levado em consideração que pode está ocorrendo o processo de vulcanização do SBS em decorrência de enxofre residual do SBRr.

Para as blendas de poliestireno com a borracha estireno-butadieno (SBR), a literatura mostra que esse sistema apresenta uma interação parcial entre os grupos estirênicos (Yosefi, 2012). Então, pode estar ocorrendo um efeito duplo para aumentar a viscosidade das blendas PS/SBRr/SBS, por um lado, tem-se a ação de uma carga vulcanizada e, do outro lado, possíveis interações entre os grupos químicos similares.

Scuracchio *et al.* (2004) avaliaram a influência de 1,25; 2,5 e 3,75% em peso do compatibilizante SBS na viscosidade de blendas de poliestireno com a borracha de SBR em um reômetro de torque. Observou-se que à medida que aumentava o teor do compatibilizante SBS, o torque aumentava e, conseqüentemente, a viscosidade das misturas. Eles atribuíram este aumento na viscosidade as possíveis interações entre o SBR e o SBS. Verificou-se que ao adicionar 2,5% de SBS na mistura SBR/SBS, o torque aumentou 25% em relação ao SBR puro. Entretanto, ao desenvolver a blenda de PS/SBS, a adição de apenas 2,5% de SBS praticamente não alterou a viscosidade em relação ao PS puro.

Na Figura 22, de maneira geral, pressupõem que o aumento do torque das blendas PS/SBRr/SEBS em relação ao PS esteja mais vinculado a alta concentração do resíduo de SBRr vulcanizado, uma vez que a presença do compatibilizante SEBS independente da concentração, não altera o comportamento reológico das blendas, visto que os torques estão no mesmo nível da blenda não compatibilizada (PS/SBRr).

A Figura 23 ilustra os valores do torque médio no intervalo de 5 a 10 min do PS puro, HIPS, da blenda binária e das ternárias em função do aumento do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS.

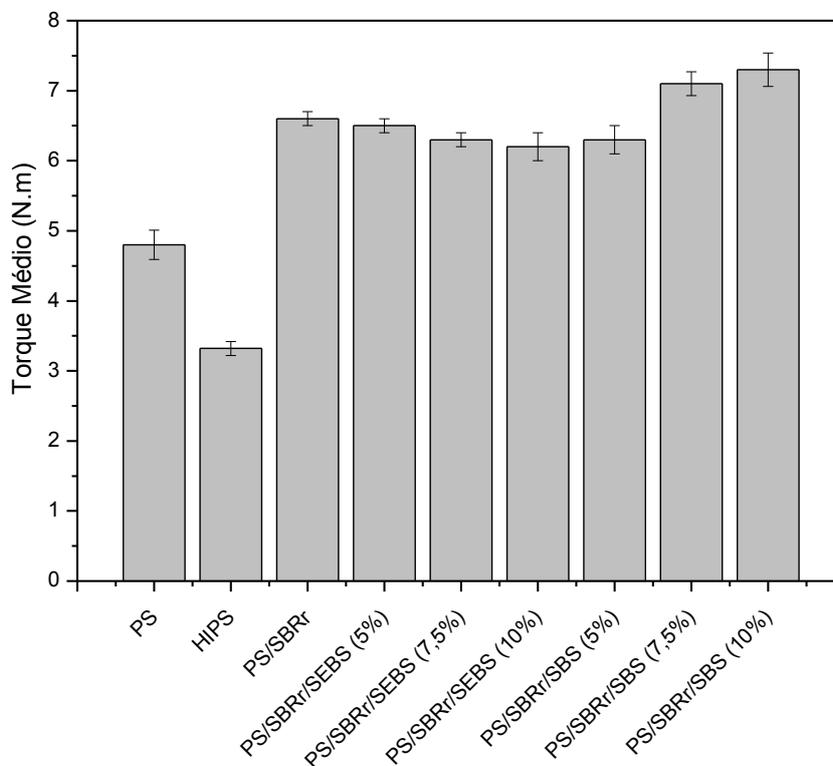


Figura 23 - Valores do torque médio do PS puro, HIPS, da blenda binária e das ternárias em função do aumento do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS.

Observa-se que o compatibilizante SBS influencia de forma mais significativa o perfil de viscosidade das blendas quando comparado ao compatibilizante SEBS. A elevação no torque médio em relação ao PS se torna mais pronunciada a cada aumento do teor de SBS, entretanto, este comportamento não foi evidenciado a cada incremento no teor do SEBS. O aumento mais evidente na viscosidade das blendas compatibilizadas com o SBS pode ser em decorrência de duas possibilidades: baixo índice de fluidez (maior viscosidade) do copolímero de SBS quando comparado ao SEBS, ou maiores interações em decorrência da maior afinidade química entre o SBS e as moléculas do PS e do SBRr. Visualiza-se também no torque médio, Figura 23, que a blenda PS/SBRr com 5% de SEBS apresenta-se como uma concentração crítica para a viscosidade do sistema PS/SBRr, posto que, acima desta concentração, o torque médio tende a reduzir de maneira sutil, o que sugere indícios iniciais de uma saturação na viscosidade do sistema, indicando que tem um excesso de moléculas que poderão atuar como lubrificante, diminuindo a viscosidade das

blendas, o que provavelmente aconteceu com as misturas contendo 7,5 e 10% de SEBS.

Observa-se pelo comportamento reológico que a adição do SEBS junto ao sistema PS/SBRr, provoca uma melhora na fluidez quando comparado as blendas contendo SBS. Verificou-se no processo de extrusão, que a mais baixa fluidez das blendas PS/SBRr/SBS afetou moderadamente a sua processabilidade, provocando a ocorrências de fios rompidos. Entretanto, o copolímero SEBS melhorou a processabilidade, sendo mais pronunciada para a blenda contendo 10% de SEBS, provavelmente em decorrência da menor viscosidade como visto no torque médio. Comportamento similar foi obtido por Peydro *et al.* (2013), na ocasião, observou-se que a medida que aumentava o teor do compatibilizante SEBS na blenda HIPS/ABS, o índice de fluidez aumentava e, conseqüentemente, melhorava a processabilidade com um menor consumo de energia.

A Figura 24 representa a diferença entre a temperatura final e inicial do PS, HIPS e as blendas na câmara de mistura, refletindo o trabalho mecânico realizado pelas blendas.

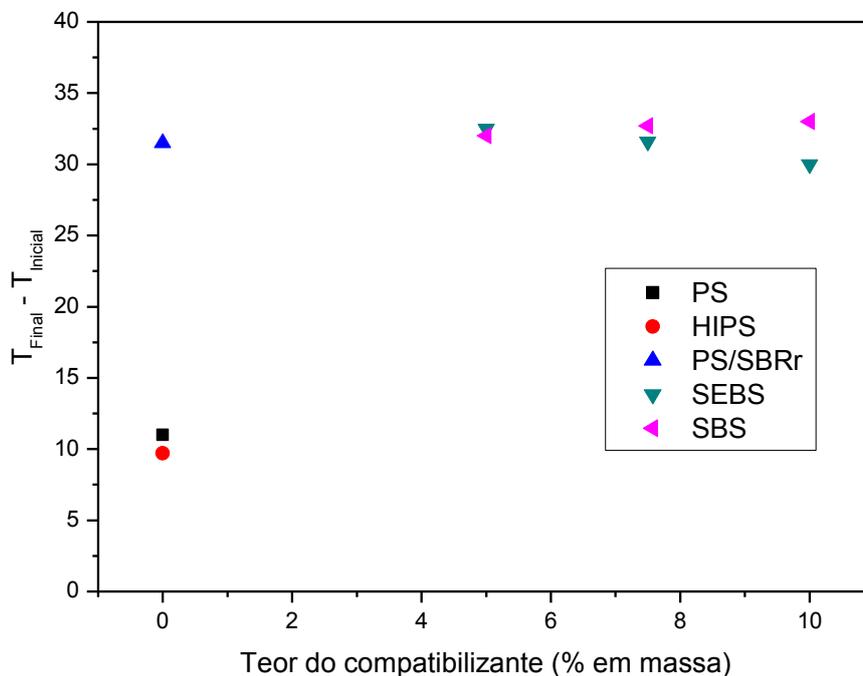


Figura 24 - Variação da temperatura da câmara em função da composição das blendas ternárias, do HIPS e o PS.

Observa-se, na Figura 24, que o HIPS apresenta a menor variação de temperatura durante o processamento entre todos os materiais, refletindo em um menor trabalho mecânico. Verifica-se também, que todas as blendas apresentaram um trabalho mecânico superior durante o processamento em relação ao PS. A blenda binária (PS/SBRr) impôs um alto trabalho mecânico, provavelmente em decorrência da alta concentração de borracha reciclada (50%), o que dificulta o fluxo da matriz de PS.

Constata-se, que à medida que aumenta o torque das blendas com o copolímero SBS (Figura 23), o trabalho mecânico das blendas tende a ser maior (Figura 24). Então, sugere-se que o aumento no torque é acompanhado de uma maior viscosidade das blendas, refletindo em um maior trabalho mecânico para realizar o processamento. A blenda contendo 10% de SBS apresenta a maior variação de temperatura em torno de 33°C, demonstrando que apresenta o maior aquecimento viscoso quando comparado aos demais materiais.

O aumento da concentração do SEBS contribui para uma sutil diminuição do torque das blendas PS/SBRr/SEBS (Figura 23), favorecendo uma melhor fluidez e, conseqüentemente, um menor trabalho mecânico, reduzindo o aquecimento viscoso quando comparada as blendas compatibilizadas com SBS. Observa-se que ao fixar o conteúdo de borracha como, por exemplo, 45% de SBRr nas blendas PS/SBRr/SEBS e PS/SBRr/SBS, nota-se que o trabalho mecânico é influenciado pela adição dos compatibilizantes SBS e SEBS, o que sugere uma modificação do perfil reológico dependendo do copolímero utilizado. Verifica-se que ao adicionar 10% de SEBS na blenda ternária, ocorre uma diminuição no trabalho mecânico quando comparado a blenda contendo 10% de SBS, indicando que o copolímero SEBS é mais eficiente no papel de diminuir a viscosidade das blendas PS/SBRr, melhorando o fluxo do fundido.

6.2.3 Ensaio de Impacto

A resistência ao impacto de termoplásticos frágeis como o poliestireno é frequentemente aumentada com a incorporação de uma fase elastomérica, isto é, uma fase borrachosa auxilia na tenacificação da matriz vítrea (Bucknall *et al.*, 1987;

Katime *et al.*, 1995; Alfarraj e Nauman, 2004). Ao utilizar um resíduo de borracha vulcanizada em uma matriz polimérica, o tamanho de partícula da borracha e a adesão entre a matriz e a borracha moída são considerados os fatores principais no desempenho mecânico das misturas (Costa *et al.*, 2012).

A Figura 25 mostra a resistência ao impacto do PS, HIPS, blenda binária PS/SBRr e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente.

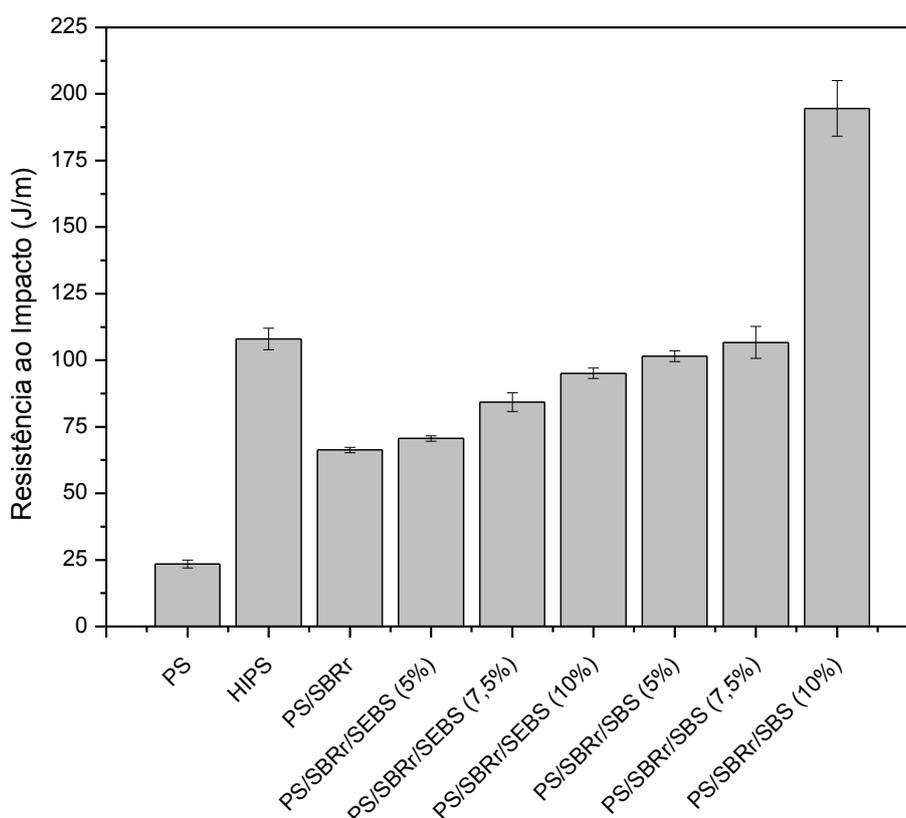


Figura 25 - Resistência ao impacto do PS, HIPS, da blenda binária PS/SBRr e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

O resultado de resistência ao impacto Izod para o PS puro, apresentado na Figura 25, mostra que é um termoplástico altamente sensível ao impacto, fato atribuído ao PS ser um polímero vítreo na temperatura ambiente. Por outro lado, a blenda binária PS/SBRr, apresenta uma elevação considerável na resistência ao impacto em relação ao PS, chegando um ganho de 188,3% desta propriedade. Entretanto, observa-se que a blenda não compatibilizada apresenta desempenho mecânico sob impacto inferior as blendas compatibilizadas, o que é um indicativo de uma baixa adesão interfacial entre o PS e o resíduo de SBRr, provocando uma

menor transferência de tensão da matriz de PS as partículas de borracha (Radonjic, 1999). Pode-se pontuar ainda que, a mistura mecânica de 50% de SBRr no PS não produziu um aumento significativo da resistência ao impacto em relação ao HIPS comercial. A literatura mostra que a adesão entre as partículas de borracha vulcanizada e a matriz polimérica é muito fraca, devido à estrutura de ligações cruzadas da borracha que dificulta uma adesão interfacial forte entre as moléculas (Lievana e Kocsis, 2004).

Visando o aumento da adesão interfacial entre as fases, foram adicionados a blenda PS/SBRr os compatibilizantes SEBS e SBS. Verifica-se na Figura 25, que os valores de resistência ao impacto das blendas compatibilizadas aumentaram substancialmente com a introdução de ambos os compatibilizantes, sendo crescente o aumento desta propriedade com o aumento do teor dos copolímeros de SEBS e SBS. Observa-se que em todas as composições, a resistência ao impacto das blendas PS/SBRr/SBS foram mais elevadas quando comparada as blendas com SEBS, mostrando que o copolímero de SBS é mais eficaz no processo de compatibilização das blendas PS/SBRr. O SEBS apresenta um bloco central insaturado de etileno/butileno que é imiscível com o PS ou o SBRr, enquanto o SBS é constituído por um bloco central de butadieno, que é semelhante quimicamente com o bloco elastomérico do SBRr. Portanto, o compatibilizante SBS provavelmente proporcionou uma maior afinidade química com o PS e o SBRr, formando blendas com uma interface mais forte, o que torna-se importante para a resistência ao impacto.

A presença de 5% do compatibilizante SEBS na blenda PS/SBRr/SEBS aumenta a resistência ao impacto em 206% em relação ao PS. Entretanto, esse teor de 5% de SEBS não se mostrou eficaz em melhorar a compatibilidade da blenda PS/SBRr, uma vez que está no mesmo patamar da resistência ao impacto da blenda não compatibilizada. A resistência ao impacto de blendas de PS/SEBS foi estudada por Direksip e Threepopnatkul (2014), os autores verificaram que o SEBS tem uma boa interação com o PS, aumentando de forma expressiva a resistência ao impacto à medida que aumentava a concentração de SEBS. Sendo assim, é razoável prever que esta ineficiência de 5% de SEBS na compatibilização da blenda PS/SBRr reside na interação dos componentes SBRr/SEBS. Nos estudos de Lee *et al.* (2007) foi reportado uma conformação do bloco SBR/SEBS, apresentando uma interface

desorganizada. Nesta proposta, o compatibilizante SEBS promoveria três situações na mistura: (1) o SEBS interconectaria de forma plena as duas fases do grupo estireno aos componentes da mistura, formando uma compatibilização efetiva; (2) também ocorreria à interligação dos grupos terminais de estireno do SEBS a uma única fase e, conseqüentemente, não promoveria a conexão das duas fases presentes; e (3) o SEBS conectaria o terminal estireno a uma única fase, já o outro extremo do estireno ficaria livre na interface, sem chegar a aderir à outra fase. Provavelmente, a concentração de 5% do compatibilizante SEBS não é suficiente para compatibilizar a blenda PS com uma alta concentração de um resíduo vulcanizado, como consequência da formação de uma interface desorganizada, dificultando a compatibilização na interface para este teor de SEBS e, conseqüentemente, só promovendo um aumento discreto desta propriedade de impacto quando comparada a blenda não compatibilizada.

Verifica-se ainda na Figura 25, que somente quando o conteúdo de SEBS é maior do que 5% nas blendas PS/SBRr/SEBS que a resistência ao impacto aproxima-se de valores mais significativos em relação a blenda não compatibilizada, e sendo mais pronunciada o ganho desta propriedade em comparação ao PS, chegando a um ganho expressivo de 313,5% quando utiliza-se 10% de SEBS. Pode-se observar, ainda, que a resistência ao impacto da formulação contendo 10% de SEBS é cerca de 44% superior à resistência ao impacto da blenda sem compatibilizante PS/SBRr, o que fortalece a suposição que o SEBS esteja atuando como um agente de compatibilização neste sistema, mesmo que de maneira parcial, uma vez que a parte elastomérica etileno/butileno não é miscível com o SBRr ou o PS. A compatibilização pode ser atribuída à difusão do SEBS para a interface, provocando uma maior interação entre os segmentos moleculares estirênicos do compatibilizante com os da blenda PS/SBRr (Mélo *et al.*, 2000).

Observa-se um aumento significativo da resistência ao impacto de todas as amostras PS/SBRr com a adição do SBS, sendo mais pronunciada o incremento desta propriedade com o aumento do teor de SBS. Verifica-se que ao se adicionar 5% do copolímero SBS, o mesmo proporciona um aumento considerável na resistência ao impacto, chegando a um ganho de 341% em comparação ao PS, enquanto a blenda contendo 7,5% de SBS apresentou um aumento mais acentuado, equivalendo a aproximadamente 364% de ganho. Por outro lado, as composições

contendo 5 e 7,5% de SBS, apresentaram resistência ao impacto praticamente equiparáveis entre si. Neste caso, dentro da margem de erro experimental, obteve-se propriedade mecânica de impacto comparáveis. Deve ser destacado, o comportamento da blenda contendo 10% de SBS, apresentando um resultado de resistência ao impacto expressivo, atingindo valores de 746,1% de ganho quando comparado ao PS puro, bem como superando os valores típicos do HIPS comercial em mais de 80%.

Os resultados de resistência ao impacto destas blendas com 5, 7,5 e 10% de SBS, podem ser considerados interessantes do ponto de vista tecnológico, uma vez que as mesmas podem ser consideradas tenacificadas na temperatura ambiente, quando comparadas ao poliestireno de alto impacto comercial (HIPS ou PSAI), que tem resistência ao impacto na faixa de 100 a 120 J/m, destinados a aplicações eletro-eletrônica e acessórios para móveis (Ribeiro *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2014; Tabela 1). O valor da resistência ao impacto da blenda PS/SBRr/SBS com 10% de SBS, pode ser considerado um excelente resultado devido ao alto teor de resíduo vulcanizado.

As blendas PS/SBRr/SBS apresentaram uma resistência ao impacto bem maior do que a blenda não compatibilizada, o que é um indicativo que o SBS promoveu interação entre as moléculas do PS e SBRr, fortalecendo a interface do sistema como será visto na análise morfológica por MEV. A boa adesão entre os segmentos do copolímero com as fases constituintes do sistema serve como mecanismo de melhorar a transferência de tensões entre as fases, permitindo valores mais expressivos na propriedade mecânica de impacto (Joseph *et al.*, 2005). Observa-se que os resultados de resistência ao impacto, na Figura 25, corroboram com os resultados de reometria de torque, onde na presença do SBS, tem-se uma influência mais significativa, possivelmente por estar havendo interações entre o SBRr e o SBS como relatado anteriormente em reometria de torque.

Comparando-se os valores de resistência ao impacto das blendas PS/SBRr/SEBS e PS/SBRr/SBS fica claro que o efeito do compatibilizante SBS foi mais efetivo na interface. Presume-se como ambos os compatibilizantes possuem grupos terminais químicos à base de estireno, o desempenho diferenciado está relacionado ao bloco elastomérico central como discutido anteriormente. Além disso, outro diferencial no comportamento das blendas contendo SEBS e SBS foi o maior

refinamento das partículas de SBRr ao utilizar o SBS, o que torna-se importante para a tenacificação e que foi confirmado pela análise morfológica por MEV.

O aumento na resistência ao impacto provocada pela presença de 10% de SBS proporciona uma contribuição tecnológica de grande relevância, uma vez que a grande limitação do PS é a sua fragilidade e ao adicionar 45% de resíduo de SBRr, obteve-se um material que supera valores típicos do HIPS comercial.

6.2.4 Ensaio de Tração

A Figura 26 apresenta os resultados do módulo de elasticidade do PS, HIPS, da blenda binária PS/SBRr e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente.

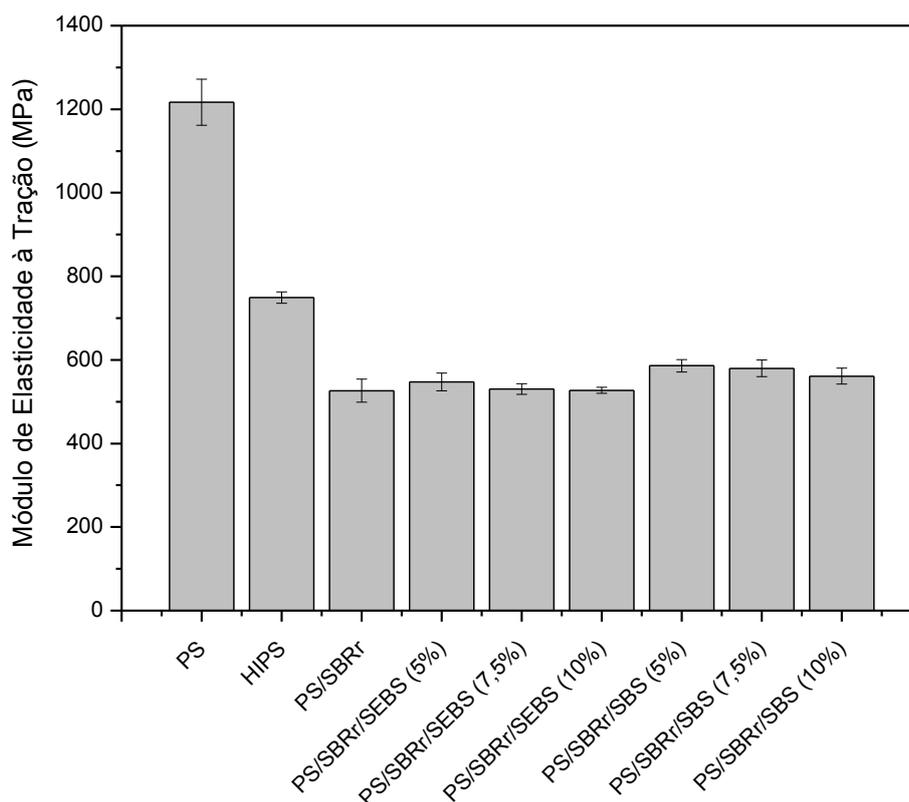


Figura 26 - Módulo de elasticidade à tração do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

Verifica-se na Figura 26, que o PS apresenta o valor mais elevado de módulo de elasticidade, com valores típicos de polímeros vítreos (Rouabah *et al.*, 2012).

Com a adição de 50% de borracha na matriz vítrea de PS, verifica-se uma diminuição no módulo elástico, comportamento esperado devido à adição de um elastômero vulcanizado (SBRr). Constata-se também, que o HIPS apresenta maiores valores de módulo elástico quando comparada as blendas independente de serem compatibilizadas ou não. No entanto, deve ser importante destacar que o HIPS é formulado com baixas concentrações de borracha, enquanto as misturas mecânicas preparadas no laboratório foram formuladas com altas concentrações e, mesmo assim, não tiveram uma redução drástica em relação ao HIPS.

Observa-se que a blenda PS/SBRr sem compatibilizante apresenta, para todas as propriedades de tração avaliadas, valores levemente inferiores aos das blendas compatibilizadas, o que é um indicativo que as partículas de borracha do SBRr apresentam fraca adesão com a matriz de PS. Geralmente, a incorporação de um compatibilizante em uma blenda binária, permite a obtenção de uma mistura mais homogênea com interfaces mais fortalecidas (Chuayjuljit *et al.*, 2005; Phinyocheep *et al.*, 2002). Na faixa de composição investigada do compatibilizante SEBS, observa-se que as blendas ficaram praticamente no mesmo nível do módulo de elasticidade em relação à blenda não compatibilizada e, nestes casos, não há diferenças estatisticamente significativas. Já em relação às blendas contendo SBS, verifica-se um sutil aumento do módulo de elasticidade frente a não compatibilizada. Novamente, têm-se evidência de uma maior interação entre os grupos químicos similares do SBS com o PS e o SBRr, favorecendo um retardamento da fratura sob tração.

Nota-se que, em geral, o módulo de elasticidade das blendas ternárias tende a diminuir levemente com o aumento do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS. Neste caso, tem-se um efeito simultâneo da alta concentração do resíduo de SBRr, com o fato dos compatibilizantes serem elastômeros termoplásticos e, conseqüentemente, aumentam mais a flexibilidade das blendas ternárias, reduzindo a rigidez dos sistemas à medida que aumenta o teor dos compatibilizantes. Resultados similares com o aumento do teor de compatibilizante elastomérico foram encontrados para blendas de HIPS/PP, sendo associada à redução da rigidez a ganhos na resistência ao impacto (Horák *et al.*, 1996).

Observa-se na Figura 26 que as blendas PS/SBRr compatibilizadas com SBS tenderam a apresentar valores levemente superiores no módulo de elasticidade

quando comparadas as blendas contendo SEBS. Portanto, isto sugere que o compatibilizante SBS permiti maior interação entre os componentes, ou seja, a compatibilização nestas blendas PS/SBRr/SBS favorece uma maior tendência ao sinergismo como também observado na resistência a impacto. Nos estudos de Tjong e Ke (1996) foi proposto que uma interação parcial entre as fases de uma mistura provoca uma contração no volume da blenda, induzindo uma redução no volume livre da mistura e, sendo assim, resultando no aumento no módulo de elasticidade, bem como em outras propriedades mecânicas. Pressupõem-se, outra vez, uma maior interação entre os constituintes das blendas PS/SBRr/SBS em decorrência da similaridade das moléculas que constituem as fases da mistura, reduzindo o volume livre.

A Figura 27 ilustra a resistência à tração do PS, HIPS, da blenda binária PS/SBRr e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente.

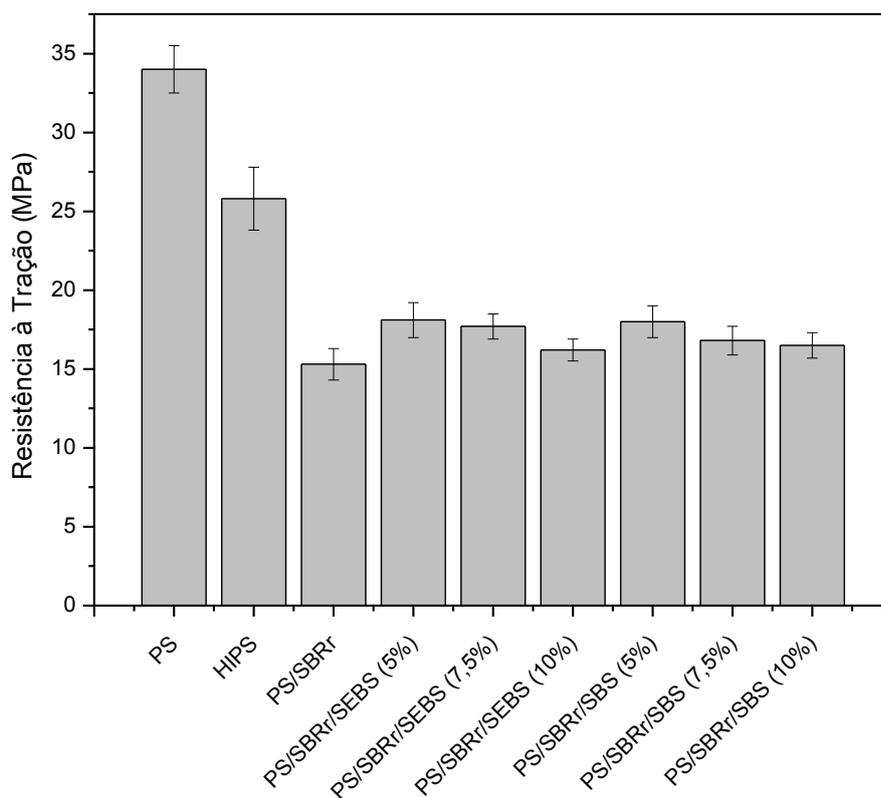


Figura 27 - Resistência à tração máxima do PS, da PS/SBRr, HIPS e as misturas ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

É possível observar uma diminuição na resistência à tração de todas as blendas em relação ao PS, sendo mais pronunciada a queda na blenda não compatibilizada. Este decaimento está relacionado ao fato das partículas dispersas serem elastomérica e, conseqüentemente, aumentar a flexibilidade da cadeia (Jar *et al.*, 2001). Por outro lado, a alta resistência à tração do PS está associada com sua estrutura molecular, pois não possui elastômero em sua cadeia. O grupo lateral benzênico presente no PS restringe a mobilidade molecular e eleva a temperatura de transição vítrea, fazendo necessário alta carga de tração para provocar a ruptura do material (Giovanella *et al.*, 2008). Pode-se verificar, também, que todas as blendas apresentaram resistência à tração inferior à do HIPS comercial.

