

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE BORRACHA NA
TENACIFICAÇÃO DO POLIESTIRENO

EDCLEIDE MARIA ARAÚJO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

AGOSTO/1995

EDCLEIDE MARIA ARAÚJO

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE BORRACHA NA
TENACIFICAÇÃO DO POLIESTIRENO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado
em Engenharia Química da Universidade Federal
da Paraíba, em cumprimento às exigências para
obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração : Tecnologia de Materiais Não Metálicos

Orientadora : Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

DEMa/UFPB/CCT

Colaborador : Prof. Marcus Vinícius Lia Fook

DEMa/UFPB/CCT

Campina Grande - Paraíba

Agosto/1995



A663a Araújo, Edcleide Maria.
Aproveitamento de resíduos de borracha na tenacificação do poliestireno / Edcleide Maria Araújo. - Campina Grande, 1995.
77 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1995.
Referências.
"Orientação : Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Marcus Vinícius Lia Fook".

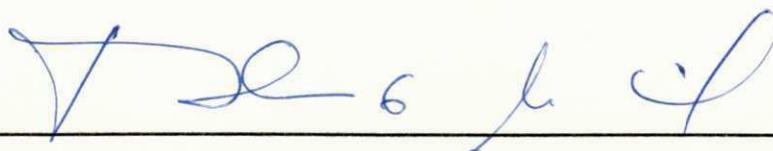
1. Borracha - Resíduos - Indústria. 2. Poliestireno. 3. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Fook, Marcus Vinícius Lia. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 678.2(043)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 17/08/95



Profª. Drª. Laura Hecker de Carvalho
Orientadora



Dr. Theophilo Moura Maciel
Examinador



Dr. Antonio Gouveia de Souza
Examinador

Campina Grande - Paraíba

Agosto/1995

DEDICATÓRIA

A meus pais e irmãos

A meu esposo Alexandre

A minha avó Antônia (in memoriam)

A Teresinha

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de toda sabedoria, que me deu força e coragem para enfrentar esta fase e que me ensinou a perseverar nas dificuldades.

À orientadora, professora Dr^a. Laura Hecker de Carvalho, pelo desempenho, incentivo, colaboração, apoio e ajuda irrestrita dispensadas no decorrer deste trabalho.

Ao colaborador, professor Marcus Vinícius Lia Fook, pela atenção e informações prestadas.

Ao professor M.Sc. Rômulo Feitosa Navarro pelas valiosas sugestões.

À CANDE, em particular Josenildo M. Ribeiro, pela ajuda durante os ensaios de impacto.

À Pneus Teixeira Ind. e Com. LTDA. e São Paulo Alpargatas, pela concessão dos resíduos de compostos de borracha.

À EDN-Estireno do Nordeste, pela concessão das amostras de poliestireno.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais-UFPB, em particular ao laboratório, nas pessoas de Marcos e Mário.

À professora M. Sc. Suédina Maria de Lima Silva Ramos, pelo apoio e colaboração.

À aluna de iniciação científica Lucineide Balbino da Silva e à aluna Gitana.

Ao engenheiro M.Sc. Estevão Freire, pela concessão de material bibliográfico.

Ao professor Dr. José Roberto M. D'Almeida, pela atenção e realização dos ensaios de MEV.

Ao professor Dr. Héber Carlos Ferreira pela realização do trabalho fotográfico.

À coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química, em particular aos professores Dr. Kepler Borges França e Dra. Odelsia L. Sanches de Alsina, pelas condições oferecidas para que esta dissertação fosse concluída.

Às secretárias do curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Maria José Bezerra Cavalcanti e Maricé Pereira da Silva, pela atenção e simpatia.

Aos professores e alunos do curso de Pós-graduação em Engenharia Química.

Aos colegas Tomás Jefferson e Ana Cristina, pela companhia e sugestões constantes.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização desta dissertação.

RESUMO

Investigou-se o desempenho de resíduos de borracha (copolímero de estireno-butadieno-SBR) oriundos de indústrias de calçados e de pneus como agentes de tenacificação para o poliestireno cristal (Estireno do Nordeste-EDN-849). As propriedades mecânicas das blendas foram determinadas variando-se o tipo de processamento, teor, granulometria e tipo de resíduo e os dados comparados aos de uma amostra comercial de poliestireno de alto impacto (Estireno do Nordeste-EDN-492). Todas as amostras foram moldadas por compressão. Os dados obtidos mostraram que: 1) os resíduos utilizados atuaram como agentes de tenacificação para o poliestireno; 2) a mistura mais eficiente foi em extrusora dupla-rosca; 3) o teor ótimo de resíduo foi de 20% em peso independentemente da procedência; 4) a granulometria otimizada situou-se entre 300 e 180 μ m para a faixa de tamanho investigada; 5) os resíduos de calçados forneceram produtos com melhores propriedades de impacto em relação aos resíduos de pneus; 6) o poliestireno de alto impacto comercial apresentou propriedades de impacto superiores às das blendas investigadas e, portanto, estas só podem ser adequadas em aplicações de médio impacto; 7) um estudo preliminar mostrou que o método de moldagem por injeção gera produtos com melhores propriedades mecânicas do que os moldados por compressão.