Verifica-se que a blenda não compatibilizada apresenta um desempenho mecânico de resistência à tração levemente inferior quando comparada as blendas compatibilizadas, o que é indícios de uma baixa adesão entre as fases. Na literatura é reportado que a adição de um resíduo de borracha vulcanizada na forma de carga particulada reduz a resistência à tração em uma matriz termoplástica, como consequência da fraca adesão entre as fases e a concentração de tensões ao redor das partículas de borracha (Phadke e De, 1986; Tantayanon e Juikham, 2003).

A Figura 27 mostra que à medida que aumenta o teor dos compatibilizantes SEBS e SBS, a tensão máxima tende a decair, sendo mais evidente nas composições contendo 10% de compatibilizante. Entretanto, para esta propriedade não se observa diferenças significativas entre as blendas PS/SBRr/SEBS e PS/SBRr/SBS, o que torna-se intrigante, pois esperava-se que as blendas contendo o compatibilizante SBS apresentasse desempenho mais elevado em relação as blendas PS/SBRr/SEBS, uma vez que o SBS apresenta uma maior afinidade química como já discutido anteriormente.

A investigação de Tang *et al.* (2001), sugere que ao tenacificar o PS com borracha, e submeter a blenda a uma tensão, modifica-se o estado de tensão da fase matricial levando a concentração ou dissipação dessa energia pelas partículas de borracha constituintes como fase dispersa. Os autores afirmam que quanto menor o valor da resistência apresentada pela mistura durante o ensaio de tração, mais energia foi dissipada pelo material. A proposição corrobora com os resultados de resistência ao impacto (Figura 25), onde se verifica que à medida que aumenta o teor

dos compatibilizantes SEBS e SBS, maior é a resistência ao impacto, ou seja, houve um maior nível de dissipação de energia, reduzindo o valor da resistência à tração.

6.2.5 Ensaio de Flexão

O módulo de elasticidade e a resistência sob flexão do PS, HIPS, da blenda binária PS/SBRr e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente, são apresentados nas Figuras 28 e 29.

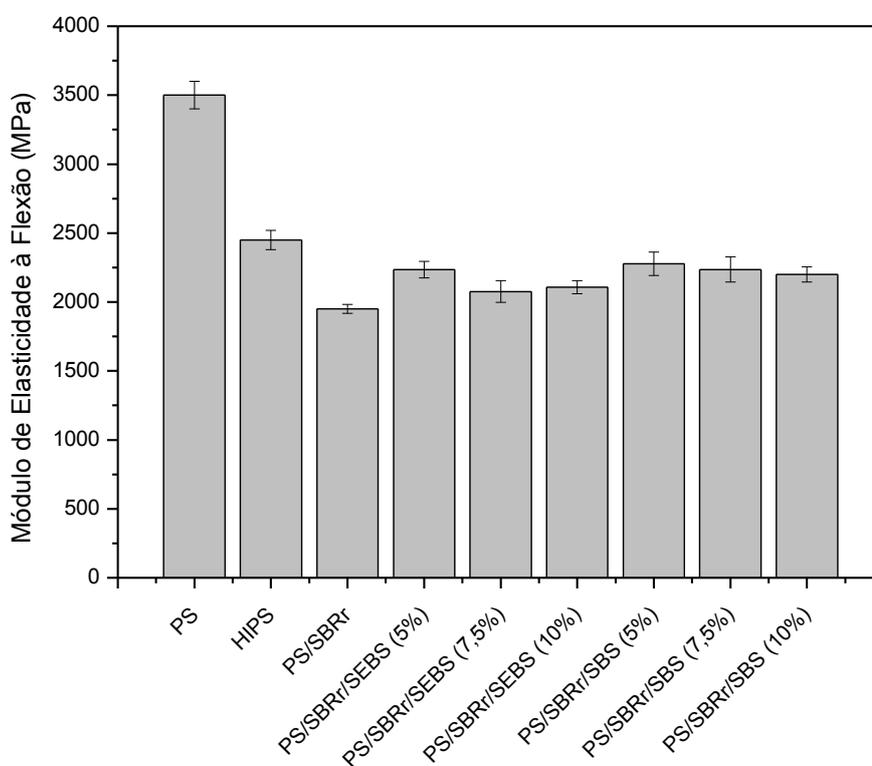


Figura 28 - Módulo de elasticidade à flexão do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

Observa-se na Figura 28 que todas as blendas independentemente de serem compatibilizadas ou não, reduziram o módulo de elasticidade sob flexão em relação à amostra referência de PS. Ao adicionar 50% de SBRr no PS ocorre a queda mais drástica do módulo de elasticidade. Entretanto, pode-se notar que a diferença nos valores do módulo de elasticidade entre a blenda não compatibilizada frente às compatibilizadas não foi tão acentuada. Verifica-se que mesmo de maneira discreta, os compatibilizantes SEBS e SBS geraram ganho na rigidez, o que se deve a duas

possibilidades: (1) uma interação mais eficiente na interface entre as fases de PS e SBRr ou (2) aumento dos grupos estirênicos nas composições com a adição dos compatibilizantes.

Verifica-se uma queda progressiva no módulo de elasticidade com o aumento da concentração dos compatibilizantes SEBS e SBS, atingindo uma queda mais evidente ao utilizar 10% dos compatibilizantes, enquanto a menor perda é constatada nas amostras contendo 5% de compatibilizante. Ressalta-se que a única exceção foi à blenda contendo 10% de SEBS que ficou no mesmo nível do módulo de elasticidade da blenda com 7,5 de SEBS. Em contrapartida, verifica-se que a adição dos copolímeros SEBS e SBS na blenda binária, em geral, aumentaram de maneira sutil o desempenho do módulo de elasticidade sob flexão quando comparada a blenda não compatibilizada, principalmente as misturas PS/SBRr/SBS. A presença de blocos de estireno em maior quantidade no SBS, provavelmente induziu um maior nível de reticulações físicas, favorecendo uma maior rigidez e coesão molecular nas blendas contendo SBS. Constatou-se também, que os valores do módulo sob flexão são interessantes, uma vez que ficaram próximos aos do HIPS comercial.

Na Figura 29 fica evidenciado um decréscimo na tensão máxima de flexão com o aumento do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS, sendo a redução mais pronunciada ao utilizar 10% de compatibilizante. A tensão máxima sob flexão das blendas compatibilizadas foi levemente maior do que a da blenda sem compatibilizante (PS/SBRr), o que é um indicativo de que houve compatibilização (Rudi, 1980). Todavia, ainda que isso possa estar ocorrendo, tal hipótese não foi suficiente para a manutenção dos valores de tensão máxima sob flexão em um patamar elevado como o PS, sugerindo que as blendas aumentaram a flexibilidade em relação ao PS, provocando uma modificação no comportamento mecânico de quebradiço para dúctil. Observa-se também que todas as blendas apresentaram uma resistência à flexão menor que o HIPS, uma vez que o mesmo é mais rígido.

No estudo de De *et al.* (2005) foi observado que a superfície do pó de borracha vulcanizada, apresenta uma característica irregular e áspera. Relataram ainda que partículas de menores granulometrias do pó tendem a se aglomerar sobre as partículas maiores. Portanto, o menor desempenho da blenda binária PS/SBRr em relação as compatibilizadas, pode ser associada a prováveis formações de

aglomerados, reduzindo a transferência de tensões, o que corrobora com a distribuição granulométrica ampla (Tabela 6) e análise morfológica.

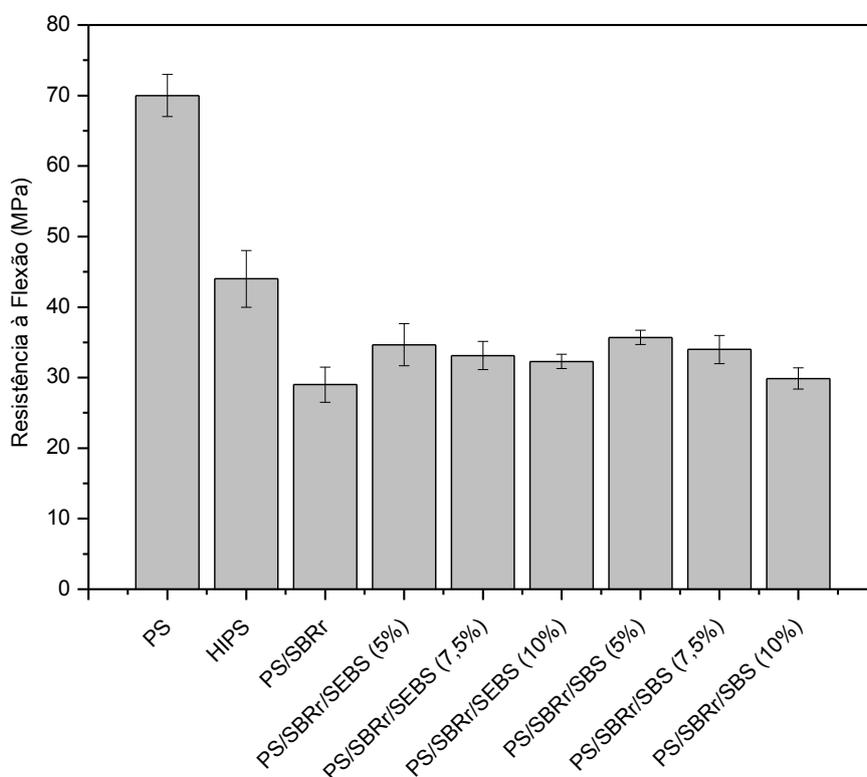


Figura 29 - Resistência à flexão do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

6.2.6 Ensaio de Dureza Shore

A Figura 30 mostra os resultados do ensaio de dureza Shore D do PS, HIPS, da blenda binária PS/SBRr e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente.

Observa-se que o PS e o HIPS apresentam as mais altas durezas, ou seja, as maiores resistências à penetração. Pode-se notar que, de um modo geral, os valores obtidos para todas as blendas apresentaram valores de dureza mais baixos em relação ao PS e o HIPS. O comportamento das blendas deve-se à incorporação do resíduo de borracha (SBRr) na matriz de poliestireno, que confere ao material maior flexibilidade, provocando a redução da dureza Shore D. Como previsto por Satapathy *et al.* (2010), a incorporação de um pó de borracha em grandes

quantidades, diminui a dureza dos materiais desenvolvidos, independente do tamanho de partícula.

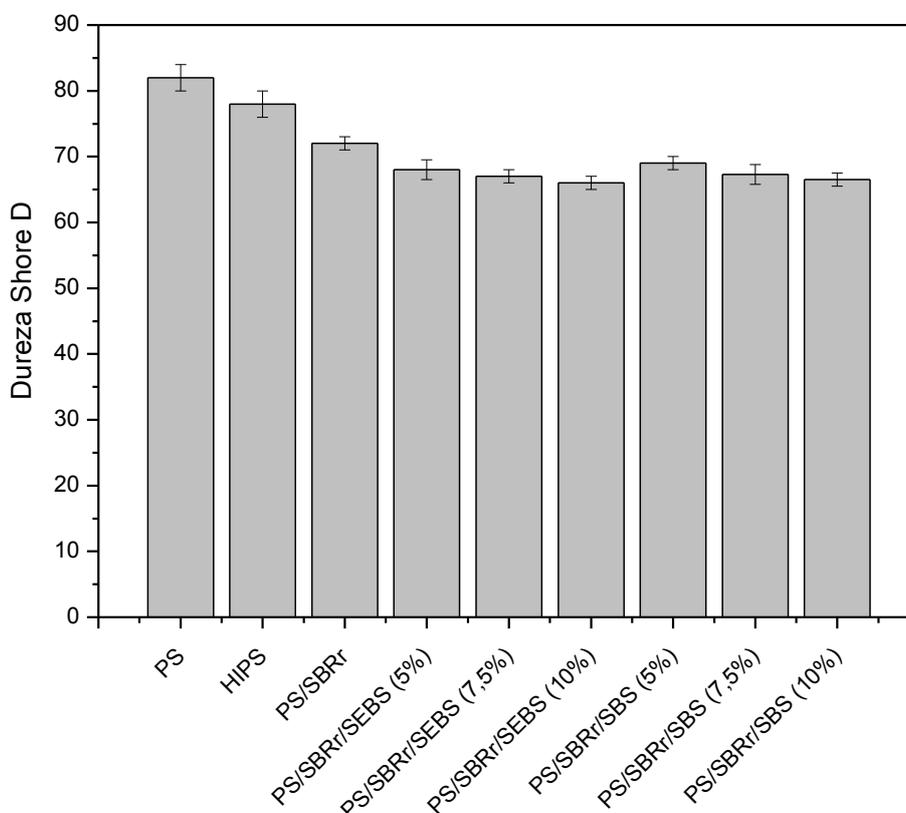


Figura 30 - Dureza Shore D do PS, HIPS, da blenda PS/SBRr e das ternárias com 5; 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

Verifica-se que as blendas compatibilizadas com SEBS e SBS conduziram a um decréscimo na dureza Shore D à medida que aumenta o teor dos compatibilizantes, sendo mais pronunciada a queda com as blendas contendo 10% de SEBS e SBS. Observa-se que a dureza Shore D das blendas compatibilizadas estão coerentes com os resultados de módulo de elasticidade à tração, onde ao aumentar o teor dos compatibilizantes, os mesmos reduziram a rigidez e tornaram os materiais mais macios. O único comportamento diferenciado foi a blenda PS/SBRr, apresentando um desempenho superior na dureza quando comparada as blendas compatibilizadas.

Schneider *et al.* (2016) reportaram que a dureza superficial está relacionada à matriz polimérica e a presença de cargas inorgânicas (tipo, tamanho e distribuição da carga). Sendo assim, a dureza é dependente das características superficiais da blenda e, portanto, sobrepondo o efeito da adesão interfacial, o que justifica o

comportamento diferenciado da blenda PS/SBRr para esta propriedade. Observa-se que a blenda PS/SBRr é constituída com a maior concentração (50%) de resíduo de borracha (SBRr), o que provavelmente favoreceu uma maior quantidade de cargas minerais dispersas na superfície da blenda, aumentando a dureza. Por outro lado, o SEBS e o SBS são elastômeros termoplásticos e, conseqüentemente, atuaram tornando as superfícies das blendas compatibilizadas mais macias, reduzindo à resistência a penetração quando comparada a blenda PS/SBRr. O comportamento das blendas na dureza Shore D estão coerentes com a quantidade de cargas inorgânicas apresentadas nos resultados da análise de termogravimetria (TG), bem como, a análise superficial por AFM.

Higazy *et al.* (2006) atribui o decaimento na dureza devido à incorporação da borracha na matriz de poliestireno, o que confere ao material maior flexibilidade, provocando redução no valor da dureza. Entretanto, quando se adiciona cargas, tal como fibra de vidro na mistura PS/SBR, observa-se uma tendência de aumentar a dureza com o aumento do teor de carga.

Os resultados de dureza Shore, apresentados na Figura 27, mostram que as blendas PS/SBRr compatibilizadas com SBS apresentaram uma dureza levemente superior quando comparada as blendas contendo SEBS na mesma proporção de compatibilizante. O fator diferencial para um ganho sutil na dureza das blendas PS/SBRr/SBS frente as misturas PS/SBRr/SEBS está no teor de estireno presente nos compatibilizantes, o SEBS contém 30%, enquanto o SBS tem 31% e, portanto, favorecendo uma maior dureza para as blendas contendo SBS. Esta suposição está em concordância com o trabalho de Flores *et al.* (2009), na ocasião verificou-se um aumento na dureza da blenda PS/SBS à medida que aumenta o teor de estireno.

No geral, a incorporação de um pó de borracha reciclada em grandes quantidades, diminui a dureza dos materiais desenvolvidos. Todavia, quando se considera que ao adicionar um material reciclado em teores de até 50% em peso no PS, esta redução é aceitável, já que não compromete significativamente a dureza Shore D, uma vez que está próxima ao do HIPS comercial preparado por graftização.

6.2.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

As propriedades dos polímeros, como de todos os materiais, dependem da temperatura. Isto assume especial importância para as peças submetidas a esforços mecânicos estáticos e altas temperaturas simultaneamente. Como resultado, a propriedade de temperatura de deflexão térmica (HDT) de um material polimérico é de grande importância, permitindo a concepção de produtos na indústria automobilística.

A Figura 31 apresenta o comportamento da temperatura de deflexão térmica do PS, HIPS, da blenda binária e as ternárias contendo 5, 7,5 e 10% dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente.

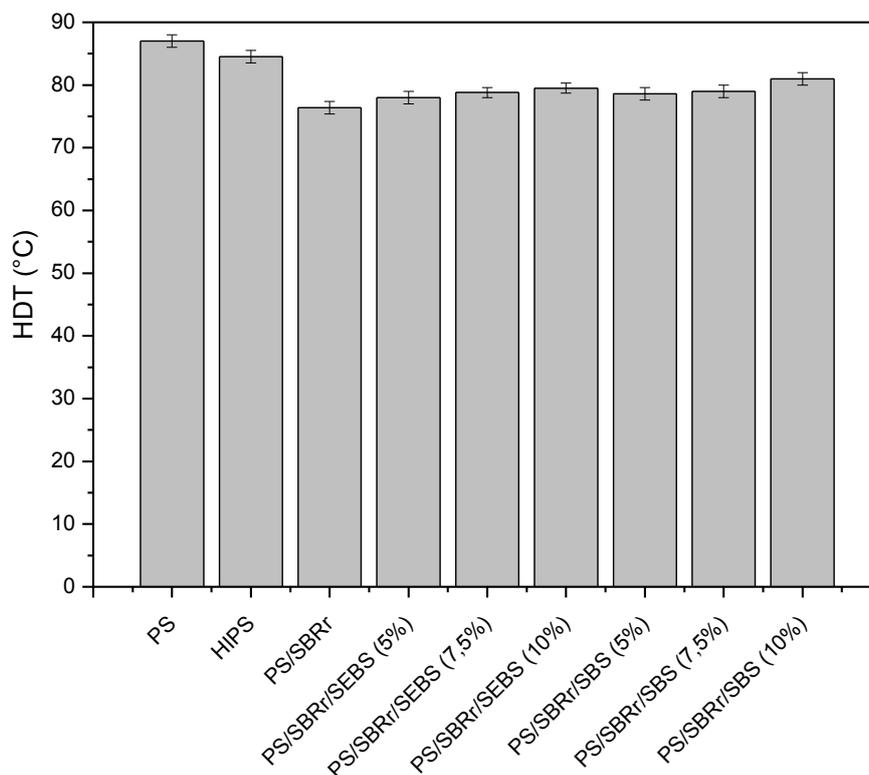


Figura 31 - Temperatura de deflexão térmica do PS, HIPS, da blenda binária e das misturas ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

Verifica-se na Figura 31 que o valor máximo para a HDT foi de 87°C para o PS e o menor valor de 76°C para a mistura binária PS/SBRr. O PS por ser caracterizado como um material rígido, o mesmo necessita de uma maior temperatura para que o corpo de prova sofra deflexão.

A temperatura de deflexão térmica não sofre modificação com a maioria das variáveis (tamanho de partícula; massa molar; grafitização, etc), mas somente com a quantidade de borracha adicionada (Grassi e Forte, 2001). Verifica-se na Figura 31 que todas as misturas apresentaram uma temperatura de deflexão térmica abaixo do PS e do HIPS, provavelmente em decorrência da alta concentração de SBRr nas blendas, tornando os sistemas mais flexíveis, gerando com isso, uma perda no comportamento da HDT. Entretanto, é interessante ressaltar que não houve uma redução drástica da HDT das blendas, mesmo utilizando 50% em peso de um resíduo de borracha (SBRr) na blenda não compatibilizada, a redução ficou em torno de 13% comparando-se ao PS. Sugere-se que a adição de um resíduo de borracha que apresenta ligações cruzadas e cargas minerais de reforço, influenciaram de modo a não provocar uma perda tão acentuada desta propriedade. O comportamento de HDT de todas as blendas está consistente com a redução da transição vítrea visualizada no DSC.

Ferreira *et al.* (1997) indicaram que as características mais importantes no desempenho das blendas sob deflexão térmica são: a contribuição individual dos componentes e a morfologia gerada. Geralmente, a fase contínua numa morfologia de fases proporciona maior contribuição na HDT da blenda polimérica. A fase contínua na maioria das vezes se constitui na própria matriz da blenda. No caso das blendas PS/SBRr e PS/SBRr/compatibilizante, possivelmente o PS como fase matriz contribui de forma significativa para deixar a HDT das blendas em patamares elevados, apresentando valores próximos ao HIPS comercial e superando até mesmo polímeros de engenharia como poliamida.

A análise termomecânica pode ser utilizada para avaliar a compatibilidade dos sistemas poliméricos de forma semelhante às propriedades mecânicas (Araújo *et al.*, 2004). Observa-se um aumento moderado na HDT com o aumento do teor dos compatibilizantes SEBS e SBS, indicando que os agentes de compatibilização promoveram um efeito positivo nas propriedades de HDT das misturas ternárias em relação à mistura não compatibilizada PS/SBRr, efeito que foi mais pronunciado na mistura compatibilizada com 10% de SBS. Todavia, as blendas PS/SBRr/SEBS e PS/SBRr/SBS apresentaram comportamentos similares entre si, mostrando que não há diferenças significativas em seus comportamentos. Verifica-se que os resultados

são contundentes e representativos, uma vez que os desvios padrões são muito baixos.

No geral, a blenda PS/SBRr e as compatibilizadas com SEBS e SBS, confere uma contribuição tecnológica importante, pois apesar do SBRr não ter proporcionado um aumento na resistência termomecânica do PS, sua presença não modificou de forma tão drástica a redução da HDT, uma vez que está utilizando um resíduo de borracha que seria descartado.

6.2.8 Temperatura de Amolecimento Vicat

A Figura 32 mostra o comportamento da temperatura de amolecimento Vicat do PS, HIPS, da blenda binária PS/SBRr e das ternárias contendo 5, 7,5 e 10% dos compatibilizantes SEBS e SBS, respectivamente. A temperatura de amolecimento Vicat tem relevância em termos técnicos, servindo como referência em controle de qualidade no uso de polímeros.

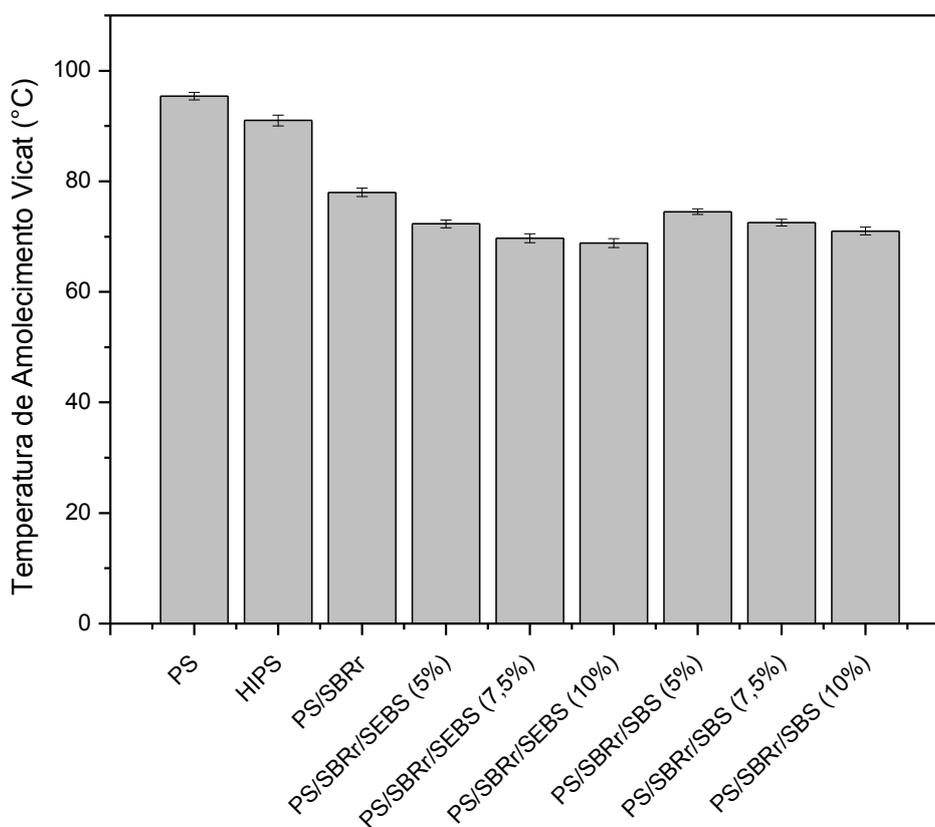


Figura 32 - Temperatura de amolecimento Vicat do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias com 5, 7,5 e 10% dos copolímeros SEBS e SBS, respectivamente.

A incorporação de borracha em polímeros tende a diminuir a dureza e, conseqüentemente, contribuindo para o abaixamento da temperatura de amolecimento Vicat.

Na Figura 32 observa-se que o PS apresenta a mais elevada temperatura de amolecimento Vicat, fato atribuído a sua elevada rigidez, necessitando de uma maior temperatura para ocorrer à penetração da agulha. Por outro lado, verifica-se uma queda na temperatura de amolecimento Vicat de todas as blendas quando comparada ao PS, independe da blenda ser compatibilizada ou não. Presume-se que ao adicionar uma carga flexível ao PS, a mesma favoreça uma redução na dureza, provocando uma menor resistência a penetração à medida que aumenta a temperatura. Entretanto, a blenda não compatibilizada demonstrou um comportamento diferenciado, apresentando uma temperatura de amolecimento Vicat superior quando comparada as blendas compatibilizadas com SEBS e SBS. Supõe-se que esta propriedade seja majoritariamente dependente das características superficiais. Ao adicionar 50% em massa de um resíduo de borracha vulcanizada com cargas minerais em sua composição, haja um favorecimento para o retardamento na penetração da agulha, aumentando a temperatura de amolecimento em relação às blendas compatibilizadas com elastômeros termoplásticos (SEBS e SBS).

É possível observar que à medida que aumenta o teor dos compatibilizantes SEBS e SBS, a temperatura de amolecimento Vicat tende a diminuir, sendo mais pronunciado o efeito deletério na concentração contendo 10% dos compatibilizantes. Em termos comparativos, a temperatura de amolecimento Vicat, com o compatibilizante SBS foi em média levemente superior aos das blendas contendo SEBS, indicando que a presença de maior quantidade de estireno (31%) no SBS permiti uma maior dureza em relação ao SEBS, provocando um retardamento na penetração da agulha durante o aquecimento. No geral, observa-se que os resultados de temperatura de amolecimento Vicat estão condizentes com os comportamentos de dureza Shore D e a massa residual obtida por termogravimetria (TG) das blendas.

6.2.9 Termogravimetria (TG)

A Figura 33 ilustra as curvas TG's do PS puro, HIPS, da blenda binária (PS/SBRr) e das ternárias contendo 5; 7,5 e 10% dos compatibilizantes SBS e SEBS, respectivamente. É possível observar para o PS puro e o HIPS apresentam uma única etapa de decomposição iniciada em aproximadamente 290 e 310°C, respectivamente.

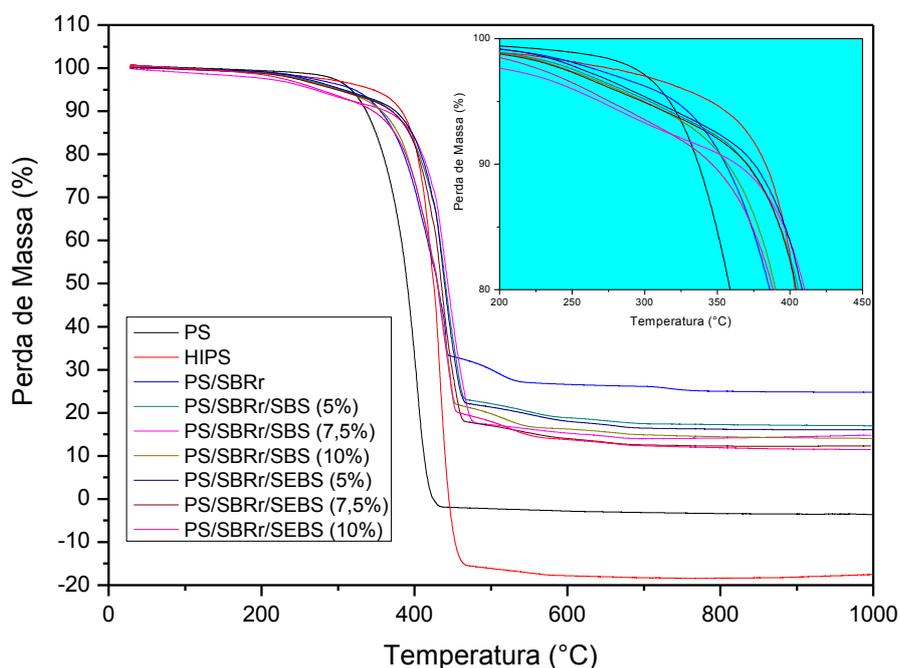


Figura 33 - Curvas TG's do PS, HIPS e das blends sob atmosfera de N₂, a 10°C/min e m = 5 mg.

Observa-se que, no geral, todas as blends apresentaram uma estabilidade térmica levemente menor que o HIPS e o PS e, conseqüentemente, as curvas apresentaram um sutil decréscimo. As blends apresentaram três etapas de decomposição térmica: a primeira abaixo da temperatura de 320°C, o que se deve a plastificantes, antidegradantes, ácido esteárico e, principalmente, óleos extensores (Sousa *et al.*, 2017); a segunda perda mássica, no intervalo de 320 a 480°C é referente à degradação do SBR (Rios *et al.*, 2006); e uma a leve perda na faixa de 480 a 600°C, relacionado com cargas inorgânicas (provavelmente carbonato de cálcio).

Verifica-se também ao término do processo em 1000°C, um teor de material residual nas blendas, sendo mais pronunciada na mistura contendo 50% de SBRr, fato associado a maior presença de borracha reciclada. A presença de material residual é atribuída à presença de cargas de enchimento e de reforço que tipicamente são utilizadas em formulações de SBR para a indústria de calçados, o que corrobora com os resultados reportados anteriormente em EDS, DRX e FTIR da borracha.

A Tabela 8 apresenta o teor residual de cargas inorgânicas presentes nas misturas. Verifica-se que quanto maior o teor de borracha reciclada adicionada ao poliestireno, maior tende a ser a quantidade de massa residual ao término do processo. A blenda PS/SBRr apresenta a maior quantidade de cargas inorgânicas residual quando comparada as demais blendas, o que explica a maior dureza e temperatura de amolecimento Vicat apresentada por esta blenda PS/SBRr. Já as blendas compatibilizadas com 7,5 e 10% de SBS praticamente tiveram o mesmo teor de material residual, concordando com o comportamento de dureza Shore, as quais foram semelhantes.

Tabela 9 - Massa residual obtida por termogravimetria do PS, HIPS e das blendas.

<i>Amostras</i>	<i>Resíduo a 1000°C (%)</i>
PS puro	0
HIPS	0
PS/SBRr (50/50%)	24,6
PS/SBRr/SEBS (5%)	16,1
PS/SBRr/SEBS (7,5%)	12,3
PS/SBRr/SEBS (10%)	11,5
PS/SBRr/SBS (5%)	17,0
PS/SBRr/SBS (7,5%)	14,8
PS/SBRr/SBS (10%)	14,1

6.2.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 34 ilustra as curvas DSC do PS, da blenda binária e das ternárias compatibilizadas com SEBS e SBS, respectivamente. Observa-se que todas as curvas DSC não apresentam a temperatura de fusão cristalina, pois se trata de materiais amorfos. Claramente, pode ser vista a Tg do poliestireno (PS), por meio da descontinuidade da curva, em torno de 99°C. Esse resultado está de acordo com outros estudos (Grassi *et al.*, 2001; Ribeiro *et al.*, 2012; Shabbir *et al.*, 2013).

Percebe-se que a adição de 50% do composto de SBRr no PS desloca a Tg do poliestireno para valores levemente inferiores. Ao incorporar os compatibilizantes SEBS e SBS, também verifica-se um pequeno deslocamento das Tgs para valores inferiores em relação ao PS puro. Todavia, não constata-se diferenças significativas entre as Tgs das blendas compatibilizadas em relação a blenda não compatibilizada (PS/SBRr).

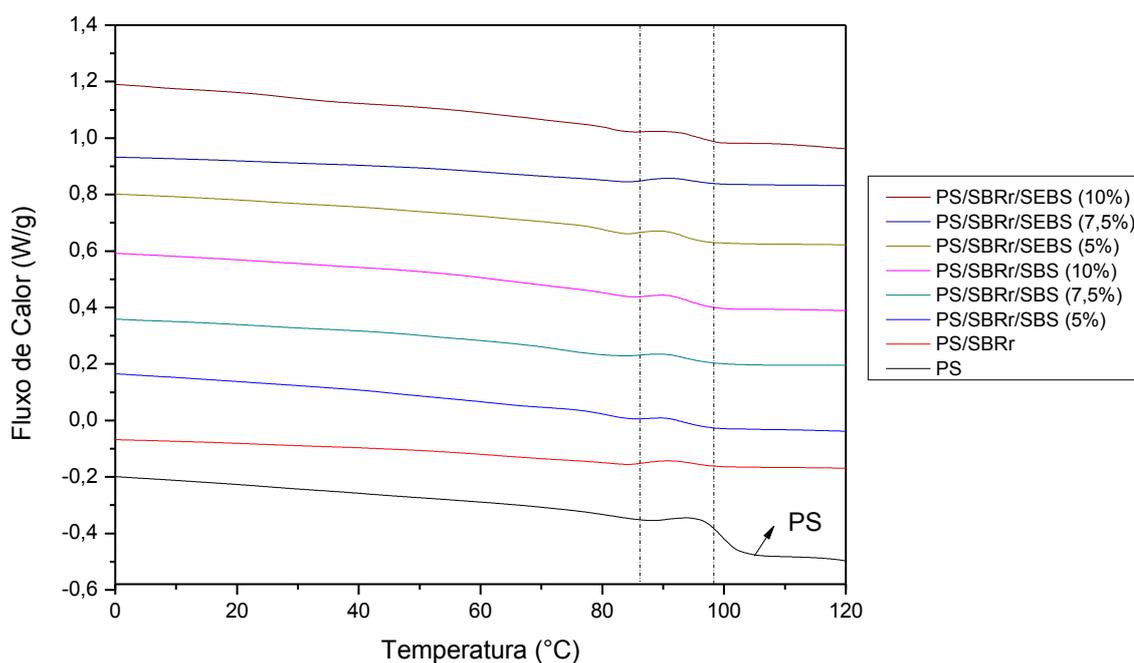


Figura 34 - Curvas DSC do PS, blenda binária e ternárias no aquecimento.

Nos estudos de García *et al.* (2013) e Scurachio *et al.* (2007) associam a redução da Tg da parte rígida a presença de aditivos, principalmente, óleos extensores que auxiliam no processamento das borrachas vulcanizadas. Esta hipótese está de acordo com a primeira perda de massa verificada nos resultados de

termogravimetria (TG) das blendas, assim como, a extração do teor de gel da borracha pura.

A Tabela 10 mostra com mais detalhes os valores das Tgs desses materiais em estudo. É possível visualizar que praticamente não existem diferenças significativas na transição vítrea entre as blendas compatibilizadas e não compatibilizada.

Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea (Tg) do PS, da blenda binária e das misturas compatibilizadas.

Amostras	Tg – fase vítrea (°C)
PS puro	98,5
PS/SBRr	95,3
PS/SBRr/SEBS (5%)	94,5
PS/SBRr/SEBS (7,5%)	94,2
PS/SBRr/SEBS (10%)	94,1
PS/SBRr/SBS (5%)	94,2
PS/SBRr/SBS (7,5%)	94,1
PS/SBRr/SBS (10%)	93,9

6.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 35 (a,b) são apresentadas as micrografias obtidas por MEV do PS com aumentos de 500x e 1000x, respectivamente.

Verifica-se na Figura 35 (a, b) um aspecto liso e homogêneo, que está associado à natureza frágil deste polímero de baixa resistência ao impacto, corroborando com o resultado da Figura 25. Além disso, verificam-se estrias correspondentes às marcas deixadas pelas trincas responsáveis pela ruptura do corpo de prova e que foi nucleada a partir do entalhe.

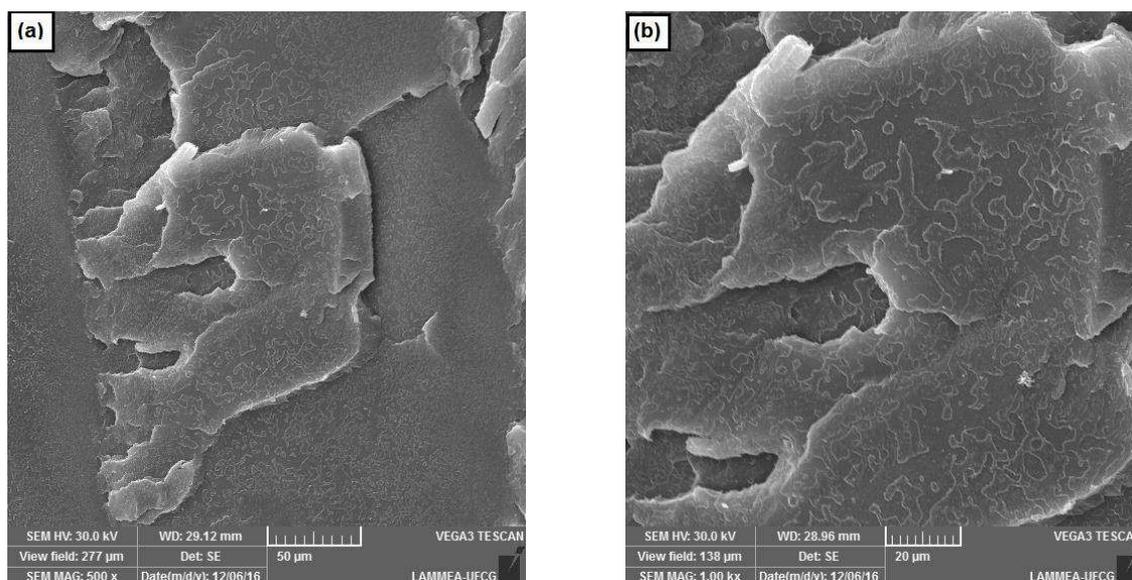


Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do PS.

As Figuras 36 a 42 ilustram as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da blenda binária (PS/SBRr) e das ternárias com aumento de 100x e 1000x, respectivamente.

As micrografias de todas as blendas, Figuras 36 a 42, revelam uma superfície morfologicamente típica de blendas imiscíveis, apresentando separação de fases de PS e SBRr. Além disso, visualiza-se em todas as morfologias alto índice de deformação plástica, na qual a fase dispersa não é facilmente verificada nas blendas compatibilizadas. Há claras evidências de um mecanismo de fratura mais dúctil, ou seja, com uma deformação plástica mais visível quando comparado à morfologia do PS que é típica de polímero vítreo (Figura 35). Contudo, o efeito da concentração dos compatibilizantes SEBS e SBS produz diferentes características superficiais.

A morfologia da blenda binária PS/SBRr, Figura 36a, mostra a presença de vazios em decorrência de partículas sacadas de SBRr durante o teste de impacto, indicando uma baixa adesão interfacial entre as fases, mostrando uma imiscibilidade. É possível verificar ainda a presença de vazios com diâmetros heterogêneos, corroborando com a larga distribuição granulométrica apresentada pela borracha. Além disso, visualiza-se superfícies lisas sem aspereza e início do processo de delaminação (Figura 36b), o que fortalece a suposição de má adesão. Se compararmos os resultados de resistência ao impacto com a morfologia, verifica-se

que a elevação da resistência ao impacto desta blenda se deve a um aumento apenas da fase elastomérica de SBRr (50%), provavelmente pelo fato do SBRr está ancorada a matriz de PS apenas pela miscibilidade entre os grupos estireno. A imiscibilidade entre o PS e a fase SBRr, visualizada através da morfologia da superfície de fratura, corrobora os resultados das propriedades mecânicas desse sistema, que foram inferiores às dos sistemas compatibilizados com SEBS e SBS.

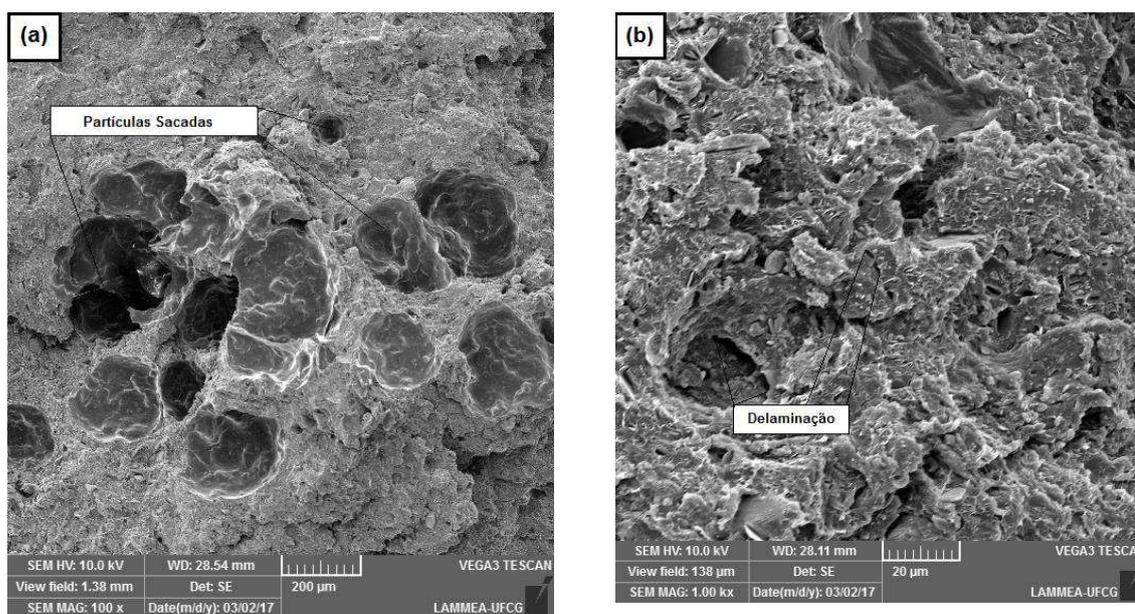


Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr (50/50%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.

Pode-se verificar a partir das Figuras 37 a 42 uma redução no número de vazios na morfologia das blendas compatibilizadas quando comparada ao da blenda binária. Além do mais, constata-se que os vazios apresentam diâmetros menores, indicando um refinamento no tamanho das partículas de borrachas. Esse comportamento está em concordância com estudos de Matos e Favis (1995), nos quais reporta-se que ao adicionar um compatibilizante a uma blenda polimérica, a fase dispersa tende a sofrer um refinamento no tamanho da partícula. O compatibilizante tende a se difundir para a interface, elevando a adesão entre as fases presentes. Sendo assim, é razoável sugerir que um dos fatores preponderantes para o aumento da resistência ao impacto das blendas compatibilizadas (Figura 25), se deve a diminuição do tamanho das partículas de

SBRr, uma vez que aumenta a área superficial das fissuras e melhora a transferência de tensões impostas ao sistema (Mélo *et al.*, 2000).

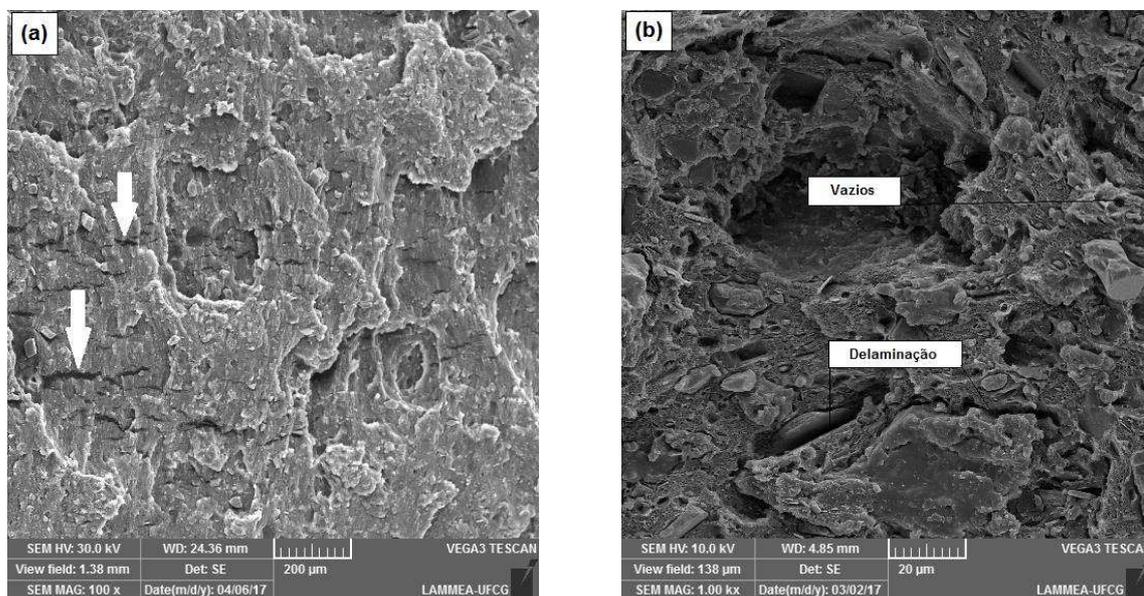


Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SEBS (47,5/47,5/5%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.

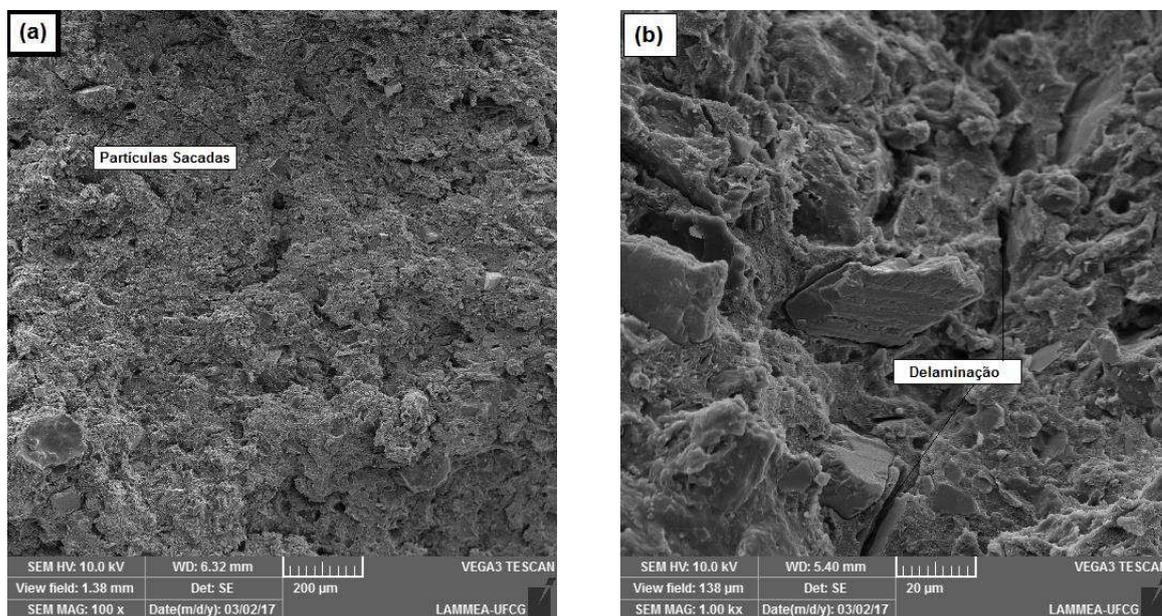


Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SEBS (46,25/46,25/7,5%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.

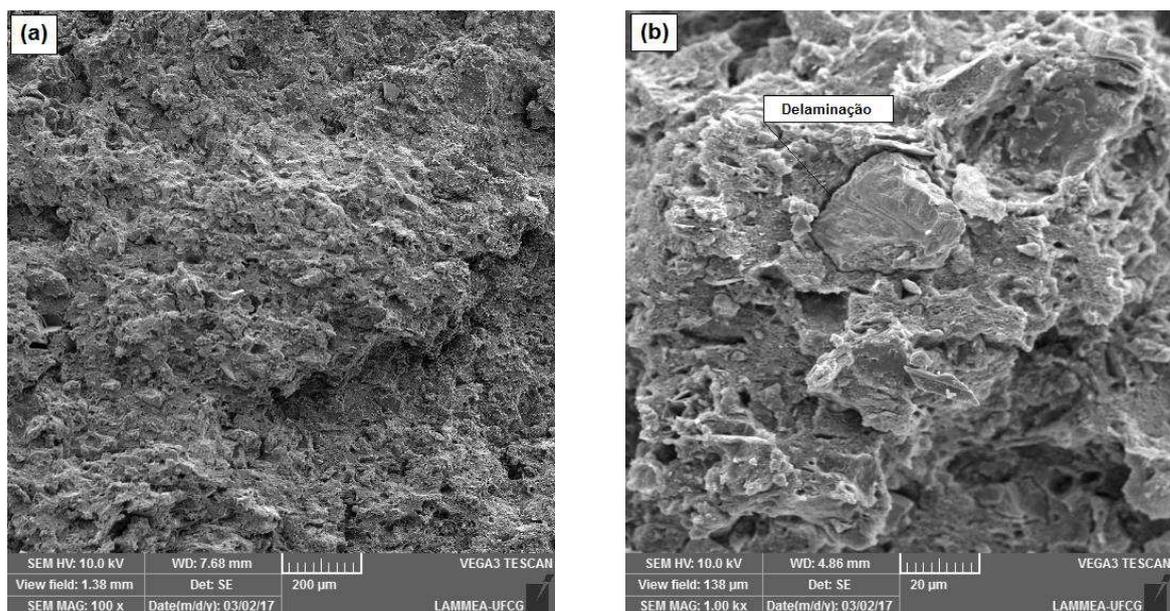


Figura 39 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SEBS (45/45/10%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.

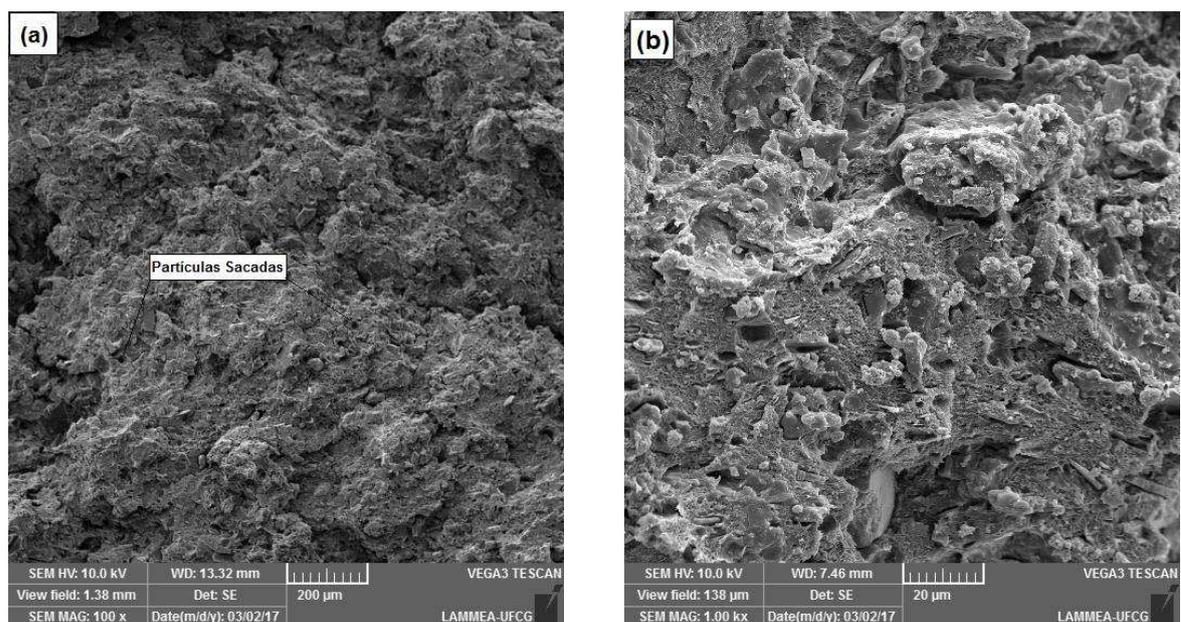


Figura 40 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.

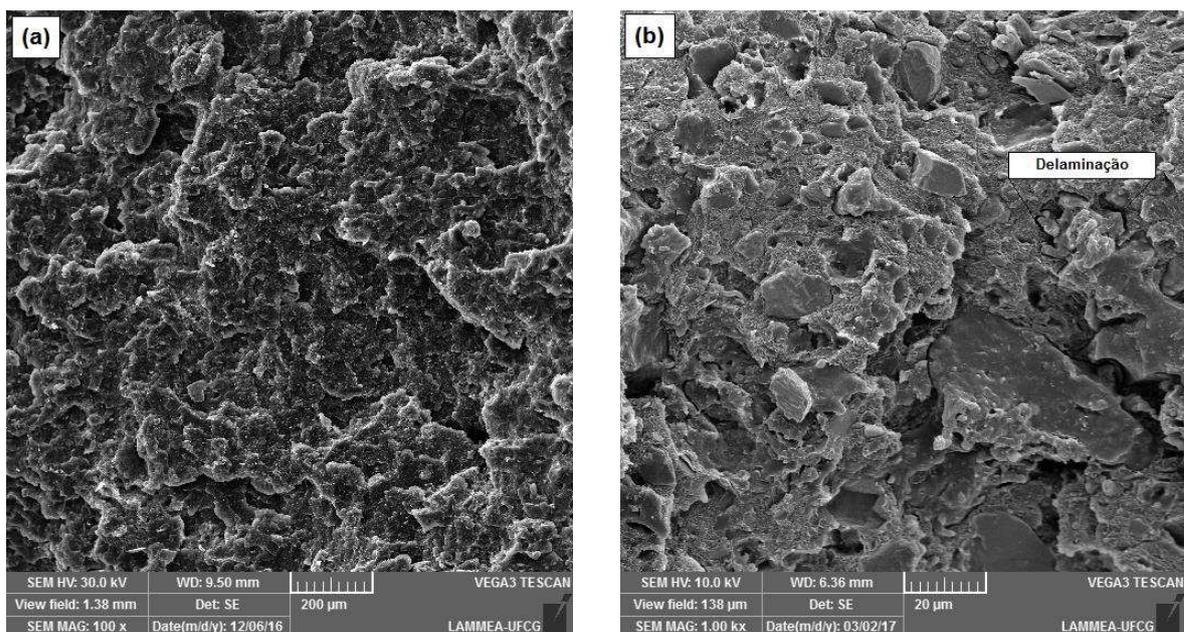


Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (46,25/46,25/7,5%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.

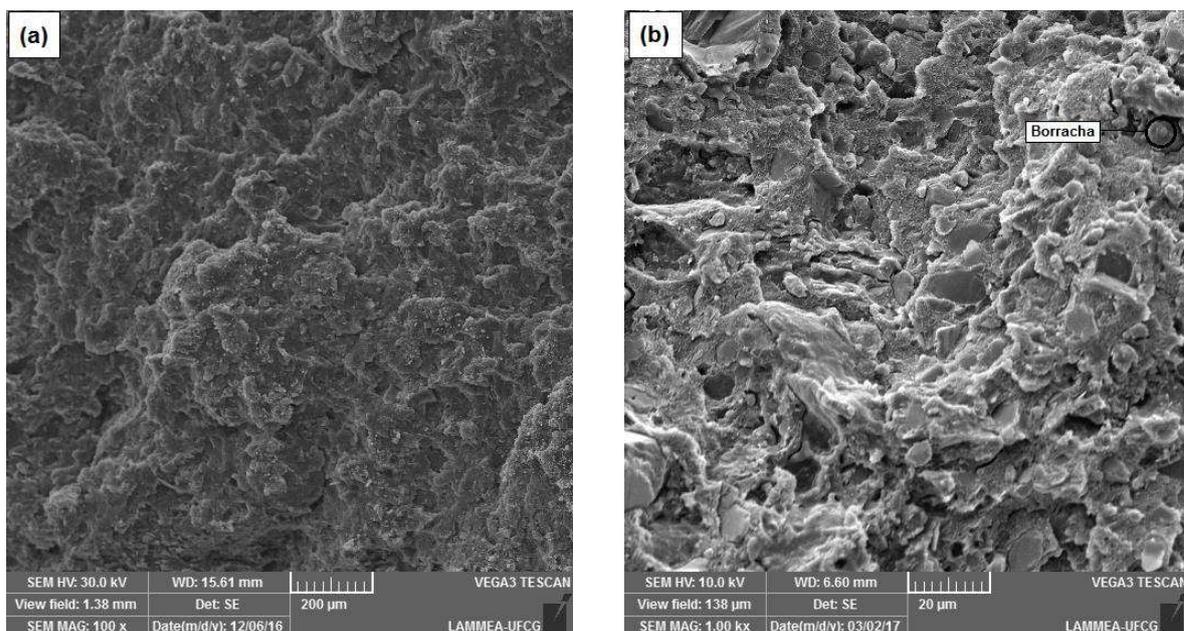


Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (45/45/10%) com: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.

Comparando a morfologia das blendas com 5, 7,5 e 10% dos compatibilizante SEBS e SBS, pode-se visualizar uma maior presença de delaminações mais profundas nas blendas contendo SEBS, enquanto as compatibilizadas com SBS praticamente não são verificadas. Isto indica uma maior

interação do compatibilizante SBS com as fases de PS e SBRr, gerando melhores propriedades mecânicas.

A presença de 5% de compatibilizante SEBS não é suficiente para estabilizar a morfologia, uma vez que na Figura 37a, constata-se a presença de fissuras largas (Setas brancas), indicando que esta concentração não foi suficiente para induzir uma forte interação entre o PS e o SBRr. Esta morfologia justifica a baixa resistência ao impacto desta blenda, já que a mesma apresenta apenas um discreto aumento na resistência ao impacto em comparação com a blenda não compatibilizada. Todavia, as blendas contendo 7,5 e 10% de SEBS refletiram em morfologias mais estáveis, não apresentando fissuras e reduzindo a espessura das delaminações. Provavelmente, estes resultados refletiram em uma melhor resistência ao impacto à medida que aumenta o teor deste copolímero.