ABSTRACT

The performance of rubber (styrene-butadiene copolymer-SBR) residues from shoe soling and tire industries as impact modifiers to polystyrene (Estireno do Nordeste-EDN-849) was investigated. Mechanical properties of compression moulded samples were determined as a function of processing, residue's nature, content and average particle size. The results obtained were compared with that of a commercially available high impact polystyrene (Estireno do Nordeste-EDN-492). Subjected to the same experimental conditions. The results showed that: 1) the residues employed do perform as impact modifiers to polystyrene; 2) twin-screw extrusion was the most effective blending method; 3) properties optimization was obtained at 20% w/w residue content and was independent of the residue's nature; 4) for the particle sizes investigated the best properties were obtained for the 300-180 μ m range; 5) the best impact properties were imparted by shoe soling residues; 6) high impact polystyrene exhibited better impact properties than those of the blends under study which shows that these could only be employed for medium-impact applications; 7) a preliminary study showed that injection moulding yields products with overall better mechanical properties than compression moulded ones.

SIMBOLOGIA

PS - Poliestireno

Tg - Temperatura de transição vítrea

PMMA - Polimetil metacrilato

PP - Polipropileno

BR - Borracha de polibutadieno

PA - Poliamida

PBT - Polibutileno tereftalato

Ta - Temperatura ambiente

RT - Resistência à tração

ME - Módulo de elasticidade

MF - Módulo de flexão

RI - Resistência ao impacto

Along. - Alongamento

PM - Peso molecular

NR - Borracha natural

NBR - Copolímero de acrilonitrila-butadieno

SA - Copolímero de estireno-anidrido maléico

PSAI - Poliestireno de alto impacto

SBR - Copolímero de estireno-butadieno

EPR - Copolímero de etileno-propileno

PEBD - Polietileno de baixa densidade

CR - Borracha de cloropreno

IR - Borracha de isopreno

PVC - Policloreto de vinila

PTD - Composto de fenil-triazolina-diona

PPO - Polióxido de fenileno

PC - Policarbonato

SAN - Copolímero de estireno-acrilonitrila

PTFE - Politetrafluoretileno

PBA - Poli (n-butil acrilato)

ABS - Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno

EPDM - Copolímero de etileno-propileno dieno

TPE - Elastômero termoplástico

MBS - Elastômero de metil metacrilato-butadieno-estireno

EVA - Poli (etileno-co-acetato de vinila)

ENB - Etileno norboneno

SAMA - Terpolímero de estireno-acrilonitrila-anidrido maléico

RP - Resíduo de pneu

RC - Resíduo de calçado

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

EDN - Estireno do Nordeste

ASTM - American Society for Testing and Materials

#16 - Resíduo passou em peneira Nº 16 e ficou retido em peneira Nº 30 (ABNT)

#30 - Resíduo passou em peneira Nº 30 e ficou retido em peneira Nº 50 (ABNT)

#50 - Resíduo passou em peneira Nº 50 e ficou retido em peneira Nº 80 (ABNT)

#80 - Resíduo passou em peneira Nº 80 (ABNT)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

ATD - Análise Térmica Diferencial

TOA - Análise Termo-Ótica

MPa - Mega Pascal

GPa - Giga Pascal

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Propriedades físicas de poliestireno cristal e poliestireno de alto impacto	32
TABELA 2 - Condições de extrusão para a confecção das blendas de poliestireno/resíduo de borracha	34
TABELA 3 - Novas condições de extrusão para a confecção das blendas de poliestireno/resíduo de borracha	36
TABELA 4 - Resistência ao impacto de blendas de poliestireno/resíduo de borracha	41
TABELA 5 - Influência do tipo de processamento nas propriedades mecânicas de blendas de poliestireno/resíduo de borracha	43
TABELA 6 - Influência do tipo e teor de resíduo de borracha nas propriedades mecânicas de blendas de poliestireno/resíduo de borracha	52
TABELA 7 - Influência da granulometria de resíduo de borracha nas propriedades mecânicas de blendas de poliestireno/resíduo de borracha	58
TABELA 8 - Propriedades mecânicas de blendas de poliestireno/resíduo de borracha obtidas pelos processos de injeção e compressão	64
TABELA 9 - Condições de moldagem por injeção para corpos de prova do tipo I e do tipo Izod	85