O uso a partir de 5% de SBS já é suficiente para estabilizar a morfologia de da blenda PS/SBRr, reduzindo a tensão interfacial de forma mais evidente, uma vez que praticamente não é perceptível a presença de delaminação. A morfologia das blendas contendo SBS corrobora o desempenho superior nas propriedades mecânicas, provavelmente da maior miscibilidade do SBS com o SBRr e o PS, fortalecendo a interface independente do teor do compatibilizante. A boa interação deste compatibilizante é visualizada na Figura 42b, onde a partícula de borracha está aderida ao plano, indicando que a interface não rompeu, o que é importante para o desempenho sob impacto.

O comportamento de polímeros tenacificados com borracha está diretamente relacionado com a sua morfologia, tamanho médio das partículas e teor de elastômero (Canevarolo, 2006). Sendo assim, torna-se importante correlacionar os resultados de resistência ao impacto das blendas ternárias com SBS e SEBS que apresentaram melhores desempenhos na resistência ao impacto com a morfologia das mesmas.

A Figura 43 (a,b) ilustra as morfologias das blendas contendo 10% de SBS e SEBS com ampliação de 25000x, respectivamente.

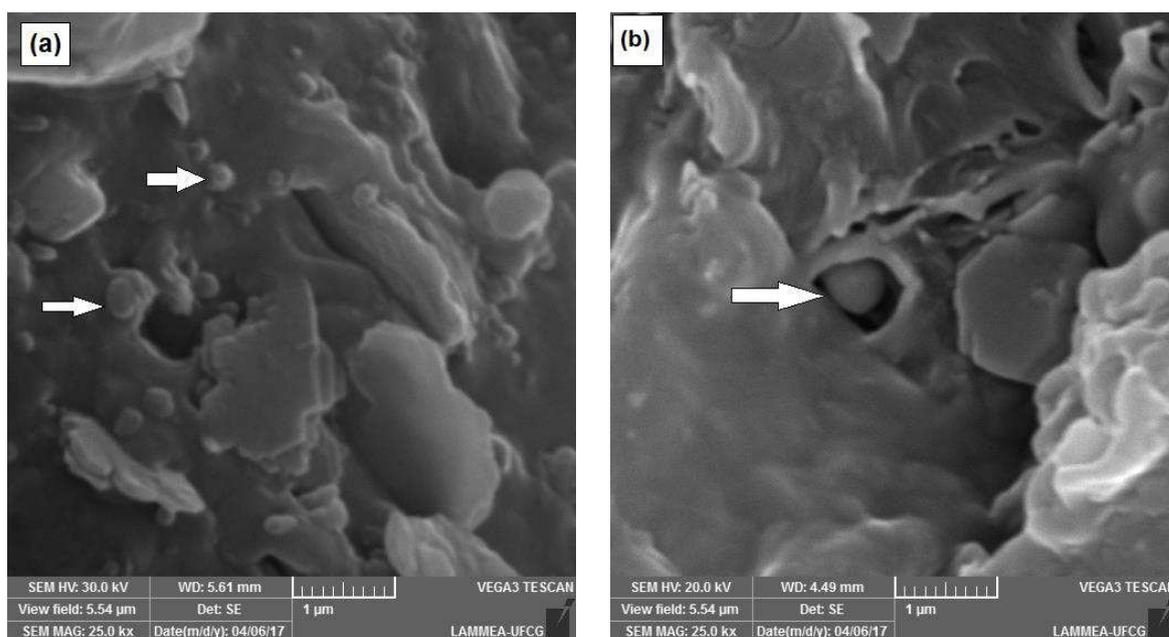


Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 25000x das blendas: (a) PS/SBRr/SBS (45/45/10%) e (b) PS/SBRr/SEBS (45/45/10%).

A blenda compatibilizada com 10% de SBS induziu uma melhor adesão entre as fases quando comparada a blenda com SEBS, como pode ser observado comparativamente nas micrografias 43 (a,b). Esta hipótese está melhor evidenciada ao verificar as setas brancas, onde constata-se partículas de SBRr aparentemente bem aderidas no plano (Figura 43a), indicando uma boa adesão interfacial entre o PS e o SBRr compatibilizada com SBS. A verificação destas partículas é um aspecto particularmente importante, uma vez que indica que a transferência de tensões foi eficaz entre o PS e o SBRr, favorecendo um bom desempenho sob impacto. Por outro lado, mesmo utilizando 10% de SEBS a interação interfacial não foi tão expressiva, uma vez que observa-se uma com baixa adesão entre o PS e o SBRr, reforçando a ideia de que somente os grupos estirenos interagiram.

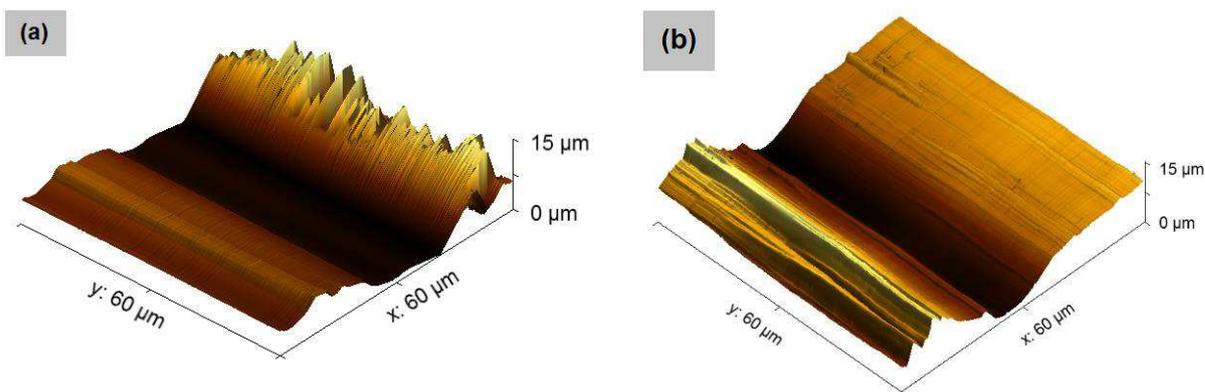
A blenda PS/SBRr/SBS (10%) provavelmente alcançou um tamanho de partículas ideal, uma vez que apresenta um desempenho sob impacto superior em relação aos demais materiais deste trabalho. Além disso, visualiza-se que a morfologia, Figura 43a, apresenta uma distribuição bimodal (seta branca), o que provavelmente favorece as distribuições de tensões. Essa suposição é confirmada no trabalho de Veronese (2003), onde foi relatado que o tamanho ideal de partículas quando se busca a tenacificação do material é aquela que promove maior resistência

ao impacto. A maior efetividade na resistência ao impacto se dá em distribuição bimodal de partículas de borracha, apresentando uma população de partículas pequenas e outras maiores. As partículas menores iniciam as microfissuras, enquanto as maiores terminam e controlam a propagação. A característica da morfologia da blenda contendo 10% de SBS justifica os altos valores de resistência ao impacto encontrado para essa blenda.

6.2.12 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma ferramenta de grande relevância no estudo de polímeros, uma vez que se pode estudar a morfologia da superfície, distribuição de fases por topografia ou por diferença do módulo de elasticidade. Além disso, é possível detectar variações entre os diferentes componentes de uma blenda polimérica, assim como, a distribuição de fases destes materiais (Hermann *et al.*, 1997).

A Figura 44 (a, b, c, d, e, f e g) apresenta as imagens obtidas por AFM da blenda PS/SBRr e das misturas ternárias com 5; 7,5 e 10% de SBS e SEBS, respectivamente. As imagens apresentadas correspondem à topografia das amostras de corpos de prova do teste de impacto.



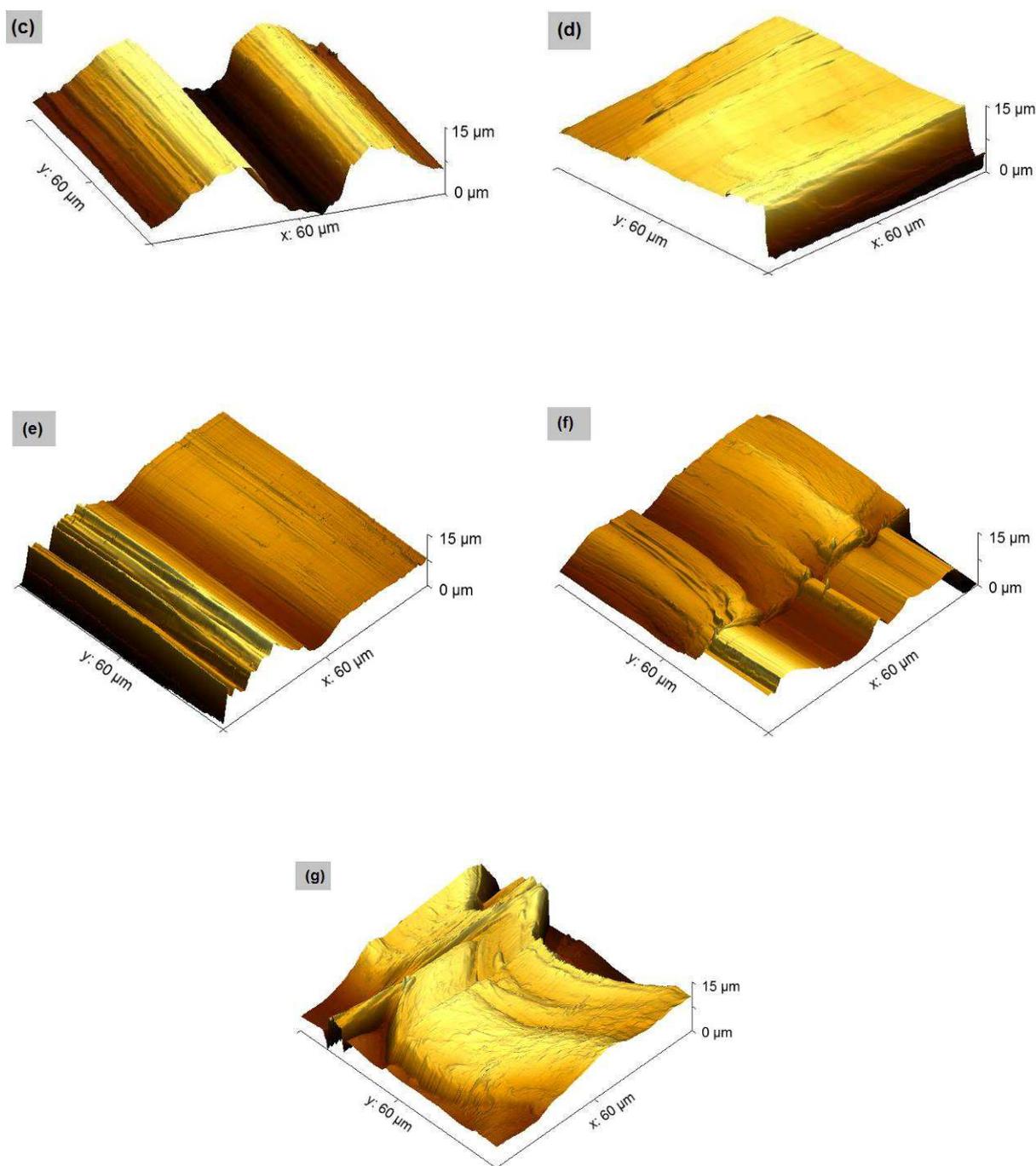


Figura 44 - Micrografias obtidas por AFM das blendas: (a) PS/SBRr (50/50%); (b) PS/SBRr/SBS (5%); (c) PS/SBRr/SBS (7,5%); (d) PS/SBRr/SBS (10%); (e) PS/SBRr/SEBS (5%); (f) PS/SBRr/SEBS (7,5%); e (g) PS/SBRr/SEBS (10%).

Analisando as imagens topográficas, Figura 44 (a, b, c, d, e, f e g), é possível observar que todas as blendas são constituídas de duas fases distintas, sendo uma região escura e outra clara, indicando que se trata de um sistema heterogêneo. Neste caso, trata-se de blendas imiscíveis, o que corrobora com o MEV. No trabalho

de Lee *et al.* (2007), os autores associam essas regiões mais escuras às fases rígidas, indicando fases de baixa elasticidade. Por outro lado, as fases claras visualizadas são correspondentes à fase elastomérica.

Observa-se que ao utilizar o teor de 50% de SBRr na blenda binária (Figura 44a), há uma tendência da superfície ficar mais rígida, uma vez que esta tende a ficar mais escura quando comparada com as blendas ternárias, refletindo em uma maior resistência à penetração para a blenda PS/SBRr e corroborando com os resultados do ensaio de dureza.

Comparando as morfologias das blendas compatibilizadas, nota-se que à medida que se aumenta o teor dos compatibilizantes SBS e SEBS, as superfícies tendem a ficar mais clara, sendo mais evidente ao utilizar 10% de compatibilizante. Neste caso, tem-se uma indicação de uma maior distribuição da fase elastomérica na superfície, o que favorece as blendas a tornarem-se mais macias, induzindo uma menor dureza, assim como também, indícios de uma menor quantidade de cargas inorgânicas distribuídas na superfície.

6.3 PROPRIEDADES DAS BLENDA FOTODEGRADADAS

Verificou-se que as misturas de poliestireno com a borracha reciclada (SBRr) resultam em materiais tenazes, principalmente, quando são compatibilizadas. Entretanto, muitas borrachas são insaturadas, conferindo baixa estabilidade foto-oxidativa às blendas (Libio *et al.*, 2012). Neste caso, geralmente, ocorre uma drástica redução das propriedades mecânicas, reduzindo o tempo de vida útil nas aplicações. Nesta etapa do trabalho, será avaliado o efeito da fotodegradação nas propriedades mecânicas das blendas, assim como também, mudanças químicas e análise superficial.

6.3.1 Resistência ao Impacto

Na Figura 45 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.

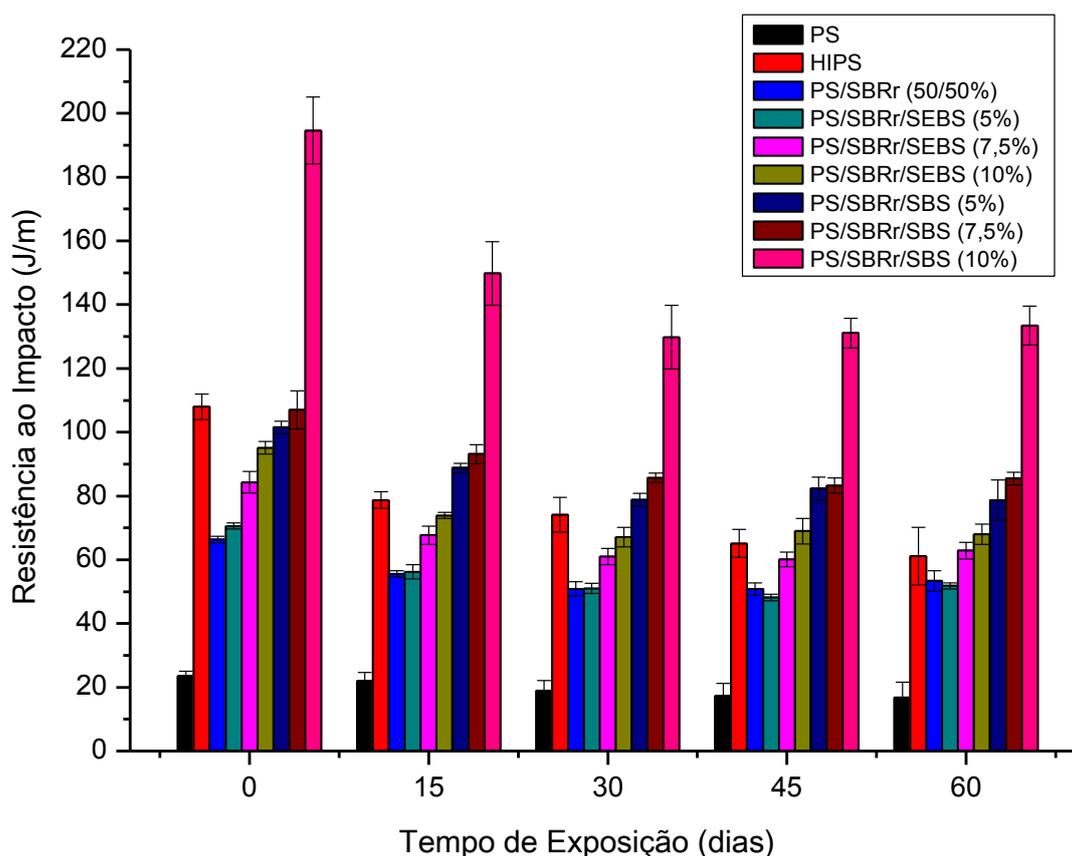


Figura 45 - Resistência ao impacto do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.

Verifica-se que o PS apresenta uma diminuição na resistência ao impacto com o envelhecimento fotoquímico, chegando a uma perda de 28,5% ao término de 60 dias, indicando uma acentuada fragilidade (Verificar os valores numéricos no Apêndice B). Já para o HIPS, a perda desta propriedade foi mais significativa com o tempo de exposição, atingindo 43,4% de perda em 60 dias. O comportamento do PS e do HIPS é típico de materiais que sofreram cisão molecular ou reticulação (Freitas *et al.*, 2007). A literatura mostra que a degradação do HIPS ocorre para comprimento de onda superior a 300 nm, iniciando com a formação de hidroperóxidos na posição alílica da fase polibutadieno (PB), o que acarreta perda de propriedades mecânicas

(Piton e Rivaton, 1996; Prasad e Singh, 1998). Todavia, nos estudos de Ghaffar *et al.*(1977b), eles também associam a perda na resistência ao impacto do HIPS à reações de reticulação na fase borrachosa, aumentando assim a rigidez. Essa suposição é corroborada com o resultado de módulo de elasticidade sob tração do HIPS fotodegradado.

É possível verificar, Figura 45, que os valores da resistência ao impacto de todas as blendas, independentemente de serem compatibilizadas ou não, diminuem significativamente nos 15 dias iniciais do envelhecimento fotodegradativo. Navarro (2009) associa essa perda a um período de indução, em que o consumo de oxigênio ocorre numa taxa muito baixa, seguida de uma auto-aceleração até um ponto de estabilização. É exatamente durante a auto-aceleração que a degradação é mais intensa, reduzindo drasticamente a propriedade mecânica. Por outro lado, a partir de 15 dias de envelhecimento nas blendas, a variação na resistência ao impacto ocorre em uma taxa bem menor, apresentando tendência de estabilização, ou seja, não observam-se efeitos deletérios significativos nessa propriedade, independente da amostra.

Segundo De Paoli (2009), a miscibilidade dos componentes de uma blenda afeta a sua estabilidade de uma forma não previsível. Em alguns casos, a miscibilidade produz uma estabilização e em outros uma desestabilização. A separação de fases e/ou a presença de agentes de compatibilização em blendas parcialmente miscíveis ou imiscíveis influencia a estabilidade do material devido às diferentes interações que podem ocorrer entre os componentes nas interfaces. Nas blendas PS/SBRr e PS/SBRr/SEBS (5%), observa-se que para todos os intervalos avaliados de fotodegradação, não há variação significativa na resistência ao impacto entre si, evidenciando que apresentam mecanismos de fotodegradação similares. Todavia, ao adicionar 7,5 e 10% de SEBS, constata-se uma maior performance na resistência ao impacto quando comparada à blenda não compatibilizada, o que sugere que a partir de 7,5% de SEBS, o mesmo auxilia em retardar os efeitos da fotodegradação sobre a resistência ao impacto com o decorrer do tempo de exposição. Verifica-se ainda que a adição de 10% de SEBS na blenda PS/SBRr, induz uma alteração e inversão de comportamento na resistência ao impacto na faixa de 45 a 60 dias de envelhecimento, onde a blenda apresenta uma sutil elevação na resistência ao impacto em relação ao HIPS comercial.

Com a adição do SBS na mistura PS/SBRr, verifica-se que os valores da resistência ao impacto mantiveram-se em patamares mais elevados em qualquer faixa de envelhecimento (15 a 60 dias), em relação à blenda não compatibilizada e compatibilizada com SEBS. As blendas contendo 5 e 7,5% de SBS não apresentaram diferenças significativas na resistência ao impacto entre si, indicando que 5% já é suficiente para tornar a mistura fotoestável. Esta hipótese é reforçada quando observa-se que a partir de 15 dias de fotodegradação, as blendas compatibilizada com SBS já apresentam resistência ao impacto superior ao HIPS comercial. Pode-se pontuar ainda que, a blenda contendo 10% de SBS apresenta uma redução de 31,5% na resistência ao impacto ao término de 60 dias. Todavia, ainda mais elevada que o HIPS na faixa de 0 a 60 dias.

O comportamento das blendas PS/SBRr compatibilizadas com SBS apresentam uma tendência de maior estabilidade sobre os efeitos foto-oxidativos na resistência ao impacto quando comparada às misturas compatibilizadas com SEBS, o que de certa forma é intrigante, uma vez que o SBS possui insaturações no bloco butadiênico, o que favorece ao ataque foto-oxidativo. Já o SEBS é derivado da hidrogenação das ligações duplas do SBS, formando segmentos elastoméricos de etileno-butileno, menos propenso ao ataque foto-oxidativo (Libio *et al.*, 2012). Provavelmente, a maior miscibilidade dos componentes das blendas PS/SBRr/SBS tenha favorecido uma maior estabilidade foto-oxidativa, o que contribui para não ocorrer uma queda drástica da resistência ao impacto ao término de 60 dias.

É interessante notar o comportamento do HIPS em relação às blendas compatibilizadas ao término de 60 dias. Apesar de o HIPS comercial ser formulado com uma menor concentração de borracha em sua composição quando comparado com as blendas preparadas no laboratório (45 a 47,5% de SBRr), o mesmo mostrou-se mais sensível ao envelhecimento foto-oxidativo na resistência a impacto (Consultar os valores numéricos no Apêndice B). Presume-se que o composto de borracha reciclada (SBRr) apresente aditivos que podem minimizar ou estabilizar os efeitos do envelhecimento foto-oxidativo, como no caso dos antioxidantes e a presença de cargas. Rabelo (2000b) cita os efeitos dos bloqueadores de radiação ultravioleta que atuam na superfície do material, podendo ser cargas minerais como o talco e pigmentos como dióxido de titânio. A ação protetora desses aditivos em filtrar ou inibir a ação da luz, favorece para que a radiação UV não atinja o núcleo

dos corpos de prova, contribuindo para que a degradação torne-se restrita à superfície e auxiliando para que as perdas nas propriedades mecânicas sejam menores. A análise visual na seção transversal que será apresentada posteriormente confirmou que as blendas apresentaram degradação restrita a superfície, assim como, a presença desses aditivos foi identificada nas análises de EDS, FTIR e DRX.

6.3.2 Resistência à Tração

As Figuras 46, 47 e 48 ilustram os valores das propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração para o PS, HIPS e as blendas, antes e depois do ensaio de fotodegradação. A Figura 46 apresenta o efeito do tempo de exposição no módulo de elasticidade nos materiais.

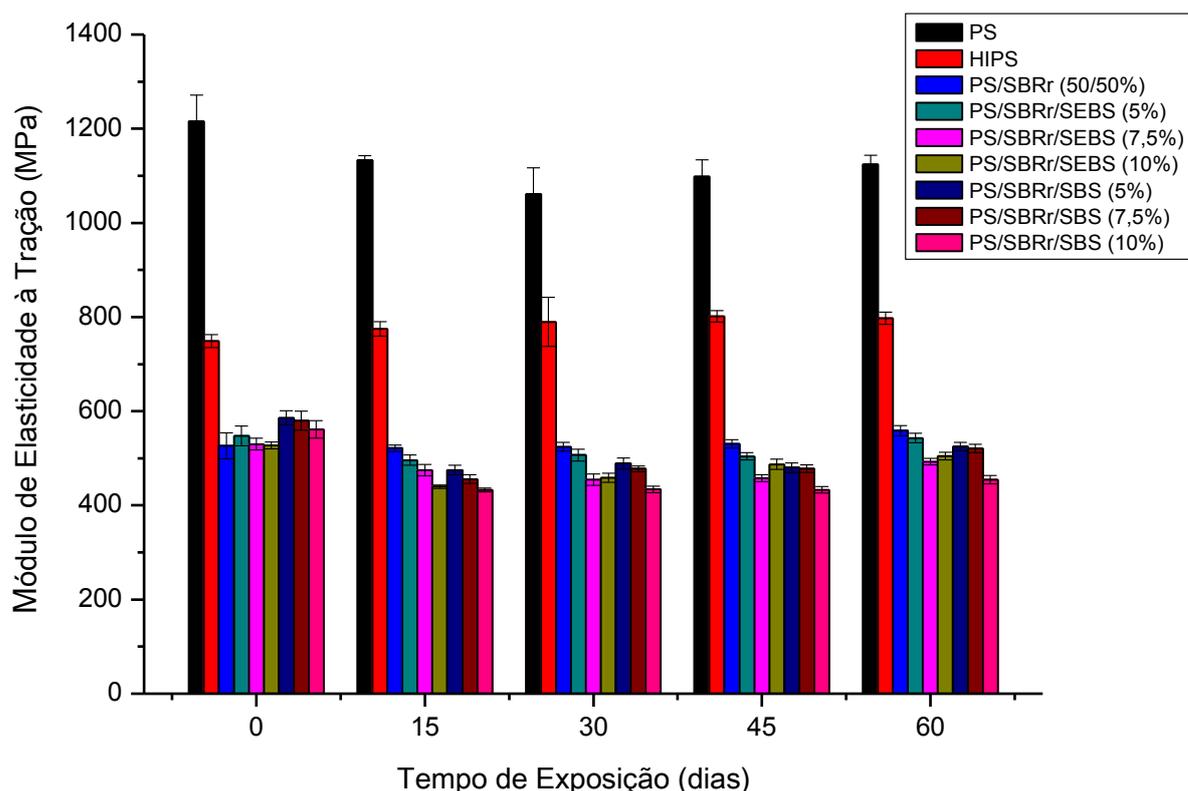


Figura 46 - Módulo de elasticidade à tração do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.

Verifica-se que os valores do módulo de elasticidade do poliestireno são característicos de polímero frágil, apresentando altos valores mesmo após 60 dias de fotodegradação. O PS sofreu uma redução no módulo nos 15 dias iniciais, seguido de

certa estabilização nos valores dessa propriedade, ocorrendo pequenas oscilações não significativas até 60 dias. Já para o HIPS, um discreto aumento no módulo de elasticidade é visualizado, provavelmente, devido a reações de reticulações que podem ocorrer durante o processo fotodegradativo da fase borrachosa do polibutadieno (Ghaffar *et al.*, 1977b). Fernandes *et al.* (2010) também observaram uma sutil elevação no módulo de elasticidade do HIPS, sendo associado a reticulações. Entretanto, para confirmar o fenômeno da reticulação no HIPS, o mesmo deverá passar por ensaio de extração de gel.

Assim como observado para a resistência ao impacto, verifica-se uma queda no módulo elástico sob tração durante os 15 dias iniciais de todas as blendas compatibilizadas, seguido de certa estabilização nos valores desta propriedade, ocorrendo pequenas variações até 60 dias. Neste caso, têm-se indícios de processos degradativos com de cisão de cadeias, reduzindo essa propriedade nos dias iniciais de exposição à radiação UV. Todavia, deve-se constatar que não ocorrem perdas drásticas no intervalo de 15 a 60 dias. Navarro (2009) relata que o módulo elástico sofre pouco efeito sob exposição prolongada, já que se trata de uma propriedade medida sob baixa amplitude de deformação e que só deveria variar nos tempos iniciais de exposição.

Percebeu-se também que com o decorrer do tempo de exposição, os valores para o módulo de elasticidade não tiveram diferenças significativas entre as blendas compatibilizadas com SBS e SEBS, apresentando valores semelhantes quando comparadas nas mesmas proporções. Já a blenda binária (PS/SBRr) praticamente não sofreu alterações no módulo elástico, mantendo-se dentro da faixa do desvio padrão de 0 a 60 dias. Ao término de 60 dias de fotodegradação, a blenda PS/SBRr apresenta um ganho de 6% no módulo elástico em relação a blenda não envelhecida, indicando que ocorreu um leve processo de reticulação associada a fase borrachosa. Os valores numéricos do módulo de elasticidade estão apresentados no Apêndice C.

A Figura 47 ilustra o efeito do tempo de exposição na resistência à tração do PS, HIPS e das blendas. Nota-se que a resistência à tração do PS apresenta um valor elevado, típico de polímero vítreo. Nos 15 dias iniciais de envelhecimento ocorre uma diminuição na resistência, seguida de uma tendência de estabilização com um leve aumento ao longo do envelhecimento. Por outro lado, o HIPS mostrou-

se mais sensível nesta propriedade apresentando uma diminuição significativa nos 15 dias iniciais. Porém, com o decorrer dos períodos de exposição, o HIPS oscilou os valores da resistência, especialmente, na sexta semana (45 dias), onde ocorre a maior perda desta propriedade. O Apêndice C mostra os valores da resistência à tração de todos os materiais investigados.

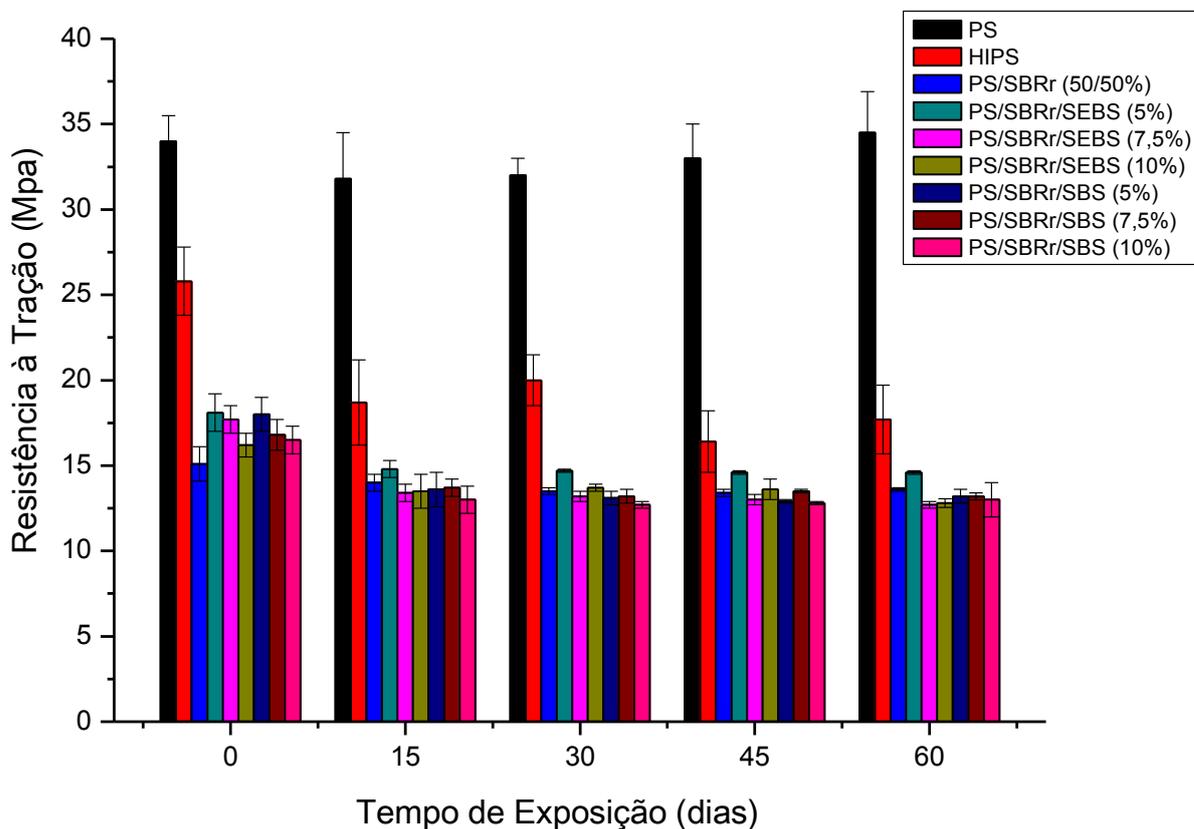


Figura 47 - Resistência à tração do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.

Como pode ser visto na Figura 47, todas as blendas apresentam uma tendência de redução nos valores da resistência à tração nos 15 dias iniciais de exposição. Contudo, após 15 dias as blendas apresentam uma estabilização nos valores da resistência com o aumento do tempo de exposição. No geral, verifica-se que o envelhecimento fotodegradativo praticamente não influencia na resistência à tração após 15 dias. Essa redução inicial dos valores de resistência à tração está associada, provavelmente, a uma camada frágil degradada formada na superfície da amostra e, conseqüentemente, durante o ensaio mecânico, facilita a propagação de trinca para o interior da amostra. A formação dessa camada degradada é devida às cisões moleculares sofridas durante o processo de degradação (Gardette *et al.*,

1995; Liu e Hu, 1996). Essa hipótese será confirmada com a análise superficial, onde serão verificadas fissuras nas amostras.

A literatura (Fechine *et al.*, 2014; Parres *et al.*, 2007; Sanchez *et al.*, 1999) evidencia que o alongamento na ruptura é a propriedade mecânica mais sensível aos efeitos da fotodegradação e os resultados da Figura 48 evidenciam isso, assim como, os valores expostos no Apêndice C.

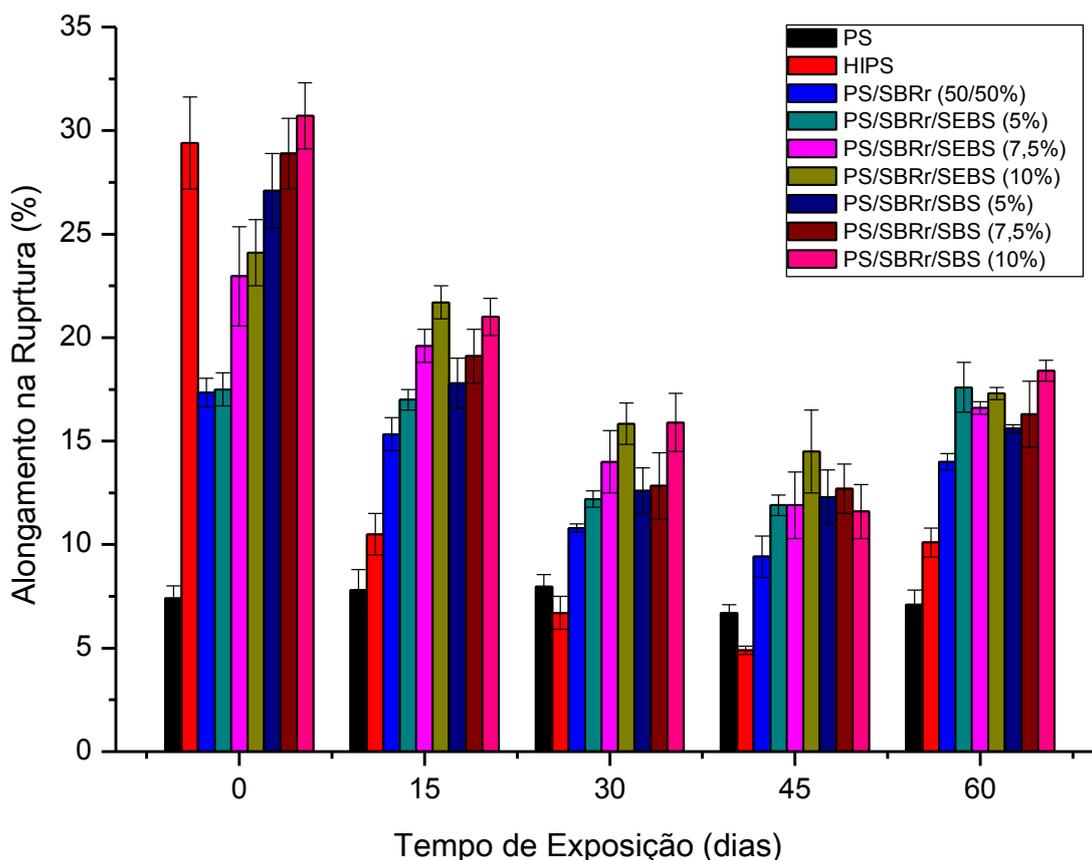


Figura 48 - Alongamento na ruptura do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente.

Verifica-se que o poliestireno é um material que apresenta pouca deformação antes de sua ruptura e, como pode ser visto na Figura 48, com o aumento do tempo de exposição do envelhecimento, o alongamento na ruptura sofre apenas pequenas variações. No caso do HIPS, os valores do alongamento na ruptura diminuíram com o aumento do tempo de exposição, apresentando uma drástica redução em seus valores até 45 dias. O comportamento do HIPS é típico de polímero que sofre cisão de cadeia ou reticulação, resultando em perda desta propriedade. Durante o processo fotodegradativo, as duplas ligações C=C do polibutadieno são os locais mais propensos para reações químicas, como reticulações, que reduz a

movimentação das cadeias, aumentando a fragilidade. Esse comportamento do HIPS corrobora com o módulo elástico sob tração.

Para o alongamento na ruptura, a perda de propriedade foi observada para todas as blendas, independente de ser compatibilizadas ou não, sendo mais acentuada em 45 dias de exposição. Constatou-se também, que com 15 dias de exposição, qualquer blenda apresenta desempenho superior no alongamento em relação ao HIPS, indicando que as blendas são menos sensíveis ao efeito deletério do envelhecimento fotodegradativo, sendo mais pronunciado a fotoestabilidade para as blendas compatibilizadas.

Para o tempo de 60 dias de exposição, verifica-se que o HIPS e todas as blendas apresentaram uma recuperação nos valores do alongamento na ruptura, sendo mais pronunciado para a blenda contendo 10% de SBS. No caso desta recuperação, este fato já foi observado na literatura (Sousa *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 2012). Os autores atribuem esse fenômeno a uma maior degradação superficial da amostra, onde a camada fortemente degradada é destacada do corpo de prova e não consegue transferir a tensão aplicada às camadas subsequentes. Por conseguinte, apenas as camadas internas são analisadas e, devido a essas estarem menos afetadas pela radiação UV, os valores de tensão na ruptura tendem a aumentar.

6.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR/ATR)

A Figura 49 ilustra os FTIR's do PS e do HIPS antes e após os diferentes intervalos de fotodegradação.

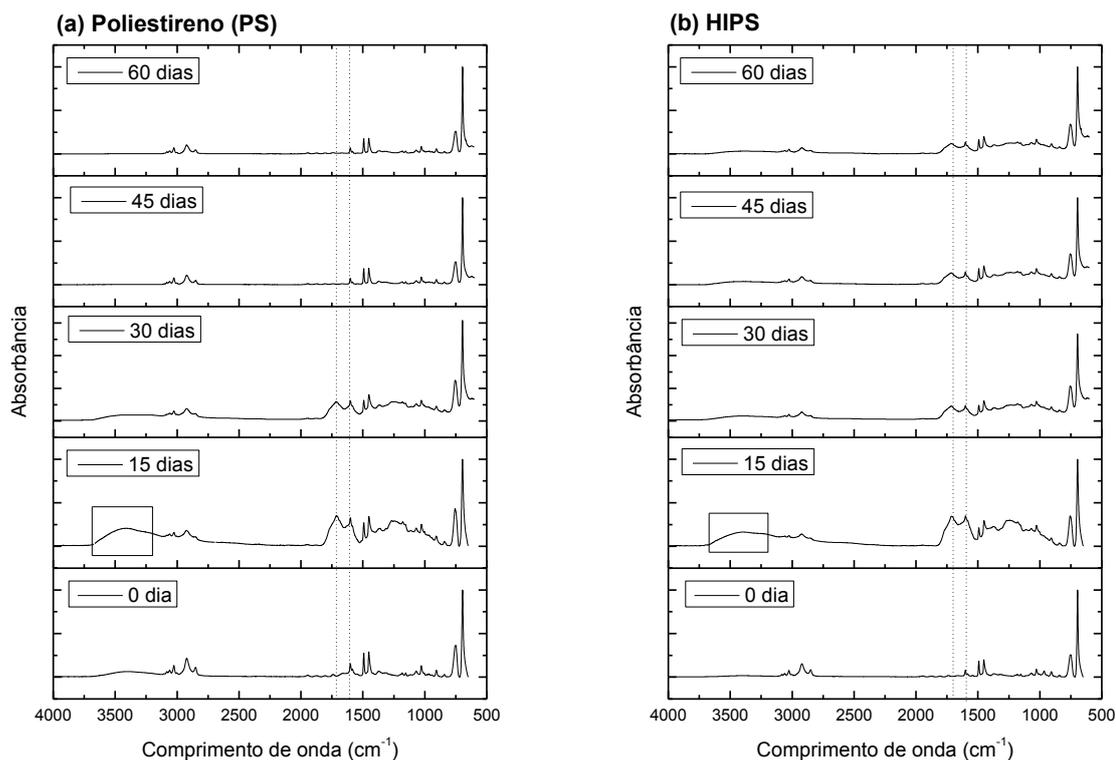


Figura 49 - Espectros de FTIR antes e após os diferentes intervalos de fotodegradação: (a) PS; e b) HIPS.

É possível verificar, Figura 49 (a,b), que o processo de envelhecimento do PS e do HIPS causam mudanças químicas na superfície das amostras, sendo que apresentam comportamentos similares. Os espectros do PS e do HIPS mostram uma banda aumentando de intensidade a 1685 cm^{-1} , sugerindo a formação de acetofenona ou um grupo carbonila terminal de uma cetona aromática (Mailhot e Gardette, 1992). A banda em 1725 cm^{-1} é atribuída à formação de novos grupos carbonilas, provavelmente cetonas alifáticas (Botelho *et al.*, 2004). As amostras fotodegradadas do PS e do HIPS em 15 dias de exposição, apresentam na zona de $3250\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, a formação de um ombro largo pouco intenso, demonstrando que a formação de hidroperóxidos é pouco significativa. Pode-se observar que as modificações são mais expressivas nos 15 dias iniciais no espectro de FTIR, seguido de certa tendência de diminuição e estabilização dos picos dos grupos carbonilas. O comportamento do PS e do HIPS indica maior taxa de degradação fotoquímica nos 15 dias iniciais de exposição à radiação UV, o que corrobora com as maiores perdas das propriedades mecânicas visualizadas neste período.

A Figura 50 mostra a evolução do FTIR da blenda PS/SBRr antes e após os intervalos de fotodegradação.

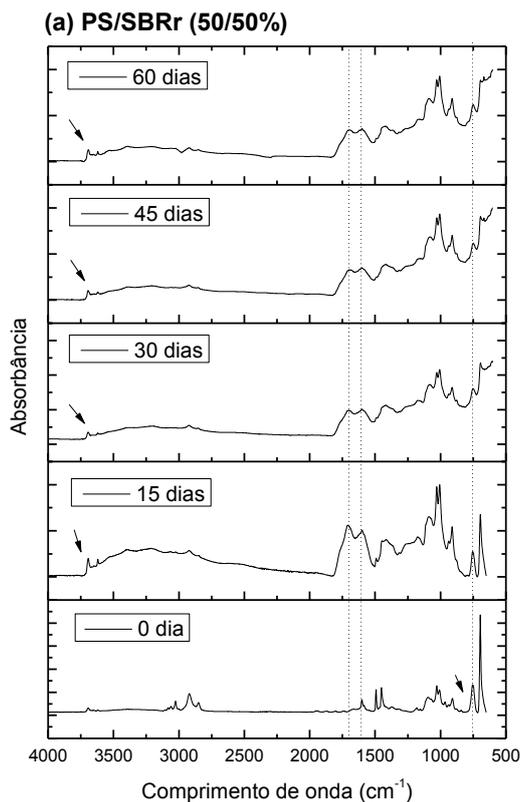


Figura 50 - Espectros de FTIR antes e após os diferentes intervalos de fotodegradação da blenda PS/SBRr.

Pode-se perceber na Figura 50, que nos comprimentos de ondas de 1685 e 1725 cm^{-1} existe um grande crescimento nesses picos com o passar de 15 dias de exposição. A presença destes picos demonstram a formação de grupos carbonilas, acetofenona e cetonas alifáticas, respectivamente. Esses são grupos formados por meio de reações de fotodegradação (Rabek, 1995). É possível constatar que a taxa de degradação é mais agressiva nos 15 dias iniciais, seguida de uma redução e estabilização dos picos de carbonilas. Essa constatação no FTIR está em concordância com as propriedades mecânicas.

A amostra fotodegradada de PS/SBRr apresenta, na zona de 3500-3750 cm^{-1} , bandas pouco intensas, indicando que a formação de grupos hidroperóxidos é pouco significativa. Nota-se ainda que, com o aumento do tempo de envelhecimento, ocorre o desaparecimento dos picos na região de 2800 a 3200 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial do grupo C-H aromático do poliestireno (Oscar *et al.*, 2007).

É verificado uma redução nas intensidades das bandas de absorção referentes à ligação C=C do butadieno ($\sim 754,8 \text{ cm}^{-1}$) em função do envelhecimento foto-oxidativo, indicando uma deterioração das propriedades elásticas desta fase. Essa averiguação corrobora com o comportamento de resistência ao impacto.

A Figura 51(a,b,c,d,e,f) evidencia as modificações químicas das blendas compatibilizadas com SEBS e SBS antes e após os intervalos de fotodegradação.

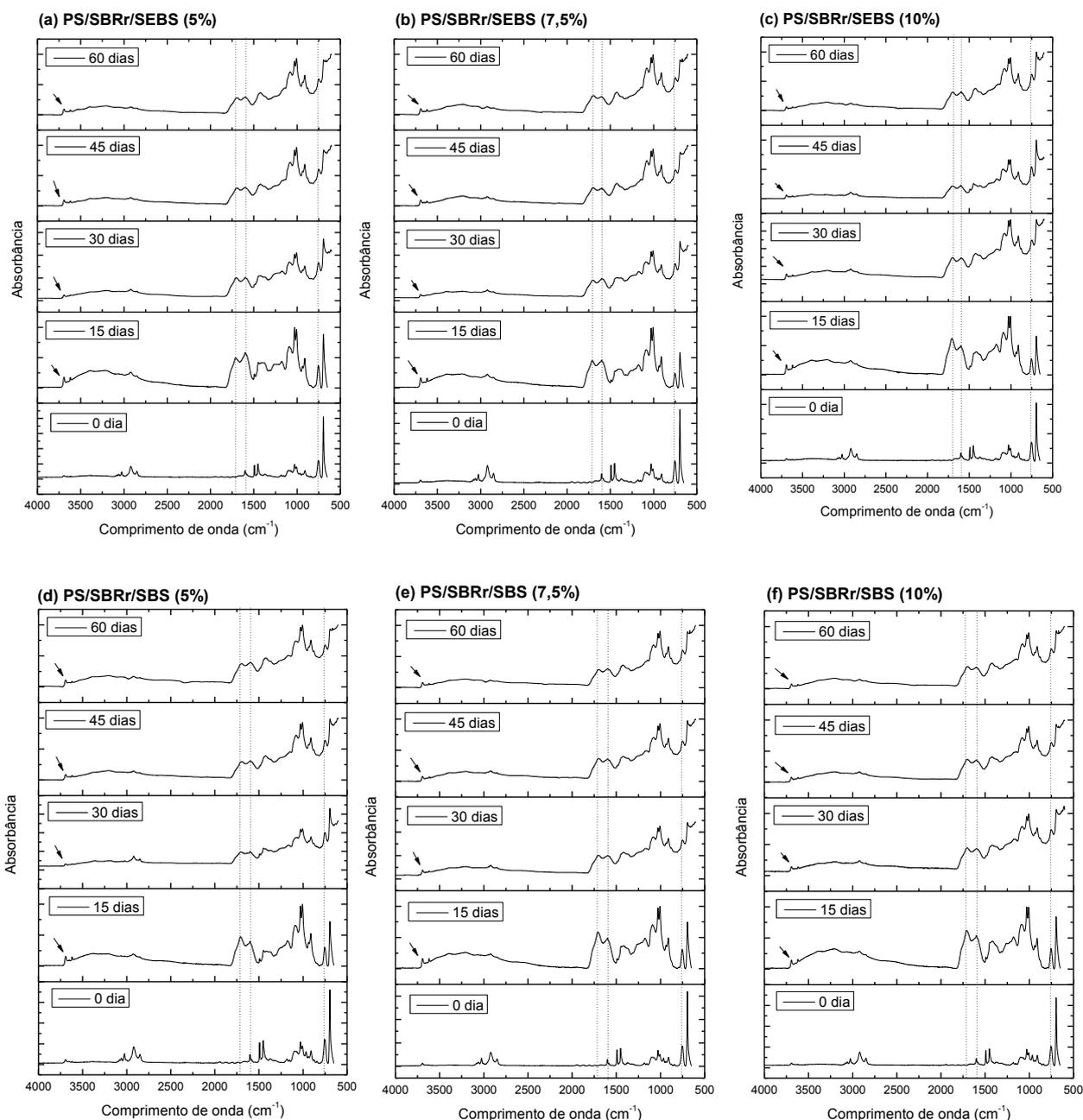


Figura 51 - Espectros de FTIR's antes e após os diferentes intervalos de fotodegradação das blendas compatibilizadas, para: (a) 5; (b) 7,5; (c) 10% de SEBS; e (d) 5; (e) 7,5; (f) 10% de SBS.

Observa-se que independente do compatibilizante, SEBS ou SBS, as blendas compatibilizadas e submetidas à fotodegradação, apresentam modificações químicas semelhantes à mistura não compatibilizada (PS/SBRr).

A Figura 51 (a,b,c,d,e,f) ilustra o crescimento das bandas referentes aos grupos carbonilas, 1685 e 1725 cm^{-1} , acetofenona e cetonas alifáticas, respectivamente. A banda do hidroperóxidos é visualizado na faixa 3500-3750 cm^{-1} , apresentando pouca intensidade. O comportamento das blendas compatibilizadas com, SBS e SEBS, indica que o grupo carbonila permanece sendo a principal modificação química gerada pelo processo fotodegradativo. Pontua-se também que, as bandas das carbonilas são mais intensas nos 15 dias iniciais de envelhecimento, seguida de uma redução e estabilização nas intensidades até 60 dias de exposição. Os espectros de FTIR's indicam que todas as blendas expostas por 15 dias sofreram degradações mais severas. Esses resultados ratificam os ensaios mecânicos, já que a carbonila é o produto resultante da degradação, provocando redução nas propriedades mecânicas.

A banda correspondente às ligações insaturadas do butadieno ($\sim 754,8 \text{ cm}^{-1}$) mostra uma mudança no formato, acompanhado de uma redução na intensidade, sugerindo que a degradação das blendas ocorre principalmente na fase borrachosa com a formação de hidroxilas e, principalmente, carbonilas. Piton e Rivaton (1996) relata que as duplas ligações representam regiões vulneráveis ao ataque fotodegradativo. A literatura (Prasad e Singh, 1998; Saron e Felisberti, 2004; Saron *et al.*, 2007) mostra que o PS tenacificado com polibutadieno, a degradação tem início com a formação de hidroperóxidos na posição alílica da fase polibutadieno. A decomposição por absorção de fótons dos hidroperóxidos leva a formação de α,β -carbonilas insaturadas que após foto-oxidação perdem a insaturação.

6.3.4 Análise de Cor

Na Figura 52 são apresentadas as fotografias das amostras de corpos de prova de impacto do PS, HIPS, a blenda binária e as ternárias não envelhecidas e envelhecidas, respectivamente. É possível visualizar, nitidamente, os efeitos provocados pelo envelhecimento fotoquímico na superfície dos materiais ao longo do período de ensaio. Verifica-se que com o envelhecimento, as blendas, o PS e o HIPS tornam-se amarelados de maneira intensa nos 15 dias iniciais. Com o aumento do tempo de envelhecimento, a cor das amostras praticamente não se altera mais, mantendo um padrão constante da cor amarela.

De Paoli (2009) afirma que o amarelamento é uma clara indicação da ocorrência de degradação com reações de oxidação. Além disso, têm-se indícios de grupos cromóforos na superfície da amostra que resulta em uma menor penetração da radiação no material.



Figura 52 - Evolução do envelhecimento fotodegradativo do PS, HIPS, da blenda binária e das misturas ternárias.

Nota-se em todas as blendas um amarelamento mais intenso quando comparado ao HIPS e o PS, indicando que provavelmente as blendas apresentam uma maior quantidade de grupos cromóforos absorvendo radiação na superfície degradada, diminuindo a transmitância da radiação UV para o interior dos corpos de prova. Essa constatação é importante, uma vez que diminui os efeitos da radiação UV nas propriedades mecânicas.

Deve-se levar em consideração que a borracha reciclada da indústria de calçados apresenta componentes de baixo peso molecular como verificado por Termogravimetria (TG). Provavelmente, pode ter ocorrido durante o envelhecimento, a migração de componentes de baixo peso molecular e óleos extensores para a superfície, sendo que o óleo apresenta tonalidade transparente a amarelado, o que intensificaria a coloração amarela na superfície das blendas.

Estas alterações visuais no PS, HIPS e nas blendas podem ser quantificadas a partir de análises de colorimetria. Conforme Salari e Ranjbar (2008), a maioria dos polímeros estirênicos e as borrachas com insaturações, geralmente, apresentam modificações na tonalidade quando submetidos à degradação com temperatura. Um dos métodos mais utilizados para estudar as propriedades óticas é medir os valores tristímulos (L^* , a^* e b^*). Porém, neste trabalho, serão explorados os parâmetros L^* e b^* . Esses resultados indicam as alterações nas tonalidades dos materiais em função do tempo de exposição. A Figura 53 ilustra o comportamento dos materiais frente à luminosidade (L).

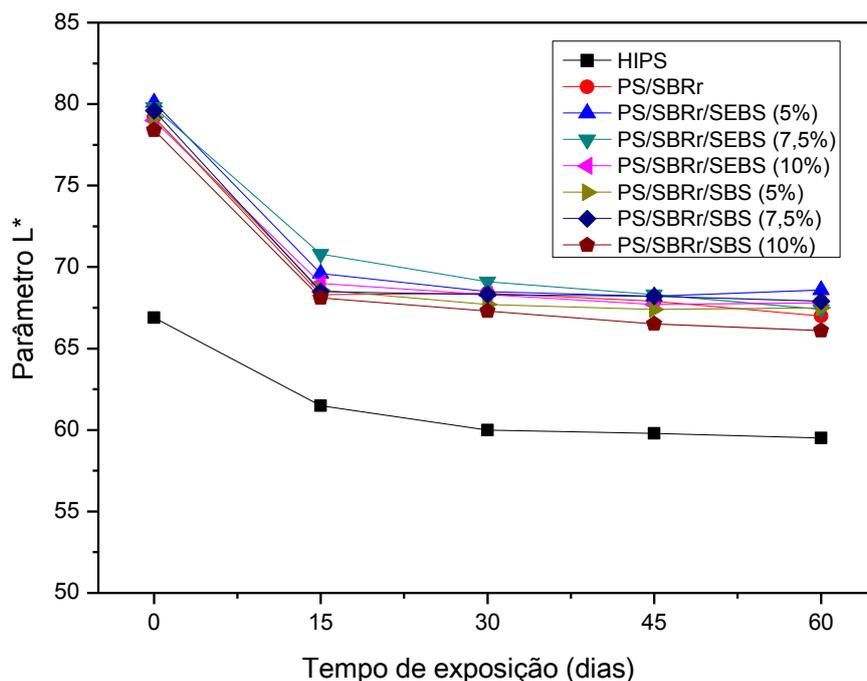


Figura 53 - Parâmetro de luminosidade (L^*) do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas, respectivamente.

Nas coordenadas de cor, o eixo L^* representa a luminosidade, uma medida direta da cor na superfície que varia entre zero (preto) a 100 (branco). É possível visualizar que os materiais apresentam uma alta luminosidade quando não envelhecidos, sendo mais pronunciado para as blendas. Uma clara tendência de aumento no valor da luminosidade quando se adiciona a borracha reciclada (SBRr), indicando uma predisposição ao branco para todas as composições. Essa constatação corrobora com as análises de EDS e DRX, onde foram mapeadas diversas cargas brancas na composição da borracha. Com base nos valores obtidos para os materiais com compatibilizante e sem compatibilizante, observa-se que, praticamente, não existe nenhuma influência dos compatibilizantes sobre a coloração, indicando que a borracha reciclada é quem altera a luminosidade das blendas.

No que diz respeito ao PS, os resultados não foram apresentados na Figura 53, uma vez que o mesmo é transparente. Portanto, o fundo utilizado na análise poderia exercer influência no resultado do PS. Já o HIPS, apresenta uma luminosidade menor quando comparada as blendas, provavelmente em decorrência das blendas serem mais opacas com uma tonalidade branca mais intensa.

Observa-se para todos os materiais, Figura 53, uma redução contínua na luminosidade (L^*) nos 15 dias iniciais de fotodegradação, seguida de uma estabilização com pequenas variações não significativas no intervalo de 15 a 60 dias de exposição. O comportamento desses materiais na luminosidade corrobora com a análise visual (Figura 52). As amostras apresentaram um rápido amarelamento nos 15 dias iniciais de exposição à radiação UV, seguida de uma tonalidade amarela constante. As alterações observadas no amarelamento foram acompanhadas com decréscimo na luminosidade.

A Figura 54 representa o gráfico do eixo b^* , cor primária, sendo que os valores positivos de b^* são destinados a quantificar a intensidade da cor amarela, enquanto os valores negativos indicam o azul.

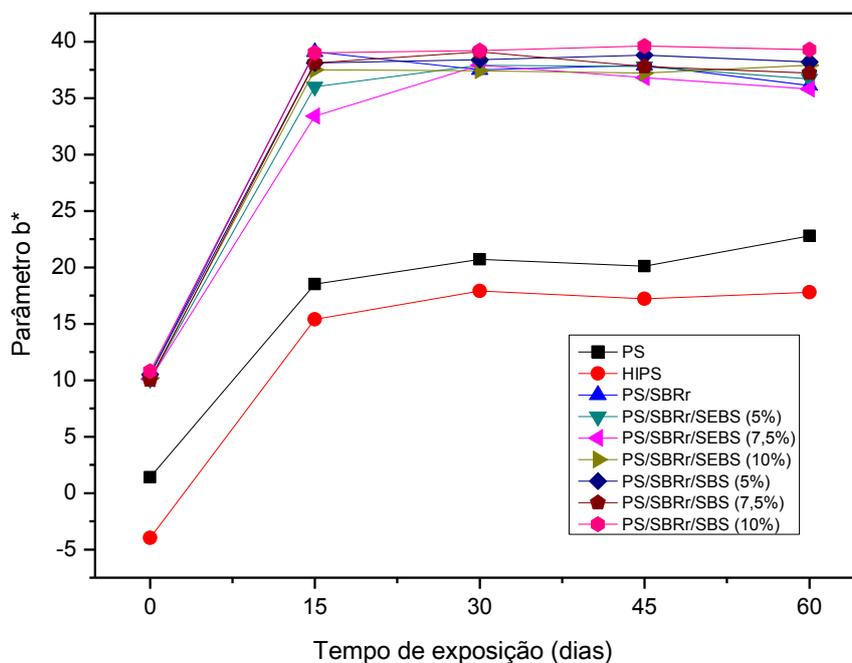


Figura 54 - Evolução da tonalidade amarela/azul (b^*) do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e envelhecidas, respectivamente.

É possível verificar que o PS e HIPS praticamente não apresentam tendência de modificação da sua cor para amarelado quando não envelhecidos. Por outro lado, todas as blendas não envelhecidas, já apresentam certa indicação para coloração amarelada. O comportamento das blendas está associado à presença de aditivos presentes na borracha.