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fórmula estrutural plana do poliestireno. (A) Monômero. (B) Polímero	04
FIGURA 2 - Propagação de trincas em termoplásticos vítreos (A) e termoplásticos modificados com borracha (B)	07
FIGURA 3 - Formação de microfibrilamento em torno da partícula de borracha	08
FIGURA 4 - Fluxograma de preparação das blendas de poliestireno/resíduo de borracha	34
FIGURA 5 - Método e caracterização das blendas de poliestireno/resíduo de borracha	39
FIGURA 6 - Resistência ao impacto de blendas de poliestireno/resíduo de borracha	42
FIGURA 7 - Resistência à tração na ruptura de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha	44
FIGURA 8 - Fotografias de filmes obtidos nos diferentes misturadores. (A) E D-R (B) E M-R. (C) Mixer	45
FIGURA 9 - Módulo de elasticidade de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha	46
FIGURA 10 - Módulo em flexão de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha	47
FIGURA 11 - Alongamento na ruptura de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha	48
FIGURA 12 - Resistência ao impacto de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha	49
FIGURA 13 - Resistência ao impacto (novo perfil para extrusora dupla-rosca) de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha	50
FIGURA 14 - Resistência à tração na ruptura de blendas de poliestireno/resíduo de borracha	53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	03
2.1 Introdução	03
2.2 Poliestireno	03
2.3 Modificadores de Impacto	04
2.3.1 Mecanismos de Tenacificação	06
2.4 Blendas Poliméricas	09
2.5 Características das Blendas Poliméricas	11
2.5.1 Tamanho Médio de Partículas	13
2.5.2 Energia Interfacial	14
2.5.3 Grau de Dispersão das Partículas	15
2.5.4 Nível de Adesão	16
2.6 Reciclagem de Borrachas	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA	21
4 METODOLOGIA	31
4.1 Introdução	31
4.2 Materiais	31
4.3 Métodos Experimentais	32
4.3.1 Confeção das Blendas	32
4.3.2 Caracterização das Blendas	37
4.3.2.1 Caracterização Mecânica	37
4.3.2.2 Caracterização Morfológica	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Introdução	40
5.2 Influência do Resíduo de Composto de Borracha	40
5.3 Análise dos Métodos de Mistura	42

5.3.1 Caracterização Mecânica	42
5.4 Influência do Teor de Resíduo de Composto de Borracha	50
5.4.1 Caracterização Mecânica	51
5.5 Influência da Granulometria do Resíduo de Composto de Borracha	57
5.5.1 Caracterização Mecânica	57
5.5.2 Caracterização Morfológica	64
6 CONCLUSÕES	70
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	71
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXOS	78
ANEXO 1 - Curvas Representativas dos Testes de Tração	79
ANEXO 2 - Curvas Representativas dos Testes de Flexão	82
ANEXO 3- Condições de Moldagem por Injeção	85

1 INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros tem crescido muito nos últimos anos. Grandes esforços têm sido feitos em tudo o que se relaciona com o desenvolvimento técnico das indústrias de transformação. Neste sentido, tem-se dado também grande ênfase à modificação de materiais poliméricos com base nos já existentes, são os chamados polímeros feitos sob medida (taylor-made) para aplicações específicas (RABELLO, 1990). Isto porque o desenvolvimento de novos polímeros, a sua utilização e aceitação no mercado, bem como o longo tempo necessário para o desenvolvimento do sistema de polimerização e a importância de equipamentos específicos para o sistema estudado, tornam este processo longo e muito dispendioso. As técnicas de modificação dos materiais poliméricos já existentes incluem sistemas que contêm misturas de dois polímeros distintos, ou seja, as blendas poliméricas, além dos copolímeros de enxertia (graft copolymers), copolímeros em bloco e redes interpenetrantes de polímeros (HAGE JR., 1989; MANSON & SPERLING, 1976).

As misturas físicas de dois ou mais polímeros diferentes, sem que haja reação química entre eles, são chamadas de blendas poliméricas. O desenvolvimento de uma blenda polimérica se resume na obtenção de homogeneidade e compatibilidade durante a incorporação de um polímero no outro. Este procedimento é realizado em equipamentos normais de mistura, tais como: misturadores a seco, extrusoras, calandras ou moinho de rolos, misturador interno tipo Banbury, etc (HAGE JR., 1989).

Normalmente, as blendas poliméricas contêm uma fase plástica e uma fase borrachosa e estas serão enfatizadas neste trabalho pois, dependendo da fase predominante, tais sistemas produzem elastômeros reforçados ou plásticos resistentes ao impacto. Este é o caso das misturas de poliestireno (PS) e borracha, muito utilizadas devido ao seu baixo custo (MANSON & SPERLING, 1976) e boas propriedades.

Polímeros vítreos como o PS, apresentam baixa resistência ao impacto o que evidentemente, limita suas aplicações práticas. Em temperaturas baixas isto é mais crítico, visto que os movimentos moleculares são mais restritos. Com base nisto, borrachas sintéticas usuais

ou compostos especialmente desenvolvidos, têm sido empregados como modificadores de impacto em blendas com poliestireno, o que implica num maior campo de aplicação para este polímero.

A borracha proveniente de algumas indústrias de calçados e de pneus da região, consiste de uma mistura complexa de copolímero de estireno/butadieno (SBR), cargas e outros aditivos de processamento, agentes de cura e estabilizantes, sendo que, as de pneus também contêm borracha natural como componente essencial. As tiras ou retalhos destes materiais quando não reutilizados junto ao material virgem, são descartados como resíduo a ser incinerado, como lixo ou descarregado em depósitos urbanos, o que conduz a sérios problemas ecológicos. A utilização destes resíduos como modificadores de impacto do PS, justifica-se não apenas pelo fato de reduzir os problemas ecológicos gerados pelos resíduos industriais, devido às características de não-biodegradabilidade dos materiais poliméricos, como também para melhorar a propriedade de impacto deste polímero, que é de baixo custo, fácil processamento, apresenta boas propriedades mecânicas, porém é demasiadamente frágil. Além disto, o fato do modificador de impacto ser composto de borrachas SBR promove a compatibilidade (devido ao componente estireno) de um sistema imiscível (devido ao componente butadieno) com o poliestireno. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade de utilização de resíduos de compostos de borracha oriundos de indústrias de calçados e de pneus da região, na tenacificação do poliestireno. Para tanto, estudou-se a influência do método de mistura (misturador interno e extrusoras dupla e mono-rosca), da concentração e da granulometria destes compostos de borracha nas propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) de blendas de poliestireno/resíduo de borracha. Os resultados obtidos foram comparados com os de resinas comerciais de poliestireno de alto impacto (PSAI). Caso os resultados sejam positivos, acena-se com alternativas à reutilização destes tipos de resíduos que hoje são fontes de poluição ambiental.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 Introdução

Este capítulo trata de informações e conceitos básicos sobre poliestireno, blendas poliméricas e as características mais importantes das blendas. Outros temas como: modificadores de impacto, mecanismos de tenacificação pela introdução de modificador e importância da reciclagem de borrachas serão também abordados, pois são necessários para um melhor entendimento do estudo desenvolvido.

2.2 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um polímero obtido pela reação de polimerização em cadeia do monômero vinílico do estireno, conforme ilustra a FIG. 1. Este termoplástico pertence as resinas vinílicas, as quais têm em comum a constituição básica de sua estrutura molecular, representada pela fórmula $(\text{---CH}_2\text{---CHX---})_n$, onde X representa um radical monovalente e n indica o grau de polimerização (RAMOS, 1994).

Alguns polímeros vinílicos como o poliestireno (PS), o polipropileno (PP), o policloreto de vinila (PVC) entre outros podem ser sintetizados sob várias formas estereo-regulares. Entretanto, devido ao grupo substituinte ser muito volumoso no PS, os métodos de síntese comercialmente utilizados, por natureza, geram polímeros termoplásticos tipicamente lineares e atáticos. Isto não quer dizer que à nível molecular não existam pequenas sequências sindiotáticas. As formas isotáticas seriam menos prováveis, devido ao grande volume do grupo substituinte e, só poderiam ser obtidas com catalisadores específicos.

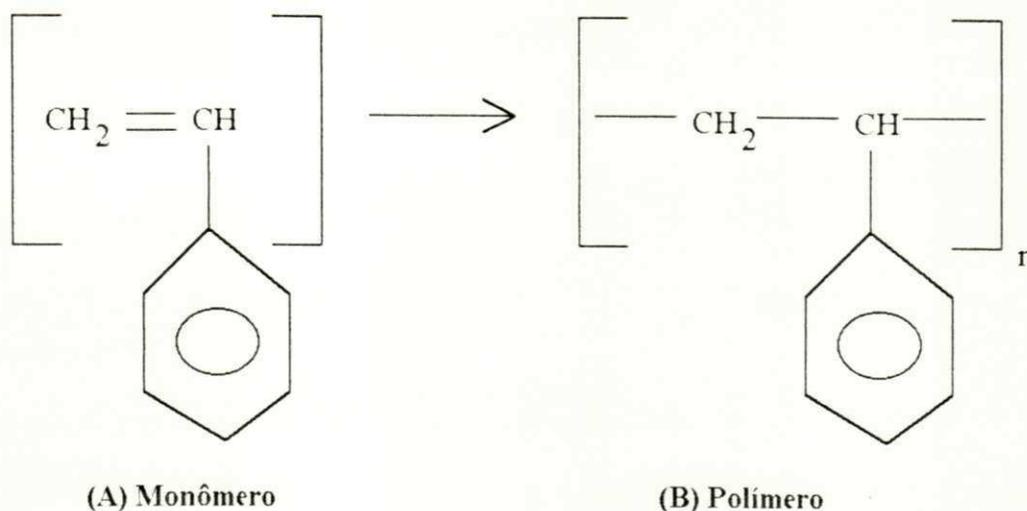


FIGURA 1 - Fórmula estrutural plana do poliestireno (A) Monômero. (B) polímero.