Observa-se na Figura 54 que ao submeter todos os materiais ao envelhecimento fotodegradativo, os mesmos apresentam uma elevação acentuada no amarelamento nos 15 dias iniciais e, posteriormente, certa estabilização na tonalidade amarela com pequenas flutuações não significativas até 60 dias. É visualizado também que, ao adicionar a borracha reciclada no poliestireno (PS), independente da mistura ser compatibilizada ou não, a coloração amarelada tende a ficar mais intensa, provavelmente devido à alta concentração de borracha, o que aumenta o número dos grupos cromóforos. Todavia, deve-se levar em conta a presença de aditivos que tenham migrado para a superfície como óleos extensores, tornando a topografia amarelada, assim como, os efeitos prévios da degradação. Os resultados do parâmetro b^* estão coerentes com a análise visual da Figura 52.

Constatou-se que o amarelamento foi mais intenso nos primeiros 15 dias de exposição da fotodegradação, aspecto que coincidiu com as maiores perdas das propriedades mecânicas, o que leva a indícios de que esse parâmetro b^* auxilia indiretamente para mensurar a influência da degradação nas propriedades mecânicas. Comportamento similar também foi verificado por Salari e Ranjbar (2008).

Libio *et al.* (2012) indicam que a coloração amarelada está associada à presença de radicais livres, os quais induzem reações de oxidação no material, com formação de compostos de carbonila. Essa hipótese corrobora com as análises de FTIR.

6.3.5 Análise superficial

A Figura 55 ilustra as superfícies transversais do PS, do HIPS, da blenda PS/SBRr e das misturas ternárias, onde pode-se constatar a extensão da profundidade da radiação UV nos corpos de prova ao término de 60 dias.

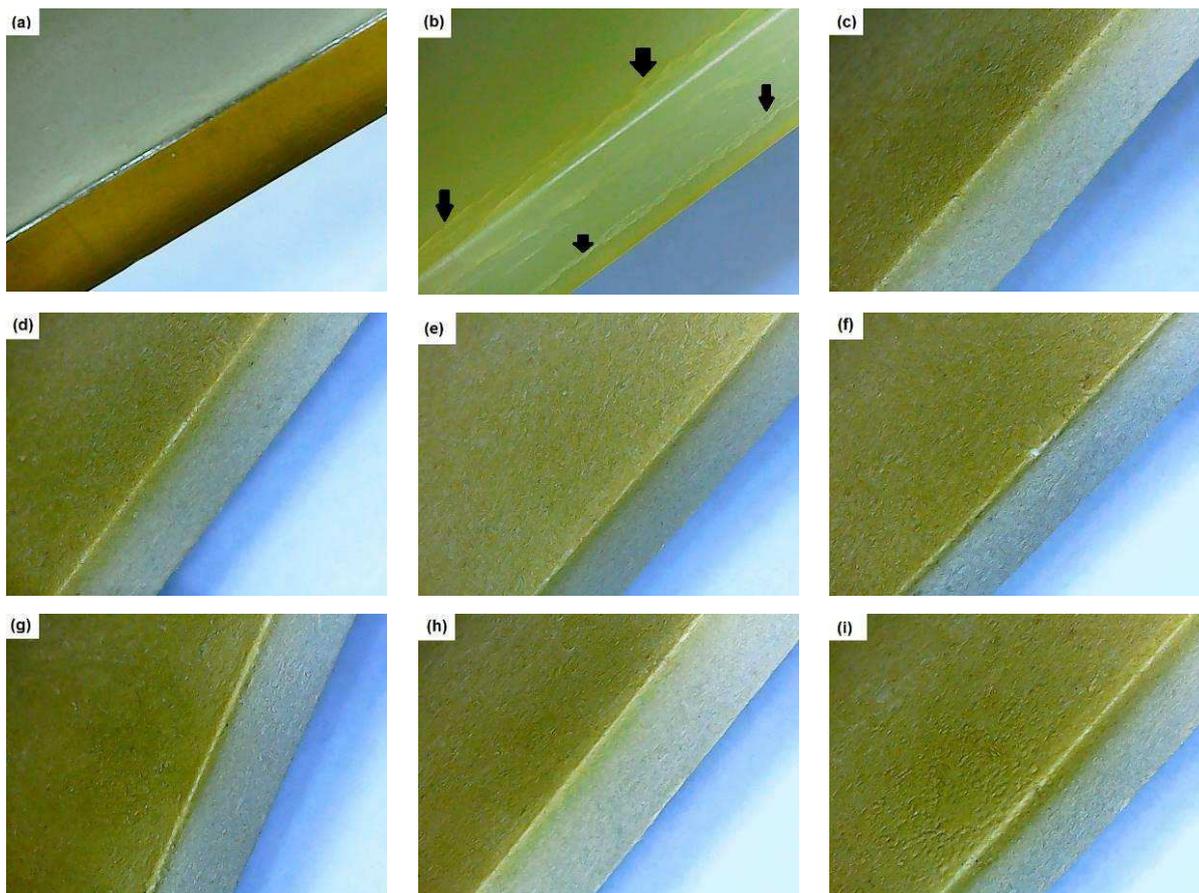


Figura 55 - Extensão da profundidade da radiação UV no PS, HIPS, na blenda binária e nas blendas compatibilizadas ao término de 60 dias, para: (a) PS; (b) HIPS; (c) PS/SBRr; (d) PS/SBRr/SEBS (5%); (e) PS/SBRr/SEBS (7,5%); (f) PS/SBRr/SEBS (10%); (g) PS/SBRr/SBS (5%); (h) PS/SBRr/SBS (7,5%); e (i) PS/SBRr/SBS (10%).

Observa-se que o PS e o HIPS apresentam um amarelamento intenso ao término de 60 dias, chegando a um alto grau de transmitância da radiação UV, atingindo todo núcleo do corpo de prova, o que sugere uma degradação uniforme. Contudo, é possível visualizar que a fotodegradação foi mais agressiva para o HIPS, apresentando formação de fissuras laterais (setas pretas) com padrões lineares, além do aumento da aspereza. Este comportamento provavelmente está relacionado a tensões residuais, as quais geraram fissuras em consequência da fragilização superficial durante o envelhecimento fotodegradativo. O comportamento do HIPS está em concordância com as propriedades de resistência ao impacto e alongamento na ruptura.

O comportamento das blendas não compatibilizadas e compatibilizadas, em geral, apresentam características similares em que, a degradação foto-oxidativa fica retida preferencialmente na superfície das amostras. A extensão da degradação das

blendas, ou seja, a profundidade da penetração da radiação UV é menos intensa no núcleo das blendas quando comparadas ao PS e o HIPS, provavelmente pela presença de altas quantidades de grupos cromóforos na superfície das blendas, que minimiza a transmitância da radiação para o interior da amostra (Waldman e De Paoli, 2008). Essa constatação visualizada nas fotografias torna-se importante, uma vez que corrobora com as propriedades mecânicas, onde a fotodegradação não provoca grandes efeitos deletérios.

Nota-se que todas as blendas apresentam uma opacidade mais elevada em relação ao HIPS, possivelmente por causa da composição complexa da borracha reciclada, principalmente, a presença de cargas. Para Fernandes *et al.* (2012), quanto mais opaco for o material, a radiação UV apresenta dificuldade em ser transmitida para o interior da amostra e, por isso, os danos causados nas propriedades não são tão drásticos. Esta observação está consistente com os resultados de propriedades mecânicas.

Navarro (2000) relata que a presença de cargas como o talco, alteram as propriedades mecânicas do material exposto à radiação UV, uma vez que impede uma ação drástica da luz e do oxigênio. O talco pode atuar como barreira para esses dois elementos de degradação, reduzindo a espessura da camada degradada e, conseqüentemente, favorecendo uma maior retenção das propriedades mecânicas originais do material. A presença de talco e outras cargas foram detectadas nas análises de EDS e DRX e, por essa razão, justifica a degradação das blendas terem ficados restritos a superfície.

6.3.6 Microscopia Ótica

As micrografias das superfícies do PS, HIPS, da blenda binária e das ternárias não envelhecidas e expostas à luz UV durante 30 e 60 dias estão apresentadas nas Figuras 56 a 60. As micrografias obtidas estão com uma ampliação de 100x.

É possível visualizar para um período de 30 dias de exposição, Figura 56, que o PS já começa a formação de fissuras superficiais. Porém, somente em 60 dias de envelhecimento que o comprimento, quantidade e a profundidade das fissuras ficam maiores (setas pretas), apresentando características lineares e, distribuídas

uniformemente por toda a superfície do material. As micrografias superficiais do PS indicam uma fragilização com o decorrer do ensaio fotodegradativo, o que corrobora com os ensaios mecânicos e FTIR. Para melhor visualização dos defeitos superficiais consultar Apêndice D.



Figura 56 - Micrografias obtidas por MO das superfícies do PS, para: (a) 0; (b) 30; e (c) 60 dias, respectivamente.

Observa-se na Figura 57 que o HIPS apresenta um comportamento diferenciado em relação ao PS. É possível visualizar que inicialmente, o HIPS apresenta uma superfície lisa e homogênea. Porém, quando submetido ao envelhecimento, a superfície do HIPS fica deteriorada, sendo mais pronunciada em 60 dias. Constata-se um aumento considerável na aspereza, indicando uma elevação na degradação superficial, o que refletiu nas perdas das propriedades mecânicas. Aparentemente, a superfície do HIPS apresenta descamações superficiais associadas a camadas frágeis degradadas. Sousa *et al.* (2006) relatada que esse comportamento superficial é a prováveis reações de reticulação, que podem ocorrer juntamente com as reações de cisão da cadeia. Essa hipótese está consistente com o módulo elástico do HIPS fotodegradado.

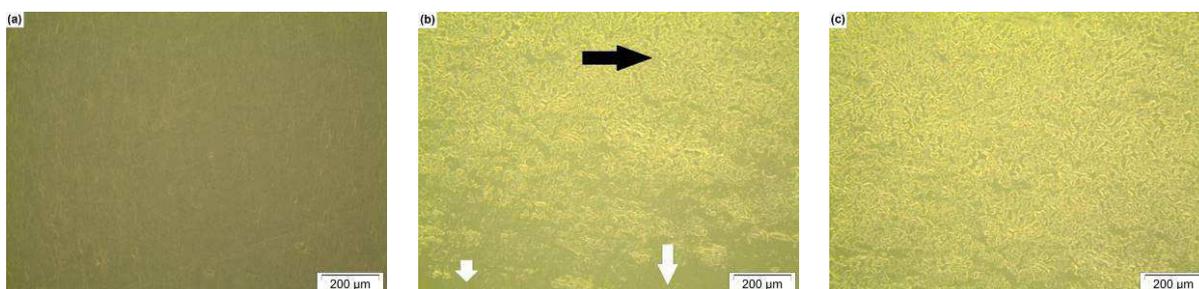


Figura 57 - Micrografias obtidas por MO das superfícies do HIPS, para: (a) 0; (b) 30; e (c) 60 dias, respectivamente.

A Figura 58 mostra o comportamento da blenda não compatibilizada (PS/SBRr) sob efeito da radiação UV. É possível perceber o início do processo degradativo em 30 dias, iniciando com uma pequena cavidade localizada. Com a intensificação do envelhecimento, a superfície fica mais deteriorada, com a presença de algumas cavidades. A presença de cavidades na superfície em decorrência da radiação UV pode facilitar a difusão do oxigênio às camadas mais internas, potencializando a degradação e reduzindo as propriedades mecânicas (Kaczmarek *et al.*, 2005; Kaczmarek e Oldak, 2005). O maior número de cavidades superficiais da blenda PS/SBRr, provavelmente influenciou nas maiores perdas de resistência ao impacto e alongamento na ruptura quando comparada as blendas compatibilizadas.



Figura 58 - Micrografias obtidas por MO das superfícies da blenda PS/SBRr, para: (a) 0; (b) 30; e (c) 60 dias, respectivamente.

A Figura 59 mostra a evolução superficial das blendas PS/SBRr/SEBS em função do teor do compatibilizante e tempo de exposição à radiação UV. Verifica-se que as blendas contendo 5 e 7,5% de SEBS apresentaram um fissuramento superficial mais intenso, sendo mais evidente para a compatibilizada com 5%. Por outro lado, a blenda com 10% de SEBS, aparentemente, apresenta uma superfície mais estável, indicando que provavelmente foi menos intenso as reações de degradação. Esta suposição é confirmada com as propriedades mecânicas, onde constata-se que a blenda contendo 10% de SEBS apresenta os maiores níveis de preservação destas propriedades quando comparadas com as compatibilizadas com 5 e 7,5% de SEBS.

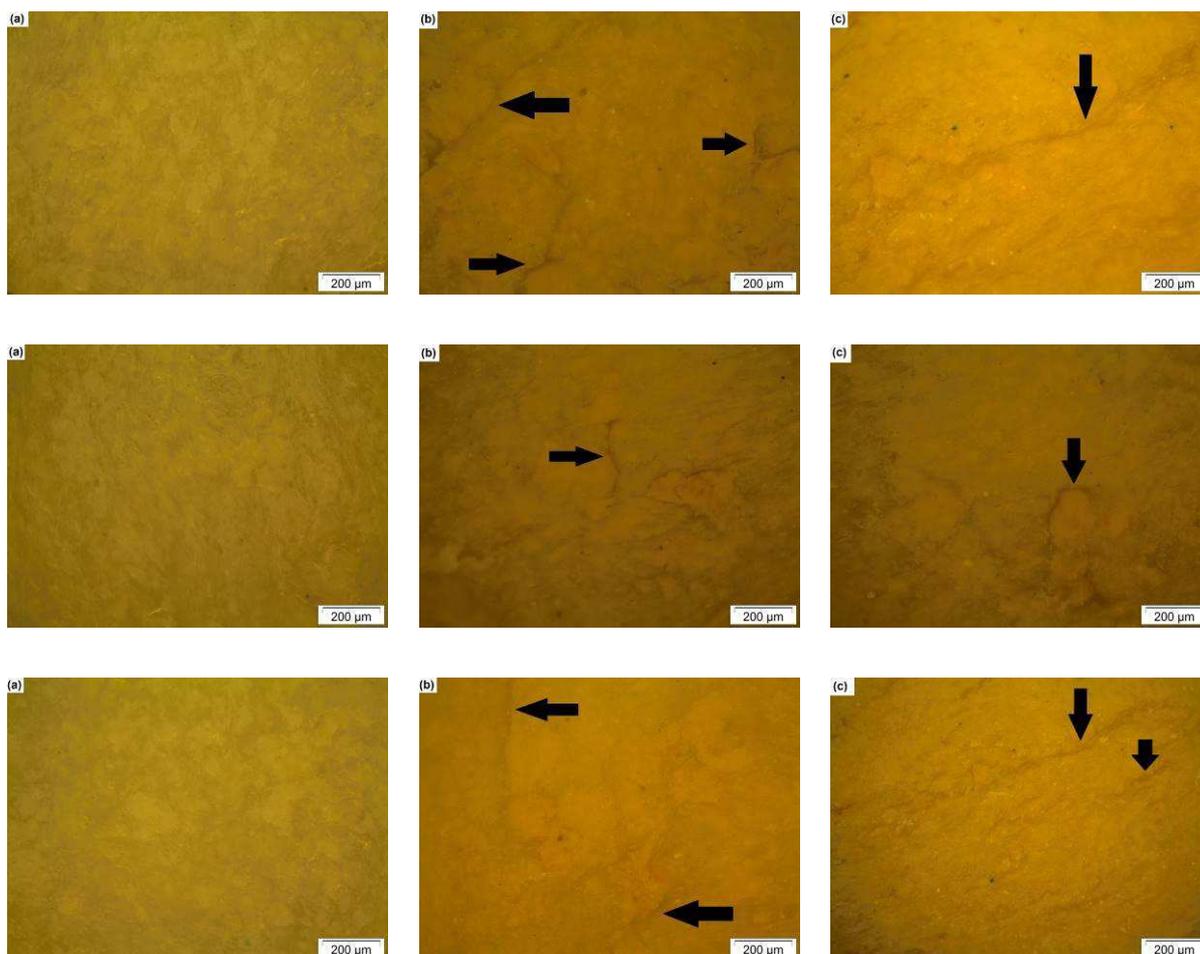


Figura 59 - Micrografias obtidas por MO das superfícies das blendas PS/SBR/SEBS, para: 5% (a,b,c); 7,5% (a,b,c); e 10% (a,b,c) durante 0, 30 e 60 dias, respectivamente.

A Figura 60 ilustra o comportamento superficial das blendas PS/BRr compatibilizadas com 5; 7,5 e 10% de SBS em função do envelhecimento. É possível constatar que as blendas contendo 5 e 7,5% de SBS apresentam poucas fissuras e algumas pequenas cavidades localizadas. Já a blenda contendo 10% de SBS apresenta uma superfície mais densa e estável, com poucas fissuras, o que torna-se importante para não ocorrer perdas drásticas das propriedades mecânicas.

No geral, as avaliações das superfícies de todos os materiais, indicaram uma maior estabilidade para as blendas compatibilizadas com SBS, onde as mesmas foram menos propensas para formação de defeitos superficiais. Neste caso, refletiu-se nas propriedades mecânicas, onde as blendas compatibilizadas com SBS apresentaram os maiores valores ao término de 60 dias de exposição. Supõem-se que a maior miscibilidade entre os constituintes das blendas PS/SBRr/SBS tenham

formada uma camada mais eficiente, refletindo em um melhor distribuição das cargas presentes no SBRr, o que leva a uma menor transmitância da radiação UV.

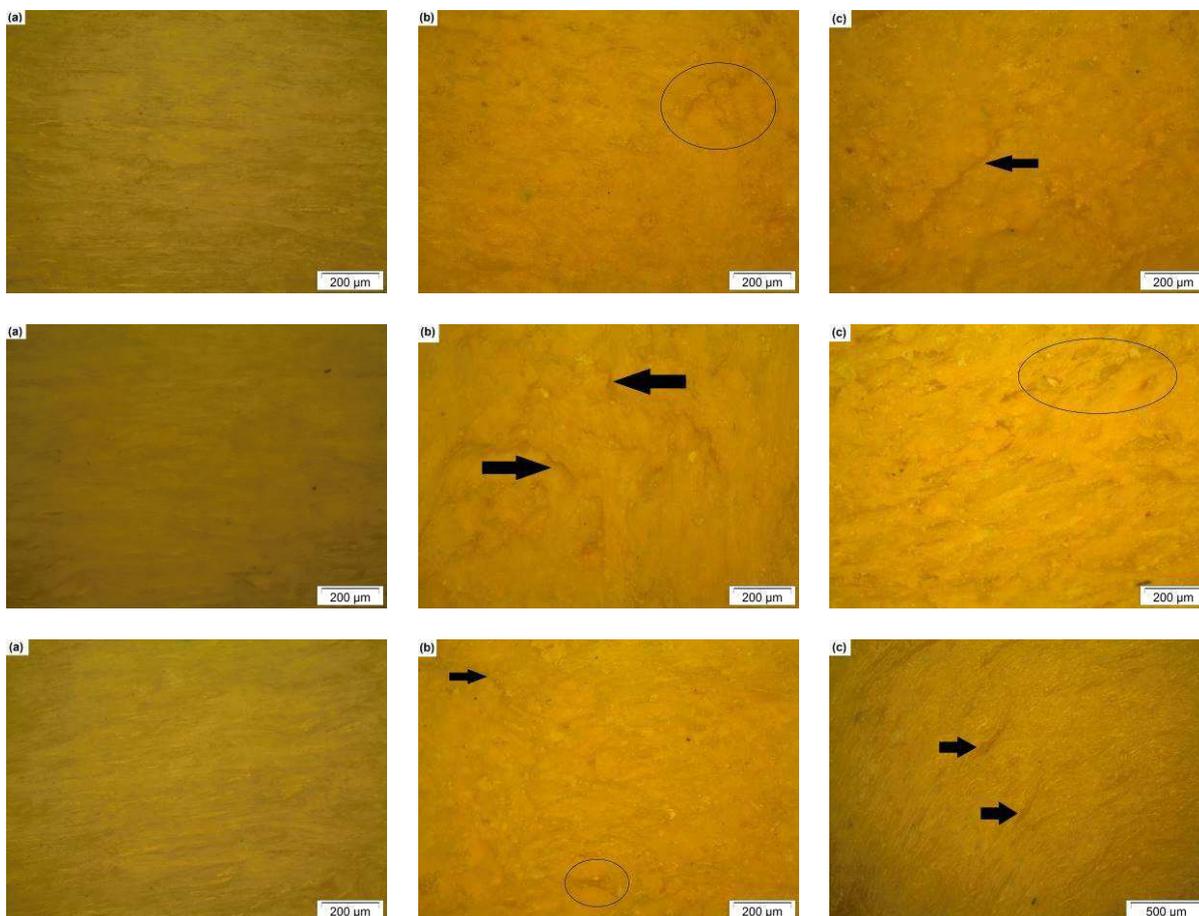


Figura 60 - Micrografias obtidas por MO das superfícies das blendas PS/SBR/SBS, para: 5% (a,b,c); 7,5% (a,b,c); e 10% (a,b,c) durante 0, 30 e 60 dias, respectivamente

A topografia da superfície do PS, HIPS e de todas as blendas estão em concordância com a análise de FTIR. A deterioração da superfície está associada às reações na superfície das amostras, formando principalmente a carbonila. Assim, a modificação química superficial, provavelmente resulta em fissuras ou cavidades que fragilizam o material. Para Oliveira *et al.* (2012) durante o teste mecânico as fissuras podem atuar como pontos de concentração de tensão, contribuindo para reduzir as propriedades mecânicas.

7 CONCLUSÕES

A tenacificação e a estabilidade foto-oxidativa de blendas de poliestireno com resíduos de borracha advindos da indústria de calçados com os copolímeros estireno-butadieno-estireno (SBS) e estireno-(etileno/butileno)-estireno (SEBS) foram estudadas. Verificou-se que:

- A adição dos compatibilizantes aumenta o torque das blendas em relação ao PS, sendo mais pronunciado com o SBS. O SEBS foi mais favorável no sentido de melhorar a processabilidade das misturas, enquanto as blendas com SBS impuseram maior dificuldade para processar.
- Os resultados de resistência ao impacto ilustraram que as blendas PS/SBRr/SBS foram superiores em relação às blendas contendo o SEBS. Do ponto de vista tecnológico, as blendas PS/SBRr/SBS tiveram resultados mais expressivos na resistência ao impacto, ultrapassando até mesmo valores típicos do poliestireno de alto impacto (HIPS).
- As propriedades das blendas de tração, flexão e dureza reduziram em relação ao PS, uma vez que o resíduo é elastomérico, tornando os materiais mais flexíveis.
- A temperatura de amolecimento Vicat e a HDT reduziram com a adição do SBRr, devido as características elastoméricas do SBRr. Entretanto, verificou-se um discreto aumento da HDT ao aumentar o teor dos compatibilizantes. Por outro lado, a temperatura de amolecimento Vicat mostrou-se mais sensível ao esforço termomecânico.
- As morfologias ilustraram blendas tipicamente imiscíveis independente de serem compatibilizada ou não. Entretanto, as blendas compatibilizadas com SBS ilustraram morfologias mais estáveis, com melhor adesão interfacial e maior redução no tamanho das partículas de SBRr. No geral, o compatibilizante SBS é o mais eficaz para aumentar a compatibilidade do sistema PS/SBRr.
- A microscopia de forma atômica mostrou-se uma ferramenta relevante para justificar o comportamento de dureza das blendas.

- O envelhecimento fotodegradativo acarreta mudanças nas propriedades mecânicas do PS, HIPS e das blendas. As propriedades de resistência ao impacto e alongamento na ruptura foram as mais sensíveis ao envelhecimento, sendo o HIPS o material menos fotoestável.
- O envelhecimento fotodegradativo causa modificação química na superfície de todos os materiais, sendo o tempo de 15 dias de exposição, o mais agressivo, acarretando as maiores perdas de propriedades mecânicas.
- A formação de defeitos superficiais (fissuras, cavidade e trincas) do PS, HIPS e das blendas está associada à modificação química na superfície, o que reflete no aumento da fragilidade.
- Ao adicionar a borracha de SBRr no poliestireno (PS), a mesma contribui para tenacificar o PS, assim como, auxilia para manter as propriedades em patamares elevados quando submetidas ao envelhecimento fotodegradativo. Presume-se como o composto de SBRr apresenta uma formulação complexa, contendo muitos aditivos como estabilizantes e, principalmente, uma variedade de cargas minerais. Esses componentes auxiliam a proteger a borracha contra os efeitos da radiação UV, o que ajuda a impedir reduções drásticas das propriedades mecânicas e ampliando a vida útil.
- No geral, a presença da borracha de SBRr nas blendas tende a estabilizar as propriedades mecânicas a partir de 15 dias de exposição.
- O valor observado para a blenda PS/SBRr/SBS (10%) foi muito interessante do ponto de vista tecnológico, pois teve uma redução de apenas 9% da HDT quando comparada ao PS, bem como, um aumento de aproximadamente 746% na resistência ao impacto, sendo que a mesma foi formulada com 45% de resíduos de borracha. Além disso, verificou-se um ganho de mais de 80% na resistência ao impacto quando comparada ao HIPS. Sendo assim, pode-se obter um material tenacificado na temperatura ambiente com boas propriedades termomecânicas de HDT, apesar de utilizar alta concentração de borracha.
- As blendas PS/BRr compatibilizadas com SBS mostram os melhores desempenhos nas propriedades mecânicas fotodegradadas, o que pressupõe-se que a maior

miscibilidades entre as fases presentes auxiliaram em uma melhor dispersão dos aditivos, principalmente, as cargas minerais. Neste caso, favoreceu a formação de sistemas mais fotoestáveis.

O desenvolvimento de blendas PS/resíduos de borracha branca poderá impulsionar novos avanços na produção de materiais que contribuam para um ciclo ambientalmente sustentável. Principalmente, ao reaproveitar esses materiais vulcanizados, evita-se a incineração destes materiais altamente agressivos ao meio ambiente e ao ser humano, uma vez que na sua estrutura apresenta enxofre que ao ser liberado durante a queima reage com o oxigênio formando o dióxido de enxofre, podendo este causar danos aos ecossistemas e à saúde humana.

Finalizando, os resultados ilustram que novos materiais com boas propriedades podem ser obtidos, o que contribui para seu reaproveitamento e valorizando um rejeito industrial que seria descartado, reduzindo o lixo acumulado.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a influência de diferentes variáveis nas propriedades e morfologia de blendas de PS/SBRr/SBS, utilizando planejamento fatorial;
- Submeter às blendas PS/SBRr/SBS a diversos ciclos de reprocessamento e, conseqüentemente, estudar as propriedades mecânicas, químicas, térmicas, mudanças visuais e a morfologia;
- Desenvolver blendas de PS/SBRr/SBS após submeter à borracha de SBRr a tratamentos superficiais com ácidos e, posteriormente, neutralização com bases;
- Utilizar resíduos de borrachas de coloração preta (SBRr) da indústria de calçados ou pneus, visando o desenvolvimento de blendas PS/SBRr/SBS flexíveis e viáveis para proteção contra interferência eletromagnética;
- Submeter borracha reciclada de coloração preta a tratamento de desvulcanização por micro-ondas e, posteriormente, avaliar as propriedades das blendas PS/SBRr/SBS;
- Melhorar a interação da borracha de SBRr com o compatibilizante SBS através de uma combinação de tratamentos com óleo aromático/agitação mecânica/ altas temperaturas. Posteriormente, avaliar a influência nas propriedades de blendas PS/(SBRr/SBS).
- Avaliar a influência da sequência de mistura a partir da blenda que obteve o melhor resultado de resistência ao impacto.
- Investigar a formação morfológica das blendas ternárias visando à localização real das fases por microscópio eletrônico de transmissão (MET)

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU JÚNIOR, H. M. B.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. Misturas NR/SBR: influência da composição e do modo de preparação sobre propriedades mecânicas e reométricas. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 1-5, 2010.

ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 7, p. 909-948, 2000.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Manole, 2007. ISBN 852041561X.

ALFARRAJ, A.; NAUMAN, E. B. Super HIPS: improved high impact polystyrene with two sources of rubber particles. **Polymer**, v. 45, n. 25, p. 8435-8442, 2004.

ARAÚJO, E. M.; CARVALHO, L. H.; FOOK, M. V. L.; D'ALMEIDA, J. R. M. Propriedades mecânicas de blendas de PS/resíduo de borracha - Influência da concentração, granulometria e método de moldagem. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 3, p. 45-52, 1997.

ARAÚJO, E. M.; JÚNIOR, H. A.; CARVALHO, A. 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**, v. 14, n. 1, p.22-30, 2004.

AWANG, M.; ISMAIL, H.; HAZIZAN, M. A. Polypropylene-based blends containing waste tire dust: Effects of trans-polyoctylene rubber (TOR) and dynamic vulcanization. **Polymer Testing**, v. 26, n.6, p. 779-787, 2007.

BAETA, D. A.; ZATTERA, J. A.; OLIVEIRA, M. G.; OLIVEIRA, P. J. The use of styrene-butadiene rubber waste as a potential filler in nitrile rubber: order of addition and size of waste particles. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 23-31, 2009.

BALTÁ-CALLEJA, F. J.; CAGIO, M. E.; ADHIKARI, R.; MICHLER G. H. Relating microhardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends. **Polymer**, v. 45, n. 1, p. 247-254, 2004.

BARLOW, J. J. **Rubber compounding: principles, materials and techniques**. CRC Press, 1993. ISBN 9780824789688.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Mechanical compatibilization of immiscible blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 24, n. 8, p. 525-534, 1984.