O PS é duro, rígido, transparente e, quando cai, emite um som de característica metálica. Apresenta também, baixo custo, boa processabilidade, baixa absorção de umidade, boa estabilidade dimensional e boas propriedades de isolamento elétrica. Devido ao anel benzênico, que causa um efeito de enrijecimento da cadeia, as temperaturas de transição vítreas (T_{gs}) dos poliestirenos comerciais estão na faixa de 90-100°C. Como consequência do valor positivo da T_g e da natureza amorfa deste polímero, tem-se, na temperatura ambiente, um material rígido, transparente e de baixa resistência ao impacto.

Para muitas aplicações, o PS pode ser considerado como um polímero muito frágil. Devido a isto e à sua boa processabilidade tem-se desenvolvido muitas técnicas para modificar seus produtos, de modo a ampliar a sua faixa de utilização. Uma destas técnicas, é através da incorporação de polímeros termoplásticos ou elastômeros, com baixa T_g em relação ao poliestireno, utilizados como modificadores de impacto. Exemplos incluem: blendas de PS/PEBD, PS/EVA, PS/SBR entre outros (BRYDSON, 1982; ROCHA, 1992).

2.3 Modificadores de Impacto

O termo "modificador" usado para modificar ou melhorar certas propriedades e utilizado como aditivo para os polímeros, é bastante vago. Escolher e combinar vários materiais

poliméricos com propriedades diferentes, constitui a produção de blendas poliméricas resistentes ao impacto ou termoplásticos modificados. Os plásticos são misturados, de tal forma, que apresentam uma ampla variedade de propriedades, ou seja, propriedades bem balanceadas (GACHTER & MULLER, 1984).

O poliestireno foi o primeiro polímero vítreo modificado com borracha em escala comercial (AMOS, 1974). Isto aconteceu por volta dos anos 40. Os copolímeros SAN (estireno-acrilonitrila) foram tenacificados pelo uso de partículas de borracha, em copolimerizações por emulsão, por volta dos anos 50. Blendas de polióxido de fenileno (PPO) e poliestireno de alto impacto (PSAI), foram introduzidas nos anos 60. Nesta mesma época, foi feita a tenacificação do polipropileno (PP) e policloreto de vinila rígido (PVC) com borracha (KESKKULA & PAUL, 1993; AMOS, 1974).

Uma característica muito importante do modificador de impacto é a sua imiscibilidade com a fase termoplástica rígida. Em outras palavras, os polímeros resistentes ao impacto devem apresentar uma estrutura multifásica, consistindo de partículas dispersas (fase elastomérica) embebidas por uma matriz (fase rígida e contínua). Conseqüentemente, os sistemas poliméricos, geralmente, não são misturas verdadeiras de polímeros mas, de fato, misturas heterogêneas consistindo de fases separadas. Os materiais poliméricos em solução, no estado fundido ou no estado sólido, usualmente, são compatíveis com um outro apenas numa faixa de composição muito limitada, deste modo, não podem ser misturados homogeneamente para gerar uma dispersão molecular (GACHTER & MULLER, 1984).

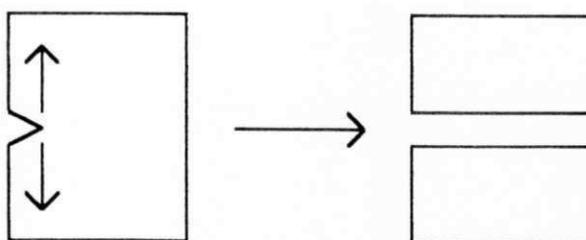
Os elastômeros ou borrachas são aqueles polímeros de cadeia flexível, que apresentam uma temperatura de transição vítrea, T_g , muito abaixo da temperatura ambiente. O polibutadieno, BR, tem uma T_g na faixa de -90°C , enquanto que o poli (n-butil acrilato), PBA na faixa de -40°C . A maioria das outras borrachas torna-se vítrea numa faixa de temperatura intermediária. É claro que um polímero tenacificado com borracha, exposto em temperaturas inferiores à que o tenifica (T_g da borracha) é vítreo. Uma outra característica importante para tenacificar plásticos é a grande diferença no módulo de elasticidade dos componentes ou seja, à temperatura ambiente, o módulo da borracha deve ser cerca de 1000 vezes menor que o do polímero vítreo.

Vários métodos têm sido desenvolvidos para introduzir as partículas de borracha discretas nas mais diversas matrizes poliméricas. Para produzir poliestireno de alto impacto faz-se, geralmente, a polimerização em solução de estireno na presença de butadieno e copolímeros de butadieno. A polimerização por emulsão de estireno acrilonitrila na presença de látex de borracha tem sido praticada desde a metade dos anos 50 e é o método principal para a produção de ABS. Um outro método utilizado é o de enxertar as partículas de borracha na matriz polimérica, para promover um melhor nível de adesão entre as fases borrachosa e polimérica. Este enxerto (grafting) pode ocorrer em sistema fechado (in-situ) durante a produção do polímero modificado pela borracha ou as partículas podem ser enxertadas durante os estágios finais de sua síntese em emulsão. Frequentemente, utiliza-se processos contínuos de extrusão para fabricar blendas de polímeros tenacificados, estes foram usados no passado para a tenacificação de PP, PVC rígido e a fabricação de ABS pela mistura de SAN e borracha nitrílica (KESKKULA & PAUL, 1993).

2.3.1 Mecanismos de Tenacificação

Quando polímeros resistentes ao impacto são submetidos ao choque, a energia mecânica associada é primeiro absorvida pela matriz isto é, a fase rígida e esta deve ser capaz de transferir esta energia imediatamente para a fase elastomérica embebida pela matriz (FIG.2). Se a energia absorvida não puder ser transferida para a fase elastomérica, ela permanece na fase rígida, onde a tensão pode se concentrar em pontos desfavoráveis, levando à fratura precoce do espécime (GACHTER & MULLER, 1984).

(A) Polímero vítreo homogêneo



(B) Matriz vítrea modificada com borracha

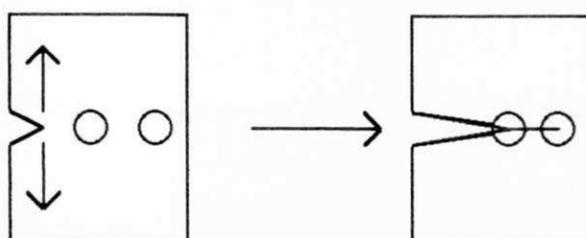


FIGURA 2 - Propagação de trincas em termoplásticos vítreos (A) e termoplásticos modificados com borracha (B). FONTE - HAGE JR., 1989, p.103.

A deformação em polímeros vítreos modificados com borracha, está associada aos seguintes mecanismos: embranquecimento sob tensão (stress-whitening), escoamento por cisalhamento (shear yielding), interação entre embranquecimento sob tensão e escoamento por cisalhamento e o desvio e multiplicação do próprio crescimento da fratura (crack) ao redor das partículas de borracha (KESKKULA & PAUL, 1993; MANSON & SPERLING, 1976).

Quando uma amostra polimérica é submetida a uma tensão aplicada, a deformação inicial envolve, tipicamente, um fluxo cisalhante onde as moléculas do polímero deslizam umas sobre as outras. Este deslizamento pode progredir, caso a deformação (ou tensão) aplicada aumente, dando origem à fissura. Se a fissura progredir demais, ocorrerá a trinca ou ruptura catastrófica (MANSON & SPERLING, 1976).

O embranquecimento sob tensão é causado por processos de cavitação tais como: fissura, formação de orifício no interior das partículas de borracha ou separação das fases. Esse mecanismo, também referido como teoria de multi-microfibrilamento, prediz que as partículas de borracha, na realidade, atuam como concentradores de tensões na interface matriz-partícula e que, a partir desta concentração de tensões, a energia imposta é dispersa através da

deformação plástica na matriz, ou seja, a deformação ocorre como se uma trinca tentasse crescer, mas fibrilas da matriz impedissem este crescimento (FIG. 3). O aumento na resistência ao impacto se dá, exatamente, porque esta é função da formação e crescimento da fissura e todo este processo absorve muita energia (KESKKULA & PAUL, 1993; HAGE JR., 1989).

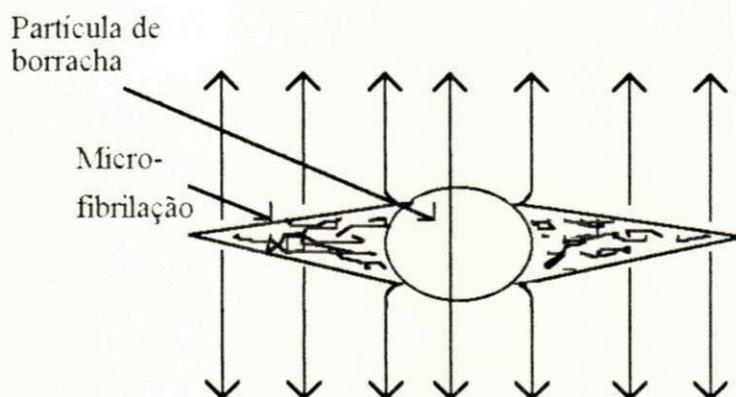


FIGURA 3 - Formação de microfibrilamento em torno da partícula de borracha. FONTE - HAGE JR., 1989, p.102.