BERRIDI, M. J. F.; GONZÁLEZ, N.; MUGICA, A.; BERNICOT, C. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. **Thermochimica Acta**, v. 444, n. 1, p. 65-70, 2006.

BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of Elastomers**. New York: Marcel Dekker, 2001. ISBN 9780824703837

BOTELHO, G.; QUEIRÓS, A.; MACHADO, A.; FRANGIOSA, P.; FERREIRA, J. Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 493-497, 2004.

BORRELLY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial**. 2002. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-USP, São Paulo-SP.

BRYDSON, J. A. **Rubbery materials and their compounds**. Elsevier, 1988. ISBN 1-851662154.

BUCKNALL, C. B. **Toughened plastics**. Springer Science, 1977. ISBN 9789401753494.

BUCKNALL, C. B. Applications of microscopy to the deformation and fracture of rubber-toughened polymers. **Journal of Microscopy**, v. 201, n. 2, p. 221-229, 2001.

BUCKNALL, C. B.; DRINKWATER, I. C.; KEAST, W. E. An etch method for microscopy of rubber-toughened plastics. **Polymer**, v. 13, n. 3, p. 115-118, 1972.

BUCKNALL, C. B.; KARPODIS, A.; ZHANG, X. C. A model for particle cavitation in rubber-toughened plastics. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 13, p. 3377-3383, 1994.

BUCKNALL, C. B.; DAVIES, P.; PARTRIDGE, I. K. Effects of rubber particle size and structure on yield behaviour of HIPS. **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 4, p. 1341-1346, 1987.

CAETANO, M. J. L. Borracha de estireno butadieno (SBR). 2017. <Disponível em http://ctborracha.com/?page_id=4319>.

CAI, G. D.; YANG, H. Y.; ZHU, L. D.; LIU, H.; WU, G. F.; ZHANG, M. Y.; ZHOU, C.; GAO, G. H.; ZHANG, H. X. Toughening polystyrene by core-shell grafting copolymer polybutadiene-graft-polystyrene with potassium persulfate as initiator. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 823-828, 2013.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência engenharia de materiais - Uma introdução**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2012. ISBN 9788521621249.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artliber Editora Ltda, 2006. ISBN 9788588098107.

CARLI, L. N.; BIANCHI, O.; MAULER, R. S.; CRESPO, J. S. Crosslinking kinetics of SBR composites containing vulcanized ground scraps as filler. **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 8, p. 1621-1631, 2011.

CARVALHO, A. J. F. Caracterização de géis termorreversíveis de SEBS. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2000.

CASTILLO, L. A.; BARBOSA, S. E.; MAIZA, P.; CAPIATI, N. J. Surface modifications of talcs. Effects of inorganic and organic acid treatments. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p. 2578-2586, 2011.

CAVANAUGH, T. J.; BUTTLE, K.; TURNER, J. N.; NAUMAN, E. B. The study of various styrene-butadiene copolymers as compatibilisers in bulk blends of polystyrene/polybutadiene. **Polymer**, v. 39, n. 18, p. 4191-4197, 1998.

CHUAYJULJIT, S.; MOOLSIN, S.; POTIYARAJ, P. Use of natural rubber-g-polystyrene as a compatibilizer in casting natural rubber/polystyrene blend Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, n. 4, p. 826-831, 2005.

CIRO, E.; PARRA, J.; ZAPATA, M.; MURILLO, E. A. Effect of the recycled rubber on the properties of recycled rubber/recycled polypropylene blends. **Ingeniería y Ciencia**, v. 11, n. 22, p. 173-188, 2015.

CIVIERO, E. **Preparação e caracterização de blendas poliméricas recicladas**. 2006. 27p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

CORREA, C. A. Caracterização de polímeros multifásicos. Parte 1: processamento e morfologia. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 5, n. 1, p. 24-33, 1995.

COSSA, M. M.; SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados (TPV) a Base de Polipropileno com Resíduo de Pneu. I-Planejamento Fatorial de Experimentos. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 3, p. 190-195, 2009.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; SILVA, W. S.; SIRQUEIRA, A. S. Otimização de Propriedades mecânicas de misturas ternárias de polipropileno (PP)/borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM)/pó de pneus (SRT) sob tração e impacto usando a metodologia da superfície de resposta (MSR). **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 27-33, 2012.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; SILVA, W. S.; SIRQUEIRA, A. S. Analysis and optimization of polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)/scrap rubber tire (SRT) mixtures using RSM methodology. **Polymer Testing**, v. 29, n. 5, p. 572-578, 2010.

COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. P. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SOARES, B. G. Estudo comparativo de diferentes tipos de polibutadieno na tenacificação de poliestireno. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 318-324, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. P. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SOARES, B. G. Preparation and characterization of high-impact polystyrene using different types of polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 1, p. 406-413, 2008.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Artliber Editora, 2009. ISBN 9788588098442.

DE PAOLI, M. A. A Foto-oxidação da borracha de butadieno. **Química Nova**, v. 6, n. 4, p. 140-148, 1983.

DE, S. K.; ISAYEV, A. L.; KHAIT, K. **Powdered Rubber Waste in Rubber Compounds**. Rubber recycling, 2005. ISBN 9780849315275.

DESIDERÁ, C. **Blendas de poliamida reciclada e polietileno proveniente da recuperação de embalagens multicamadas**. 2007. 109f. Tese de Doutorado (Doutorado em Química), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas-São Paulo.

DIREKSILP, C.; THREEPOP NATKUL, P. Performance improvement of PS from expanded polystyrene off-grade. **Energy Procedia**, v. 56, n. 1, p. 135-141, 2014.

ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v.14, n. 1, p. 13-16, 2004.

FANG, Y.; ZHAN, M.; WANG, Y. The status of recycling of waste rubber. **Materials & Design**, v. 22, n. 2, p. 123-128, 2001.

FANG, Z.; GUO, Z.; ZHA, L. Toughening of polystyrene with ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) compatibilized by styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS). **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 8, p. 743-748, 2004.

FARAHANI, T. D.; BAKHSHANDEH, G.; ABTAHI, M. Mechanical and viscoelastic properties of natural rubber/reclaimed rubber blends. **Polymer Bulletin**, v. 56, n. 4-5, p. 495-505, 2006.

FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S.; MAIOR, S. R. M. The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, n. 1, p. 153-159, 2002.

FECHINE, G. J. M.; BRITZKI, M. P.; BRITZKI, L. G. P. Fotoestabilização da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 14, n. 1, p. 44-57, 2014.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Photodegradation of thermodegraded polypropylene/high-impact polystyrene blends: Mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 2, p. 770-779, 2011.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v.22, n. 1, p. 61-68, 2010.

FERNANDES, L. L. **Obtenção da blenda polipropileno reprocessado/poliestireno de alto impacto e seu comportamento diante a radiação UV**. 2009. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo-São Paulo.

FERREIRA, L. A. S.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, E. H. Comportamento mecânico e termo-mecânico de blendas poliméricas PBT/ABS. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 1, p. 67-72, 1997.

FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P.; JÚNIOR, C. A. R. B.; SALES, R. C. M.; MARQUES, V. G. Avaliação de blendas de PAN/polímeros biodegradáveis por calorimetria. **Revista Matéria**, v. 17, n. 1, p. 909-918, 2012.

FLORES, A.; ANIA, F.; BALTÁ-CALLEJA, F. J. From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study. **Polymer**, v. 50, n. 3, p. 729-746, 2009.

FORMELA, K.; HAPONIUK, J. T. Curing characteristics, mechanical properties and morphology of butyl rubber filled with ground tire rubber (GTR). **Iranian Polymer Journal**, v. 23, n. 3, p. 185-194, 2014.

FREITAS, B. R., AGRAWAL, P., SILVA, M. P., SOARES, E. P., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. A Distribuição de tempos de residência em uma extrusora dupla rosca corrotacional modular ZSK-18 mm. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. 13º CBPol (Brasil), 2013.

FREITAS, C. A.; FERNANDES, L. L.; DEMARQUETE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Comportamento mecânico do poliestireno de alto impacto (HIPS) fotodegradado. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. 9º CBPol (Brasil), 2007.

FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. Recycling technology of tire rubber. **JSAE Review**, v. 23, n. 2, p. 259-264, 2002.

GARCIA, P. S., PUZISKI, L., CRUZ, S. A., SCURACCHIO, C. H. Desvulcanização de borracha de pneu através de micro-ondas: efeito nas propriedades reológicas e morfológicas. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. 13º CBPol (Brasil), 2015.

GARCIA, P. S.; SOUSA, F. D. B.; LIMA, J. A.; CRUZ, S. A.; SCURACCHIO, C. H. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 11, p. 1015-1026, 2015b.

GARCÍA, M. B. M.; GARCÍA, U. P.; ZAVALA, N. P. D.; MUNIZ, J. G. R.; ARMENTA, J. L. R. Thermal & morphological evaluation of linear and radial SEBS-polypropylene blends. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 5, p. 597-601, 2013.

GARDETTE, J. L.; MAILHOT, B.; LEMAIRE, J. Photooxidation mechanisms of styrenic polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, n. 3, p. 457-470, 1995.

GEUSKENS, G.; DAVID, C. Photooxidation of polymers a comparison with low molecular weight compounds. **Pure and Applied Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 233-240, 1979a.

GHAFFAR, A.; SCOTT, A.; SCOTT, G. The chemical and physical changes occurring during U.V. degradation of high impact polystyrene. **European Polymer Journal**, v. 11, n. 3, p. 271-275, 1975.

GHAFFAR, A.; SCOTT, A.; SCOTT, G. Initiation processes in the photodegradation of high impact polystyrene—I Effects of prior thermal oxidation. **European Polymer Journal**, v. 12, n. 9, p. 615-620, 1975.

GHAFFAR, A.; SCOTT, A.; SCOTT, G. Initiation processes in the photodegradation of high impact polystyrene—II. Effects of prior exposure to sensitizing environments. **European Polymer Journal**, v. 13, n. 2, p. 83-88, 1977a.

GHAFFAR, A.; SCOTT, A.; SCOTT, G. Photo-oxidation of high impact polystyrene—III. The mechanism of the cross-linking reaction. **European Polymer Journal**, v. 13, n. 2, p. 89-93, 1977b.

GIOVANELLA, J.; JANCZKOWSKI, R.; SOARES, G. C.; SERAFIM, C. E.; RAMOS, T. O. B.; SILVA, C. W.; MOLINARI, E. J.; CONTI, D. S. Reciclagem de Materiais: Estudo das Propriedades Mecânicas de Policarbonato Reciclado de Discos Compactos. **Revista Matéria**, v. 13, n. 4, p. 643-649, 2008.

GOMES, A. S.; BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. Agentes compatibilizantes não reativos para blendas poliméricas - I. Síntese de poli (etileno-co-acetato de vinila-g-estireno). **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 2, n. 2, p. 19-24, 1992.

GRASSI, G. V.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos morfológicos e relação estrutura propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v.11, n. 3, p. 158-168, 2001.

GRASSI, G. V. **Estudo da resistência química de poliestireno de alto impacto às gorduras**. 2002. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e

de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul -UFRGS, Porto Alegre-Rio Grande do Sul.

GRAUSE, G., KARAKITA, D.; ISHIBASHI, J.; KAMEDA, T.; BHASKAR, T.; YOSHIOKA, T. Impact of brominated flame retardants on the thermal degradation of high-impact polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 1, p. 306-315, 2013.

GRISON, E. C.; BECKER, E.; SARTORI, A. **Borracha e seus aditivos: componentes, influência e segredos**. Letra e Vida Editora, 2010. ISBN 9788560776535.

GRIGORYEVA, O.; FAINLEIB, A.; TOLSTOV, A.; PISSIS, P.; SPANOUDAKI, A.; VATALIS, A.; DELIDES, C. Thermal analysis of thermoplastic elastomers based on recycled polyethylenes and ground tyre rubber. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 86, n. 1, p. 229-233.

GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R. K.; KALA, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 2, p. 323-330, 2007.

GUO, Z.; FANG, Z.; TONG, L. Application of percolation model on the brittle to ductile transition for polystyrene and polyolefin elastomer blends. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 1, p. 37-43, 2007.

GURMAN, J. L.; BAIER, L.; LEVIN, B. C. Polystyrenes: A review of the literature on the products of thermal decomposition and toxicity. **Fam Fire and Materials**, v. 11, n. 3, p. 109-130, 1987.

HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; BERNADES, R.; JOB, O. B. A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 4, p. 51-61, 1997.

HIGAZY, A. A.; AFIFI, H.; KHAFAGY, A. H.; EL-SHAHAWY, M. A.; MANSOUR, A. M. Ultrasonic studies on polystyrene/styrene butadiene rubber polymer blends filled with glass fiber and talc. **Ultrasonics**, v. 44, n.1, p.1439–1445, 2006.

HIRAYAMA, D.; SARON, C. Moagem e desvulcanização por micro-ondas da borracha estireno-butadieno (SBR). **REMAP**, v. 7, n. 1, p. 34-38, 2012.

HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. Hanser Publishers, 1989. ISBN 9780195207576.

HORÁK, Z.; FORT, V.; HLAVATÁ, D.; LEDNICKY, F. Compatibilization of high-impact polystyrene/polypropylene blends. **Polymer**, v. 37, n. 1, p. 65-73, 1996.

HRDLICKA, Z.; KUTA, A.; HAJEK, J. Thermoplastic elastomer blends based on waste rubber and low-density polyethylene. **Polimery**, v. 55, n. 11-12, p. 832-838, 2010.

HRDLICKA, Z.; CEBRIÁ, P. M. M.; STEFAN, V.; KUTA, A. Thermoplastic elastomeric blends based on waste tires and polyethylene: The role of rubber particle size. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 32, n. 3, p.129-142, 2016.

JAR, P. Y. B.; TODO, M.; TAKAHASHI, K.; KONISHI, K.; SHINMURA, T. Finite element model of thermal stress effects on stress distributions in rubber modified glassy polymers: Part 1 – single particle model. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 30, n. 3, p.101-109, 2001.

JOSEPH, S.; LAUPRÊTRE, F.; NEGRELL, C.; THOMAS, S. Compatibilising action of random and triblock copolymers of poly(styrene-butadiene) in polystyrene/polybutadiene blends: A study by electron microscopy, solid state NMR spectroscopy and mechanical measurements. **Polymer**, v. 46, n. 4, p.9385-9395, 2005.

KACZMAREK, H.; OLDAK, D.; MALANOWSKI, P.; CHABERSKA, H. Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 189-198, 2005.

KACZMAREK, H.; OLDAK, D. The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 2282-2291, 2006.

KASAJIMA, M.; ITO, K.; TSUTSUI, M. Relaxation behavior of stress-crazing of a microcomposite thermoplastic (HIPS). **Journal Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 19, n. 4, p. 665-678, 1981.

KATIME, I.; QUINTINA, J. R.; PRICE, C. Influence of the microstructural morphology on the mechanical properties of high-impact polystyrene. **Materials Letters**, v. 22, n. 5, p. 297-301, 1995.

KEMP, T. J.; MCLNTYRE, R. A. Influence of transition metal-doped titanium(IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 12, p. 3010-3019, 2006.

KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 4, p. 707-757, 1998.

LAZZERI, A.; BUCKNALL, C. B. Dilatational bands in rubber-toughened polymers. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 24, p. 6799-6808, 1993.

LEE, S. H.; BALASUBRAMANIAN, M.; KIM, J. K. Dynamic reaction inside co-rotating Ttwin screw extruder. I truck tire model material/polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 5, p. 3193-3208, 2007.

LEE, S. H.; BALASUBRAMANIAN, M.; KIM, J. K. Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/ polypropylene Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 5, p. 3209-3219, 2007.

LIANG, H.; HARDY, J.-M.; RODRIGUE, D.; BRISSON, J. EPDM Recycled Rubber Powder Characterization: Thermal and Thermogravimetric Analysis. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 87, n. 3, p. 538-556, 2014.

LIBIO, I. C. **Efeito de agentes de compatibilização em blendas de PS/EPDM**. 2011. 74f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre-Rio Grande do Sul.

LIBIO, I. L.; GRASSI, V. G.; DAL PIZZOL, M. F.; NACHTIGALL, S. M. B. Toughened polystyrene with improved photoresistance: Effects of the compatibilizers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. 1, p. 179-185, 2012.

LIEVANA, E. J.; KOCSIS, J. K.. Use of ground tyre rubber (GTR) in thermoplastic polyolefin elastomer compositions. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 20, n.1, p. 1-10, 2004.

LIMA, P.; SILVA, S. P. M.; OLIVEIRA, J.; COSTA, V. Rheological properties of ground tyre rubber based thermoplastic elastomeric blends. **Polymer Testing**, v. 45, n. 5, p. 58-67, 2015.

LIU, X.; HU, K. Studies on photoprotection and photo-oxidation in polystyrene with various wavelength regions. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 7, n. 2, p. 117-121, 1996.

LOURENÇO, E.; FELISBERTI, M. I. Thermal and mechanical properties of in situ polymerized PS/EPDM blends. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 10, p. 2632-2645, 2006.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M. Efeito do compatibilizante SBS e da granulometria nas propriedades mecânicas de blendas de PS/Resíduo de borracha (SBRr). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 2, p. 149-158, 2014.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; BEZERRA, E. O. T. Influence of SEBS-MA and SBS compatibilizers on properties and morphology of blends of polystyrene/rubber residue (SBRr) from the footwear industry. **REM: International Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 193-199, 2017.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; SIQUEIRA, D. D.; ARAÚJO, E. M. Análise das propriedades mecânica, térmica e termomecânica de blendas de poliestireno/resíduos de SBR com os compatibilizantes SBS e SEBS-MA. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 22º CBECiMat (Brasil), 2016.

MACSINIUC, A.; ROCHETTE, A.; BRISSON, J.; RODRIGUE, D. Polystyrene/recycled SBR powder compounds produced in an internal batch mixer. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 30, n. 4, p. 186-210, 2014.

MAESTRINI, C.; MERLOTTI, M.; VIGHI, M.; MALAGUTI, E. Second phase volume fraction and rubber particle size determinations in rubber-toughened polymers: a simple stereological approach and its application to the case of high impact polystyrene. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 22, p. 5994–6016, 1992.

MAGALHÃES, A. M. L.; BORGGREVE, R. J. M. Contribution of the crazing process to the toughness of rubber-modified polystyrene. **Macromolecules**, v. 28, n. 17, p. 5841–5851, 1995.

MAILHOT, B.; GARDETTE, J.L. Polystyrene photooxidation. 1. Identification of the IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelengths. **Macromolecules**, v. 25, n. 1, p. 4119-4126, 1992.

MALI, M. N.; ARAKH, A. A. ; DUBEY, K. A.; MHASKE, S. T. Influence of triallyl cyanurate as co-agent on gamma irradiation cured high density polyethylene/reclaimed tire rubber blend. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 131, n. 2, p. 66-72, 2017.

MANDAL, S. K.; ALAM, M. D. N.; ROY, K.; DEBNATH, S. C. Reclaiming of ground rubber tire by safe multifunctional rubber additives: III. Styrene butadiene/reclaimed ground rubber tire vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 87, n. 3, p. 486-500, 2014.

MANGARAJ, D. Role of compatibilization in recycling rubber waste by blending with plastics. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 78, n. 3, p. 536-547, 2005.

MANGILI, I.; COLLINA, E.; ANZANO, M.; PITEA, D.; LASAGNI, M. Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, n. 4, p. 15-24, 2014.

MANSILLA, M. A.; MARZOCCA, A. J.; MACCHI, C.; SOMOZA, A. Influence of vulcanization temperature on the cure kinetics and on the microstructural properties in natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing. **European Polymer Journal**, v. 69, n. 9, p. 50-61, 2015.

MASSAROTTO, M.; CRESPO, J. S.; ZATTERA, A. J.; ZENI, M. Characterization of ground SBR scraps from shoe industry. **Materials Research**, v. 11, n. 1, p. 81-84, 2008.

MASSAROTTO, M.; ZANCHET, A.; ZATTERA, A. J.; CRESPO, J. S.; ZENI, M. Obtenção e caracterização de compósitos elastoméricos com resíduos de SBR da indústria calçadista. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 110-117, 2010.

MATHUR, D.; NAUMAN, E. B. Impact strength of bulk PS/PB blends: compatibilization and fracture studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, n. 9, p. 1151-1164, 1999.

MATOS, M.; FAVIS, B. D. Interfacial modification of polymer blends—the emulsification curve: 1. Influence of molecular weight and chemical composition of the interfacial modifier. **Polymer**, v. 36, n. 20, p. 3899-3907, 1995.

MEIJER, H. E. H.; GOVAERT, L. E. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 8, p. 915-938, 2005.

MERRINGTON, A. Recycling of plastics. In: KUTZ, M. (2^o Ed.). **Applied plastics engineering handbook**. Índia: Woodhead Publishing, 2017. p.167-189.

MÉLO, T. J. A.; CARVALHO, L. H.; CALUMBY, R. B.; BRITO, K. G. Q.; D'ALMEIRA, J. R. M. Propriedades mecânicas e morfologia de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p.82-89, 2000.

MONTAGNA, L. S.; BENTO, L. S.; SILVEIRA, M. R. S.; SANTANA, R. M. C. Evaluation of the Effect of the Incorporation of Rubber Tire Waste Particles on the Properties of PP, HIPS and PP/HIPS Matrices. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 169-174, 2013.

MONTAGNA, L. S.; SANTANA, R. M. C. Influence of rubber particle size on properties of recycled thermoplastics containing rubber tyre waste. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 41, n. 6, p. 256-262, 2012.

MYHRE, M.; SAIWARI, S.; DIERKES, W.; NOORDERMEER, J. Rubber recycling: chemistry, processing and applications. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 85, n. 3, p. 408-449, 2012.

MOVAHED, S. O.; ANSARIFAR, A.; ESTAGY, S. Review of the reclaiming of rubber waste and recent work on the recycling of ethylene-propylene-diene rubber waste. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 89, n. 1, p. 54-78, 2016.

NASKAR, A. K.; BHOWMICK, A. K.; DE, S. Thermoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 6, p. 1087-1098, 2001.

NAVARRO, R. F. **Aspectos da degradação de polímeros**. EDUFMG, 2009. ISBN 9788589674010.

OLVEIRA, C. F. P.; DEMARQUETTE, N. R.; CARASTAN, D. J.; FECHINE, G. J. M. Fotodegradação de compósitos de poliestireno/argila montmorilonita: Efeito do tipo de argila e presença de sal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 13-21, 2012.

PEDROZA, O. J. O.; MONTEIRO, E. E. C.; TAVARES, M. I. B. Caracterização por espectroscopia no infravermelho do terpolímero de estireno-ácido acrílico/N-octadecil-acrilamida. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. 9º CBPol (Brasil), 2007.

PARRES, F.; SÁNCHEZ, L.; BALART, R.; LÓPEZ, J. Determination of the photo-degradation level of high impact polystyrene (HIPS) using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 2, p. 250-256, 2007.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, A. R. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. N. **Polymer blends**. Academic Press, 1978. ISBN 0125468024.

PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. **Polymer blends In: Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, v. 12, p. 399, 1988.

PENG, X.; CHEN, J.; KUANG, T.; YU, P.; HUANG, J. Simultaneous reinforcing and toughening of high impact polystyrene with a novel processing method of loop oscillating push–pull molding. **Materials Letters**, v. 123, n. 3, p. 55-58, 2014.

PÉREZ, J. M.; VILAS, J. L.; LAZA, J. M.; ARNÁIZ, S.; MIJANGOS, F.; BILBAO, E.; LEÓN, L. M. Effect of Reprocessing and Accelerated Weathering on ABS Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 1, p. 71-78, 2010.

PEYDRO, M. A.; JUAREZ, D.; CABALLERO, S. S.; PARRES, F. Study of the thermal properties of acrylonitrile butadiene-styrene high impact polystyrene blends with styrene ethylene butylene styrene. In: Fascicle of Management and Technological Engineering. Romênia, 2013.

PHADKE, A. A.; DE, S. K. Effect of cryo-ground rubber on melt flow and mechanical properties of polypropylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 26, n. 15, p. 1079-1087, 1986.

PHINYOCHEEP, P.; AXTELL, F. H.; LAOSEE, T. Influence of compatibilizers on mechanical properties, crystallization, and morphology of polypropylene/scrap rubber dust blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 1, p. 148-159, 2002.

PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; OLIVEIRA, P. J.; SCURACCHIO, C. H. Desvulcanização do resíduo de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM-r) por micro-ondas. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 3, p. 165-169, 2010.

PITON, M.; RIVATON, A. Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths ($\lambda > 300$ nm). **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, n. 3, p. 342-359, 1996.

PITTOLO, M.; BURFORD, R. P. Recycled rubber crumb as a toughener of polystyrene. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 58, n. 1, p. 97-106, 1985.

POPESCU, R. C.; POPESCU, D.; GRUMEZESCU, A. M. In: VISAKH, P. M.; MARKOVIC, G.; PASQUINI, D. (1^o Ed.). Applications of rubber-based blends. **Recent developments in polymer macro, micro and nano blends**. New York: Delmar, 2017. p.75-109.

PRASAD, A. V.; SINGH, R. P. Photooxidative degradation of styrenic polymers: ¹³C-NMR and morphological changes upon irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, n. 4, p. 637-645, 1998.

RABELLO, M. S. Modificadores de Impacto. In: ABPol. (1^o Ed.). **Aditivação de polímeros**. Brasil: Artliber Editora, 2000a. p. 211-229.

RABELLO, M. S. Estabilizantes. In: ABPol. (1^o Ed.). **Aditivação de polímeros**. Brasil: Artliber Editora, 2000b. p. 29-62.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 2, p. 47-57, 1997.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, n. 1, p. 55-73, 1997.

RABEK, J. F.; RANBY, B. Studies on the photooxidation mechanism of polymers. I. Photolysis and photooxidation of polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 12, n. 2, p. 273-294, 1974.

RABEK, J. F. **Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods**. Chapman & Hall, 1995. ISBN 9780412584800

RABIE, S. T.; MAHRAM, A. M.; KAMEL, E. M.; HAMID, N. H. A. Photodegradation of polystyrene stabilized with uracil derivatives. **Journal of Applied Sciences Research**. v. 4, n. 1 2, p. 201 8-20 26, 2008

RADONJIC, G. Compatibilization effects of styrenic/rubber block copolymers in polypropylene/polystyrene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, n. 2, p. 291-307, 1999.

RAMARAD, S.; KHALID, M.; RATMAN, C. T.; CHUAH, A. L.; RASHMI, W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. **Progress in Materials Science**, v. 72, n. 2, p. 100-140, 2015.

RIBEIRO, V. F.; DOMINGUES JR, N. S.; RIEGEL, I. C. Estudo da recuperação das propriedades de poliestireno de alto impacto (HIPS) através da incorporação de

borracha termoplástica tipo estireno-butadieno-estireno (SBS). **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 2, p. 186-192, 2012.

RIOS F. R. A.; SILVA V. R.; SOARES E. A.; LEAL A. F.; NASCIMENTO J. W. B. Incorporação do SBR na confecção de compósitos de matriz cimentícia, **Revista Educação Agrícola Superior- ABEAS**, v. 24, n. 1, p.13-19, 2009.

RIOS, R. R. V. A.; GONTIJO, M.; FERRAZ, V. P.; LAGO, R. M.; ARAÚJO, M. H. Devulcanization of styrenebutadiene (SBR) waste tire by controlled oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 3, p. 603-608, 2006.

ROBESON, L. M. **Polymer blends: A comprehensive review**. Hanser Library, 2007. ISBN 9783446225695.

ROCETTO, L. B.; ZENI, M.; BRANDALISE, R. N. Utilização de elastômeros como modificadores de impacto em poliamidas. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 3, p. 135-147, 2016.

ROCHA, A. M. C.; CARVALHO, L. H.; SOUZA, A. G. Polystyrene modified by grafting. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 3, p. 197-202, 1997.

ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 299-307, 2007.

ROCHA, T. L. A. C.; SCHUSTER, R.H.; JACOBI, M. M.; SAMIOS, D. Estudo da modificação química de polidienos do tipo SBR e BR. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 318-321, 2004.

ROSAS, R. M.; JUAN, X. R. Electrical application of polystyrene (PS) reinforced with old tire rubber (GTR): dielectric, thermal, and mechanical properties. **Science and Engineering of Composite Materials**, v. 20, n. 3, p. 1-12, 2013.

ROUABAH, F.; DADACHE, D.; HADDAOUI, N. Thermophysical and mechanical properties of polystyrene: influence of free quenching. **International Scholarly Research Network**, v. 20, n. 2, p. 1-8, 2012.

ROVERE, J.; CORREA, C. A.; GRASSI, V. G.; PIZZOL, M. F. D. Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 12-19, 2008.

RUDI, A. Copolymers in polymer blends. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v. 19, n. 2, p. 267-292, 1980.

SALARI, D.; RANJBAR, H. Study on the recycling of ABS resins: Simulation of reprocessing and thermo-oxidation. **Iranian Polymer Journal**, v. 17, n. 8, p. 599-610, 2008.

SANCHEZ, E. M. S.; FERREIRA, M. M. C.; FELISBERTI, M. I. Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS automotivo. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p.116-122, 1999.

SÁNCHEZ, M. D. R.; BLAS, M. M. P.; MARTÍNEZ, J. M. M.; ZHDAN, P. A.; WATTS, J. F. Surface modifications of a vulcanized rubber using corona discharge and ultraviolet radiation treatments. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 24, p. 5789-5799, 2001.

SANTOS, R. C., ARAÚJO, M. N., VISCONTE, L. L. Y., PACHECO, E. B. A. Aproveitamento do resíduo proveniente do processamento de sandálias no desenvolvimento de compostos à base de SBR. In: 13^o Congresso Brasileiro de Polímeros. 13^o CBPol (Brasil), 2015.