O escoamento por cisalhamento envolve a distorção local na forma sem que haja variação no volume da amostra, ou seja, a partir da interface partícula-matriz tem-se o escoamento das moléculas da matriz por cisalhamento. Isto acontece porque as moléculas da matriz escoam umas sobre as outras absorvendo assim grande quantidade de energia, o que favorece um aumento na resistência ao impacto. Na região interfacial é onde ocorre todo este processo através da concentração de tensões (KESKKULA & PAUL, 1993; HAGE JR., 1989).

Vários destes mecanismos, na realidade, podem contribuir simultaneamente, para a tenacificação de alguns polímeros. Por exemplo, durante a deformação sob tensão, o ABS feito por emulsão, exibe fissura, formação de orifício e escoamento por cisalhamento. O método de dilatométrica mecânica foi usado por Bucknall e Street (KESKKULA & PAUL, 1993) para comparar os mecanismos de deformação do PSAI e ABS. Os resultados indicaram que o PSAI foi deformado totalmente por processos cavitacionais como fissura, enquanto, o ABS mostrou uma resposta mista, atribuída à ocorrência concomitante dos mecanismos de deformação.

O fenômeno de alteração de volume, muitas vezes é usado para identificar qual é o mecanismo de tenacificação para um determinado polímero modificado, pois, o microfibrilamento por formar microvazios proporciona um aumento no volume do polímero após a deformação, enquanto que o mecanismo de escoamento por cisalhamento não tem a criação de vazios e, conseqüentemente, não provoca alteração no volume do polímero. Uma técnica utilizada para distinguir entre processos ditos cavitacionais e de escoamento por cisalhamento é através de medidas de volumes de deformação em função do alongamento. Vale salientar ainda, que pode haver alteração de mecanismos de acordo com a velocidade de sollicitação (HAGE JR., 1989).

2.4 Blendas Poliméricas

As técnicas de mistura mecânica são certamente antigas, mas constituem métodos importantes de preparação de misturas de polímeros. Elas incluem blendagem mecânica, blendagem por enxertia e sistemas que apresentem uma fase borrachosa dispersa dentro de uma matriz plástica (MANSON & SPERLING, 1976).

O desenvolvimento de blendas poliméricas implica numa série de dificuldades, embora as blendas necessitem de uma infra-estrutura tecnológica relativamente simples. Uma das dificuldades, é encontrar sistemas miscíveis. A maior parte das misturas de polímeros não conduz a um sistema miscível a nível molecular, o que gera mistura heterogênea e, neste caso, o grau de dispersão das fases dentro do sistema passa a ser bastante importante. A compatibilidade entre os componentes de uma blenda é fator fundamental em todas as propriedades físico-mecânicas do produto final. Portanto, os principais fatores a serem considerados no desenvolvimento de uma blenda polimérica são: o grau de miscibilidade e de dispersão e a compatibilidade entre os componentes (HAGE JR., 1989).

Existem, basicamente, dois tipos de forças que provocam a interação das moléculas nos polímeros: as chamadas forças intramoleculares correspondentes às ligações químicas covalentes entre os monômeros no processo de polimerização, e, as forças intermoleculares que

correspondem à atração entre as moléculas poliméricas após a polimerização, no estado sólido e líquido (em menor intensidade). As forças intermoleculares existentes nos polímeros podem ser: interações dipolo-dipolo, interações ou pontes de hidrogênio e interações ou forças de dispersão. Estes três tipos são, muitas vezes, referidos como Forças de Van der Waals. Se existem interações específicas, incluindo pontes de hidrogênio e dipolos permanentes entre as moléculas de cada polímero, espera-se que haja miscibilidade (HAGE JR., 1989) entre eles.

Em linhas gerais, quando não há qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, separação de fases, a blenda é dita MISCÍVEL, neste caso, há uma mistura íntima dos segmentos moleculares dos componentes poliméricos. A blenda dita miscível funciona como uma solução de um polímero no outro, na qual, o polímero em menor quantidade pode ser chamado soluto e o que está em maior quantidade solvente. O termo COMPATIBILIDADE é mais abrangente. A compatibilidade ocorre quando a blenda obtida apresenta propriedades de acordo com o desejado. Desta forma, uma mistura de polímeros pode não ser miscível mas pode ser compatível. É o caso dos polímeros frágeis misturados com borracha, visando melhorar a sua resistência ao impacto. Esta blenda é compatível porque suas propriedades estão de acordo com os objetivos desejados, mas é imiscível porque não existe mistura a nível molecular. Uma blenda é dita incompatível quando apresenta propriedades inferiores às dos polímeros individuais (HAGE JR., 1989).