SANTOS, A. S.; SILVA, G. G. O Tênis nosso de cada dia. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 2, p. 67-75, 2009.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Dynamic mechanical spectroscopy applied to study the thermal and photodegradation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/high impact polystyrene blends. **Materials Science and Engineering: A**, v. 370, n. 1-2, p. 293-301, 2004.

SARON, C.; SANCHEZ, E. M. S.; FELISBERTI, M. I. Thermal and Photochemical Degradation of PPO/HIPS Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 5, p. 3269–3276, 2007.

SASTRI, V. R. Commodity thermoplastics: polyvinyl chloride, polyolefins and polystyrene. In: Elsevier. (2^o Ed.). **Plastics in medical devices**. USA: Elsevier, 2013. p. 73-119.

SHABBIR, S.; ZULFIQAR, S.; AL-AMRI, I. S.; SARWAR, M. I. Enhancement of thermal stability, processability and morphology of polystyrene blends. **Thermochimica Acta**, v. 573, n. 12, p. 213-219, 2013.

SATAPATHY, S.; NAG, A.; NANDO, G. B. Thermoplastic elastomers from waste polyethylene and reclaim rubber blends and their composites with fly ash. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 88, n. 2, p.131–141, 2010.

SCHNEIDER, A. C.; MENDONÇA, M. J.; RODRIGUES, R. B.; BUSATO, P. M. R.; CAMILOTTI, V. Influência de três modos de fotopolimerização sobre a microdureza de três resinas compostas. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 26, n. especial, p.37-42, 2016.

SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; BRETAS, R. E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 42-56, 2006.

SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; SILVA, M. L. C. P. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 893–897, 2007.

SCURACCHIO, C. H.; BRETAS, R. E. S.; ISAYEV, A. I. Blends of PS with SBR devulcanized By ultrasound: rheology and morphology. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 36, n. 1, p. 45-75, 2004.

SERRANO, C. L. R. **Uso de resíduos de SBR proveniente da indústria de calçados em composições de SBR**. 2009. 170f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre-Rio Grande do Sul.

SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBR-R). **REMAP**, v. 7, n. 1, p. 104-110, 2012.

SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Development of polyamide 6/compound by recycled rubber blends using graphitized polyethylene or polypropylene with maleic anhydride as compatibilizer agent. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 5, n. 2, p. 231-240, 2013.

SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; SILVA, G.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Avaliação das propriedades mecânicas de blendas de poliestireno/composto de borracha reciclada (SBRr). **REMAP**, v. 9, n. 2, p. 92-97, 2014.

SILVA, D. F. **Desenvolvimento de blendas de poliestireno/composto de resíduo de borracha da indústria calçadista**. 2015. 103f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

SMIJS, T. G.; PAVEL, S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 4, n. 1, p. 95–112, 2011.

SIRQUEIRA, A. D. S.; SILVA, W. S. D.; RAMOS, V. D.; COSTA, H. M. D. Otimização de propriedades mecânicas de misturas ternárias de polipropileno (PP)/borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM)/pó de pneus (SRT) sob tração e impacto usando a metodologia da superfície de resposta (MSR). **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 27-33, 2012.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Materiais poliméricos. In: AMGH. (5^o Ed.). **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. Brasil: AMGH, 2012. p. 331-392.

SOBHY, M. S.; MAHDY, M. M. M.; EL-FAYOUMI, M. A. K.; ABDEL-BARY, E. M. Effect of waste rubber powder in SBR formulations on the swelling of different organic solvents. **Polymer Testing**. v. 16, n. 4, p. 349-362, 1997.

SONNIER, R.; LEROY, E.; CLERC, L.; BERGERET, A.; CUESTA-LOPEZ, JM. Polyethylene/Ground Tyre Rubber Blends: Influence of Particle Morphology and Oxidation on Mechanical Properties. **Polymer Testing**. v. 26, n. 2, p. 274-281, 2007.

SOUSA, F. D. B.; GOUVEIA, J. R.; CAMARGO FILHO, P. M. F.; VIDOTTI, S. E.; SCURACCHIO, C. H.; AMURIN, L. G.; VALERA, T. S. Blends of ground tire rubber devulcanized by microwaves/HDPE - Part A: influence of devulcanization process. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 25, n. 3, p. 256-264, 2015.

SOUSA, F. D. B.; SCURACCHIO, C. H.; HU, G. H.; HOPPE, S. Effects of processing parameters on the properties of microwave-devulcanized ground tire rubber/polyethylene dynamically revulcanized blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 23, p. 1-11, 2016.

SOUSA, F. D. B.; SCURACCHIO, C. H.; HU, G. H.; HOPPE, S. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. **Polymer Degradation and Stability**, v. 138, n. 4, p. 169-181, 2017.

SOUSA, F. D. B., GARCIA, P. S., SCURACCHIO, C. H., HU, G. H., HOPPE, S. Desvulcanização da borracha de pneu via micro-ondas: estudo do mecanismo responsável pelo processo. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. 13º CBPol (Brasil), 2015.

SOUSA, A. R.; AMORIM, K. L. E.; MEDEIROS, E. S.; MÉLO, T. J. A.; RABELLO, M. S. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 7, p. 1504-1512, 2006.

TANG, C. Y., TSUI, C. P., SHEN, W., LI, C. C., PENG, L. H. Modelling of non-linear stress-strain behaviour of HIPS with craze damage in tensile loading-unloading process. **Polymer Testing**, v. 20, n. 1, p. 15-27, 2001.

TANTAYANON, S.; JUIKHAM, S. Enhanced toughening of poly(propylene) with reclaimed-tire rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 1, p. 510-515, 2003.

TJONG, S. C.; KE, Y. C. Fracture toughening behavior and mechanical properties of polyphenylene oxide/high-impact polystyrene blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 21, p. 2626-2633, 1996.

TORIKAI, A.; SHIRAKAWA, H.; NAGAYA, S.; FUEKI, K. Photodegradation of polyethylene: Factors affecting photostability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40, n. 9-10, p. 1637-1646, 1990.

TORIKAI, A.; SEKIGAWA, Y.; FUEKI, K. Photo-degradation of blends of polystyrene and poly(methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 21, n. 1, p. 43-54, 1988.

UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook**. Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN 1402011113.

UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 1, p. 2-17, 1995.

UTRACKI, L. A. Economics of polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 22, n. 17, p. 1166-1175, 1982.

UTRACKI, L. A.; VERLAG, C. H. **Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology**. Polymer International, 1991. ISBN 3446142002.

VALENTIM, A. C. S.; TAVARES, M. I. B.; SILVA, E. O. Efeito da adição de TiO₂ nas propriedades térmicas e na cristalinidade do copolímero de etileno/acetato de vinila. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 255-259, 2014.

VAZQUEZ, Y. V. **Reciclado de plásticos provenientes de artículos electrónicos. Incremento de las propiedades y del valor agregado del material final por compatibilización de los componentes de la mezcla**. 2017. 274f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Secretaría General de Posgrado y Educación Continua, Universidad Nacional Del Sur, Bahía Blanca-Argentina.

VISCONTE, L. L. Y.; MASTINS, A. F.; NUNES, R. C. R.; SUAREZ, J. C. M. Misturas NR/SBR: Modos de preparação e propriedades. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 76-81, 2001.

VEILLEUX, J.; RODRIGUES, D. Optimization of a polymer blend based on recycled polystyrene and styrene-butadiene rubber. In: Third US-Mexico Meeting "Advances in Polymer Science" and XXVII SPM National Congress Nuevo Vallarta. MACROMEX (México), 2014.

VEILLEUX, J.; RODRIGUES, D. Properties of recycled PS/SBR blends: effect of SBR pretreatment. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 32, n. 3, p. 111-128, 2016.

VERONESE, V. B. **Desenvolvimento e avaliação de propriedades de misturas de poliestireno (PS) e copolímeros em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS)**. 2003. 80f. Dissertação (Mestrado Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre-Rio Grande do Sul.

WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene-butadiene-styrene compatibilisation effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 273-280, 2008.

WANG, Z.; ZHANG, Y.; DU, F.; WANG, X. Thermoplastic elastomer based on high impact polystyrene/ethylene-vinyl acetate copolymer/waste ground rubber tire powder composites compatibilized by styrene-butadiene-styrene block copolymer. **Materials Chemistry and Physics**, n. 136, n. 2 p. 1124-1129, 2012.

WEBER, T.; OLIVEIRA, M. G.; ZENI, M.; CRESPO, J. S.; NUNES, R. C. Processability of revulcanizable SBR compositions. **Polymer Bulletin**, v. 61, n. 2, p. 217-224, 2008.

WEBER, T. **Revulcanização de rejeito industrial de copolímero de butadieno e estireno (SBR)**. 2006. 90f. Dissertação (Mestrado em Materiais), Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul - UCS, Caxias do Sul-Rio Grande do Sul.

WUNSCH, J. R. Polystyrene: synthesis, production and applications. Rapra Technology Ltd, 1999. ISBN 9781859571910.

YEHIA, A.; ABDELBAR, E. M.; MULL, M.; ISMAIL, M. N.; HEFNY, Y. New trends for utilization of rubber wastes. **Macromolecular Symposia**, v. 320, n. 1, p. 5-14, 2012.

YILMAZ, F. **Polymer Science**. InTech Editora, 2013. ISBN 9789535109419.

YOUSEFI, A. A. Segmental mobility in the vicinity of T_g in PS/SBR blends: Nanodomain size prediction of the dispersed phase. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 1, p. 659-665, 2012.

YOUSIF, E.; SALIMON, J.; SALIH, N. New stabilizers for polystyrene based on 2-N-salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole compounds. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 299-306, 2012.

YOUSIF, E.; HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. **Springer Plus**, v. 2, n. 1, p. 1-32, 2013.

YU, J. M.; JÉRÔME, R. Triblock copolymer based thermoplastic elastomeric gels of a large service temperature range: preparation and characterization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 115, n. 3, p. 54-62, 2015.

YU, Z.; LIU, J.; ZHANG, Y.; LUO, J.; LU, C.; PAN, B. Thermo-oxidative degradation behavior and fire performance of high impact polystyrene/magnesium hydroxide/microencapsulated red phosphorus composite with an alternating layered structure. **Polymer Degradation and Stability**, v. 198, n. 11, p. 3719-3735, 1997

ZANCHET, A.; DALACQUA, N.; WEBER, T.; CRESPO, J. S.; BRANDALISE, R. N.; NUNES, R. C. R. Propriedades reométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 23-27, 2007.

ZANCHET, A. **Caracterização de compósitos elastoméricos com resíduos industriais de copolímero de butadieno e estireno (SBR) desvulcanizado por micro-ondas**. 2011. 72f. Dissertação (Mestrado em Materiais), Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul - UCS, Caxias do Sul-Rio Grande do Sul.

ZHANG, S. L.; ZHANG, Z. X.; KIM, J. K. Study on thermoplastic elastomers (TPEs) of waste polypropylene/waste ground rubber tire powder. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 50, n. 4, p. 762-768, 2011.

ZHANG, J.; CHEN, H.; ZHOU, Y.; KE, C.; LU, H. Compatibility of waste rubber powder/polystyrene blends by the addition of styrene grafted styrene butadiene rubber copolymer: effect on morphology and properties. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 10, p. 2829-2841, 2013.

ZHAO, J.; WEI, D.; WANG, Z. Thermoplastic Elastomers Based on High-Impact Polystyrene/Waste Styrene Butadiene Rubber Powder Blends Enhanced by Styrene–Butadiene–Styrene Block Copolymer and Aromatic Oil, **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 54, n. 3, p. 262-274, 2015.

ZHU, L. D.; YANG, H. Y.; CAI, G. D.; ZHOU, C.; WU, G. F.; ZHANG, M. Y.; GAO, G. H.; ZHANG, H. X. Submicrometer-sized rubber particles as “craze-bridge” for toughening polystyrene/high-impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 1, p. 224-229, 2012.

ANEXOS

ANEXO A – Ficha técnica do poliestireno (PS)



U288
Poliestireno Cristal

Características do Produto

- Excelente propriedade de brilho e transparência.
- Excelente estabilidade dimensional.
- Adequado para extrusão de chapas transparentes e em mistura com poliestireno alto impacto.
- Aprovado para uso em contato com alimento ⁽¹⁾

Propriedades	ASTM				
	Norma	Inglês		Internacional	
		Unidades	Valores	Unidades	Valores
Índice de Fluidez ⁽²⁾	D-1238	g/10min	3	g/10min	3
Módulo de elasticidade (tração)	D-638	psi	420.000	Mpa	2.900
Resistência à tração (ruptura)	D-638	psi	6.800	Mpa	46
Elongação (ruptura)	D-638	%	2	%	2
Resistência impacto IZOD ⁽³⁾ @ 23 °C	D-256/A	Lbf·ft/in	0,35	J/m	19
Ponto de amolecimento VICAT ⁽⁴⁾ (B/50)	D-1525	°C	96	°C	96
Temperatura de deflexão (carga) ⁽⁵⁾ (A) @ 264psi / 1,82 MPa	D-648	°C	81	°C	81
Densidade	D-792	g/cm ³	1,04	g/cm ³	1,04
Absorção de água	D-570	%	0,03	%	0,03

Classificação conforme UL - 94HB

1. *Resoluções 51 e 52 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (105/99 - Brasil e Mercosul /) e FDA USA 21 CFR 177.1640.

2. Ensaio sob a condição: 300°C / 5 kg.

3. Corpo de prova moldado por injeção de 63/12,6/3,5 mm (C/L/E); Ralo de entalhe de 0,25R +/- 0,05; Profundidade 2,54 mm.

4. Teste efetuado com peso de 5kg e aquecimento 50°C /ft.

5. Corpo de prova moldado por injeção de 128/13/6,3 mm (C/L/E). Carga de teste de 264 psi.

ANEXO B – Ficha técnica do estireno-butadieno-estireno (SBS)

Kraton D (SBS) Summary of properties.

These are typical values and should not be used to set specifications.

Property ^{1,2}	D1101 (SBS/SB) Linear	D1102 (SBS/SB) Linear	D1116 (SB/SBS) Linear Diblock	D1118 (SB/SBS) Linear Diblock	D1152 (SBS/SB) Linear	D1153 (SBS) Linear	D1155 (SBS) Linear	D1184 (SB) _n /SB Branched	D1186 (SB) _n /SB Branched	D1192 (SBS) Linear 40% vinyl	D4153 (SBS/SB) Linear + oil	D4272 (SB) _n /SB Branched + oil
Polystyrene Content (%)	31	29	23	31	29	29	40	30	30	30	35	53
Total Extractables (%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	30.5	28.5
Diblock Content (%) -typical values	17	17	16	78	17	5	<1	14.5	9.0	<5	11	7
Solution Viscosity (Pa.s) ³	4.0	1.2	—	—	1.0	1.7	0.7	21	21	—	—	—
Melt Flow Rate (g/10 min) ⁴	<1	6	—	—	8	3	—	<1	<1	<1	30	8
Tensile Strength (MPa) ⁵	33	33	—	—	—	28	28	27	24	—	15	14
300% Modulus (MPa) ⁵	2.9	2.9	—	—	—	2.9	2.9	2.5	3.0	—	2.3	3.9
Elongation at Break (%) ⁵	880	880	—	—	—	880	800	820	800	—	1300	830
Hardness, Shore A, 30s	72	70	—	—	70	70	87	75	74	—	47	89
Physical Form ⁶	Porous Pellet, Milled Powder, Fluffy Crumbs	Porous Pellet	Porous Pellet	Porous Pellet	Porous Pellet	Porous Pellet, Milled Powder	Porous Pellet	Porous Pellet, Milled Powder, Fluffy Crumbs	Fluffy Crumb	Porous Pellet	Porous Pellet	Porous Pellet

1. In the grade nomenclature 'D' indicates Kraton D (unhydrogenated Styrenic Block Copolymers).

2. SBS: Styrene-Butadiene-Styrene block copolymer, SB: Styrene-Butadiene diblock, (SB)_n: Styrene-Butadiene multi-arm copolymer.

3. At 25% mass in toluene at 25°C.

4. Under 5 kg load at 200°C.

5. Typical properties determined on film cast from toluene solution according to ASTM D-412.

6. Production locations, particle morphology and dusting agent are indicated by the suffix letters in the grade name. No suffix or a suffix 'K' indicates production in USA (Bilpre), 'C' indicates produced outside USA without identifying the individual plant, 'A' indicates Germany (Wesseling), 'E' indicates France (Berre), 'N' indicates The Netherlands (Pernis), 'B' indicates Brasil (Paulinia) and 'J' indicates Japan (Kashima). With respect to dusting agent and morphology, no suffix or suffix 'K' indicates talcum dusted porous pellets, 'S' indicates silica, 'T' indicates talcum, 'P' indicates dense pellets, 'U' indicates undusted material, 'M' indicates milled porous pellets (powder) and 'F' indicates fluffy crumbs.

ANEXO C – Ficha técnica do estireno-(etileno/butileno)-estireno (SEBS)

KRATON[®] G1652 M Polymer

Data Document

Identifier : K084DDo16U

Description

Kraton G1652 M is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 30%. It is supplied from North America in the physical form identified below.

- Kraton G1652 MU - supplied as an undusted powder

Kraton G1652 M is used as a modifier of bitumen and polymers. It is also suitable as an ingredient in formulating compounds for footwear applications and may be used in formulating adhesives, sealants, and coatings.

Sales Specifications

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Polystyrene Content	KM 03	%m	29.0 TO 30.8	c
Volatile Matter	KM 04	%m	<= 0.6	
Total Extractables	KM 05	%m	<= 1.0	
Antioxidant	KM 08	%w	0.03 TO 0.10	d
Vis, Sol (Toluene) 20.0%w @25C	BAM 922	cP	400 TO 525	

c Measured on the polymer before hydrogenation.

d Non-staining phenolic antioxidant

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Melt index 230CPC, 5kg	n/a	gms/10 min.	5	
300% Modulus	ASTM D-412	psi	700	
Elongation at break	ASTM D-412	%	500	
Hardness	ASTM 2240	Shore A (10s)	69	
Styrene / Rubber ratio	n/a		30/70	
Specific gravity	ASTM D4025	gm/cc	0.91	
Tensile strength	ASTM D-412	psi	4500	

Packaging

ANEXO D – Ficha técnica do poliestireno de alto impacto (HIPS)

Informação de Produto

STYRON* 478



Resinas de Poliestireno de Alto Impacto

Características do Produto

- Excelente desempenho em injeção
- Bom balanço fluidez x resistência mecânica
- Bom impacto
- Bom brilho
- Aprovado para uso em contato com alimento⁽¹⁾

Propriedades ⁽²⁾	Sistema Inglês		Sistema Internacional		Sistema Métrico		Método ASTM
	Valor	Unidade	Valor	Unidade	Valor	Unidade	
Propriedades Físicas							
Índice de Fluidez (200°C/5 Kg)	6	g/10 min.	6	g/10 min.	6	g/10 min.	D-1238
Temperatura de Amolecimento, VICAT	217	°F	103	°C	103	°C	D-1525
Gravidade Específica	1.05		1.05		1.05		D-792
Expansão Térmica Linear (10 ⁻⁵)	5	pol/pol/°F	5	cm/cm/°C	5	cm/cm/°C	
Contração no Molde (10 ⁻³)	3 a 7	pol./pol.	3 a 7	cm/cm	3 a 7	cm/cm	D-955
Dureza Rockwell - R / L / M	105/70/ -		105/70/ -		105/70/ -		D-785
Classificação UL 94 ⁽³⁾	HB		HB		HB		
Propriedades Moldagem Injeção⁽⁴⁾							
Propriedades Mecânicas							
Resistência à Tração, Escoamento	3300	psi	23	MPa	231	Kg/cm ²	D-638
Resistência à Tração, Ruptura	3300	psi	23	MPa	231	Kg/cm ²	D-638
Elongação	45	%	45	%	45	%	D-638
Módulo de Tensão	306000	psi	2100	MPa	21400	Kg/cm ²	D-890
Resistência à Flexão	7000	psi	48	MPa	490	Kg/cm ²	D-790
Módulo de Flexão	327000	psi	2300	MPa	22900	Kg/cm ²	D-790
Impacto IZOD @ 23°C	2.3	pé-lb/pol.	122.6	J/M	12.5	Kg/cm/cm	D-256
@ -18°C	1.0	pé-lb/pol.	53.3	J/M	5.4	Kg/cm/cm	D-256
Impacto Gardner @ 23°C	100	pol.-lb	11	J	115	cm - Kg	D-3029
Propriedades Térmicas							
Temperatura de Deflexão sob Carga							
@ 264 psi	169	°F	76	°F	76	°F	D-648
@ 66 psi	192	°F	89	°C	89	°C	D-648
Propriedades Moldagem Compressão							
Propriedades Mecânicas							
Resistência à Tração, Escoamento	3100	psi	21	MPa	217	Kg/cm ²	D-638
Resistência à Tração, Ruptura	2500	psi	17	MPa	175	Kg/cm ²	D-638
Elongação	30	%	30	%	30	%	D-638
Módulo de Tensão	278000	psi	1900	MPa	19500	Kg/cm ²	D-890
Resistência à Flexão	5700	psi	39	MPa	399	Kg/cm ²	D-790
Módulo de Flexão	292000	psi	2020	MPa	20500	Kg/cm ²	D-790
Impacto IZOD @ 23°C	1.7	pé-lb/pol.	90.6	J/M	9.2	Kg/cm/cm	D-256
Impacto Gardner @ 23°C	90	pol.-lb	10	J	104	Cm - Kg	D-3029
Propriedades Térmicas							
Temperatura de Deflexão sob Carga							
@ 264 psi	169	°F	76	°C	76	°C	D-648
@ 66 psi	192	°F	89	°C	89	°C	D-648

1. "Resolução 105/99 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Brasil e Merco-sul" e FDA USA 21 CFR 177.1640.

2. Propriedades típicas. Não utilizar como especificação.

3. Este valor não reflete os perigos deste material em reais condições de fogo.

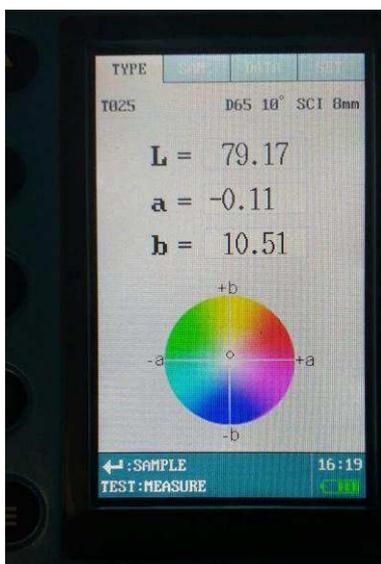
4. Condições típicas para injeção: molde (38°C)/massa fundida (218°C)/pressão na cavidade (média 3800 psi/26 Bar).

5. Estes valores não devem ser entendidos como limites de especificação e não implicam em garantia de qualquer espécie.

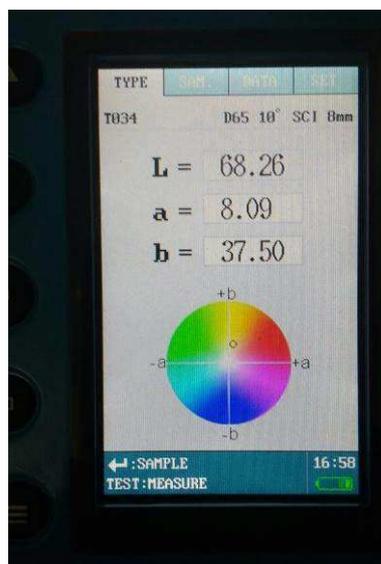
*Marca registrada da The Dow Chemical Company.

APÊNDICES

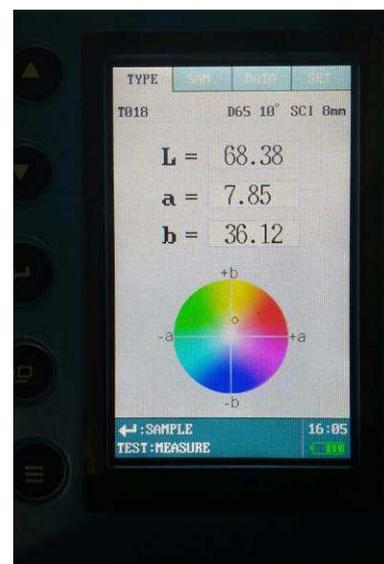
APÊNDICE A – Equipamento utilizado no ensaio de colorimetria



PS/SBRr 50/50% (0 dia)



PS/SBRr 50/50% (30 dias)



PS/SBRr 50/50% (60 dias)

APÊNDICE B – Resistência ao impacto do PS, HIPS e das blendas antes e após fotodegradação.

Tabela 11 – Resistência ao impacto do OS, HIPS e das blendas antes e após fotodegradação.

Composições	0 dia	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
PS	23,5±1,5	22±2,7	19±3,1	17,3±3,9	16,8±4,8
HIPS	108±4	78,7±2,6	74,1±5,5	65,1±4,4	61,1±9
PS/SBRr 50/50%	66,3±1	55,5±1	50,8±2,3	50,8±2	53,4±3,2
PS/SBRr/SEBS 47,5/47,5/5%	70,6±1	56,2±2,2	51±1,6	48,2±1	51,8±1
PS/SBRr/SEBS 46,25/46,25/7,5%	84,3±3,4	67,7±2,85	61±2,6	60,1±2,3	62,9±2,6
PS/SBRr/SEBS 45/45/10%	95,1±2	73,9±1	67,1±3,1	69±4	68±3,2
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5%	101,5±2	88,8±1,5	78,9±2	82,3±3,6	79±6
PS/SBRr/SBS 46,25/46,25/7,5%	107±6	93,1±3	85,7±1,7	83,3±2,3	85,5±2
PS/SBRr/SBS 45/45/10%	194,6±10	149,8±10	129,8±10	131,1±6	133,4±6,1

APÊNDICE C – Propriedades de tração do PS, HIPS e das blendas antes e após fotodegradação.

Tabela 12 – Módulo de elasticidade à tração do PS, HIPS e das blendas antes e após fotodegradação.

Composições	0 dia	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
PS	1216±55,2	1132,9±9,7	1061±56	1098±35	1124±20
HIPS	748,9±13,5	774,8±15	789,7±52	801,5±12	797,2±13
PS/SBRr 50/50%	526,5±27,5	521,4±7	524,4±9	530,7±9	558,7±11
PS/SBRr/SEBS 47,5/47,5/5%	547,3±21,2	496±11	507±12,6	504,2±8	543±10
PS/SBRr/SEBS 46,25/46,25/7,5%	530,1±12,7	474,7±12	454,5±12	457,7±7	492,8±7
PS/SBRr/SEBS 45/45/10%	527,2±7	439,6±4	458,4±9,8	487,1±11	504,9±8
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5%	585,9±15,1	475±10	489±11,7	480,2±10	525,1±8,7
PS/SBRr/SBS 46,25/46,25/7,5%	579,9±20,1	455,7±9	477,9±6	478±8	520,7±9
PS/SBRr/SBS 45/45/10%	561,2±18,9	432,9±3,9	434±7	432,9±7	454,5±9

Tabela 13 – Resistência à tração do PS, HIPS e das blendas antes e após fotodegradação.

Composições	0 dia	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
PS	34±1,5	31,8±2,7	32±1	33±2	34,5±2,4
HIPS	25,8±2	18,7±2,5	20±1,5	16,4±1,8	17,7±2
PS/SBRr 50/50%	15,1±1	14±0,5	13,5±0,2	13,4±0,2	13,6±0,1
PS/SBRr/SEBS 47,5/47,5/5%	18,1±1,1	14,8±0,5	14,7±0,1	14,6±0,1	14,6±0,3
PS/SBRr/SEBS 46,25/46,25/7,5%	17,7±0,8	13,4±0,5	13,2±0,3	13±0,3	12,7±0,0,2
PS/SBRr/SEBS 45/45/10%	16,2±0,7	13,5±1	13,7±0,2	13,6±0,6	12,8±0,3
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5%	18±1	13,6±1	13,1±0,4	12,9±0,1	13,2±0,4
PS/SBRr/SBS 46,25/46,25/7,5%	16,8±0,9	13,7±0,5	13,2±0,4	13,5±0,1	13,2±0,2
PS/SBRr/SBS 45/45/10%	16,5±0,8	13±0,8	12,7±0,2	12,8±0,1	13±1

Tabela 14 – Alongamento na ruptura do PS, HIPS e das blendas antes e após fotodegradação.

Composições	0 dia	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
PS	7,41±0,6	7,8±1	7,96±0,6	6,7±0,4	7,1±0,1
HIPS	29,4±2,2	10,5±1	6,7±0,8	4,9±0,2	10,1±0,7
PS/SBRr 50/50%	17,3±0,1	15,3±0,8	10,8±0,2	9,42±1	14±0,4
PS/SBRr/SEBS 47,5/47,5/5%	17,5±0,8	17±0,5	12,2±0,4	11,9±0,5	17,6±1,2
PS/SBRr/SEBS 46,25/46,25/7,5%	23±2,4	19,6±0,8	14±1,5	11,9±1,6	16,6±0,3
PS/SBRr/SEBS 45/45/10%	24,1±1,6	21,7±0,8	15,8±1	14,5±2	17,3±0,3
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5%	27,1±1,8	17,8±1,2	12,6±1,1	12,3±1,3	15,6±0,2
PS/SBRr/SBS 46,25/46,25/7,5%	28,9±1,7	19,1±1,3	12,8±1,6	12,7±1,2	16,3±1,6
PS/SBRr/SBS 45/45/10%	30,7±1,6	21±0,9	15,9±1,4	11,6±1,3	18,4±0,5

APÊNDICE D – Microscopia ótica do PS fotodegradado durante 30 e 60 dias.

Micrografia obtida por MO da superfície do PS para 30 dias.



Micrografia obtida por MO da superfície do PS para 60 dias.