Assim, quando se constata que numa blenda polimérica existe duas ou mais fases, tem-se o fenômeno da imiscibilidade. Neste caso, deve-se estudar alguma maneira de tornar o sistema compatível. A introdução de aditivos específicos, também chamados de agentes compatibilizantes é uma delas. Geralmente, um elevado grau de dispersão e distribuição de uma fase na outra é o que se deseja no produto final. É o caso das blendas específicas para aumentar a resistência ao impacto de polímeros rígidos ou quebradiços, em que se usa uma borracha como segundo componente. A fase elastomérica toma a forma de partículas esféricas, formando uma segunda fase imiscível molecularmente com a matriz rígida. Em outras palavras, tem-se uma dispersão de "gotículas" borrachosas no interior da matriz rígida. Durante o

impacto, as partículas de borracha atuam como concentradores de tensões na interface matriz partícula, como já mencionado no item anterior, evitando-se, desta forma, a fratura frágil. Neste caso, pode-se dizer que o sistema é compatível (HAGE JR., 1989).

2.5 Características das Blendas Poliméricas

Na determinação dos usos finais dos materiais poliméricos, a temperatura de transição vítrea (T_g) exerce um papel fundamental. Polímeros não-cristalinos, tais como PS, polimetil metacrilato (PMMA) e semicristalinos como, polipropileno (PP) isotático, poliamidas (PA) e polibutileno tereftalato (PBT) exibem um comportamento vítreo à temperatura ambiente (T_a) ou abaixo desta. Para tenacificar estes tipos de polímeros, um segundo componente com T_g muito menor que T_a geralmente é adicionado (CECERE, A. et al., 1990).

A determinação de T_g é um dos métodos que pode ser utilizado para caracterizar blendas poliméricas, ou seja, para determinar se estas são miscíveis ou imiscíveis e compatíveis ou incompatíveis. Cada componente individual de uma blenda polimérica possui a sua própria T_g , porém, caso haja mistura das moléculas poliméricas a nível segmental, uma única T_g intermediária à dos componentes individuais, será obtida. Assim, um dos critérios mais amplamente empregados e, talvez, menos ambíguo na caracterização da miscibilidade de blendas poliméricas é a obtenção de uma única T_g . A equação de Fox (HAGE JR., 1989) correlaciona a T_g de uma blenda miscível em função de sua composição e é dada por:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

Uma outra equação utilizada para este fim é a de Gordon-Taylor:

$$T_g = \frac{K_1 W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2}}{K_1 W_1 + W_2} \quad (2)$$

onde W_1 e W_2 são as frações em massa dos respectivos componentes e T_g , T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas de transição vítrea da blenda, do componente 1 e do componente 2,

respectivamente. K_1 é uma constante que se relaciona com a interação dos segmentos de cada componente. No caso de blendas entre polímeros cristalizáveis e amorfos usa-se como critério de miscibilidade a depressão do ponto de fusão.

Há outros métodos de caracterização da miscibilidade de blendas poliméricas sendo que, a transparência ótica é um dos mais simples e populares. Segundo este critério, uma blenda miscível é transparente, enquanto que uma blenda imiscível é translúcida ou opaca. No entanto, se os filmes analisados forem muito finos ou os polímeros tiverem o mesmo índice de refração ou as dimensões da fase dispersa forem menores do que o comprimento de onda da luz incidente, a utilização deste método pode levar a interpretações equivocadas. A análise termodinâmico-mecânica é outra técnica que utiliza a T_g como critério de miscibilidade. Determina-se se o sistema é miscível ou não, observando-se o módulo (E) real, o módulo de perda (E'') e a tangente (\tan) de perda em função da temperatura. A T_g é detectada por diminuição brusca do módulo real ou por picos acentuados em $\tan \delta$ ou E'' . Novamente, um único pico em T_g indica miscibilidade. Calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica diferencial (ATD) e a análise termo-ótica (TOA) são técnicas baseadas em análise térmica que podem ser usadas para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) numa blenda polimérica.

A compatibilidade em blendas poliméricas pode ser estudada através do seu comportamento mecânico, pela relação propriedade mecânica versus composição. Assim, pode-se classificar o comportamento de blendas poliméricas como aditivo ou compatível, e incompatível. Blendas ditas compatíveis apresentam propriedades mecânicas com valores intermediários aos dos seus componentes individuais e proporcionais à sua composição. Por vezes, há sinergismo de propriedades, mas este fato é raro. As blendas incompatíveis não apresentam sinergismo nem tampouco aditividade em suas propriedades mecânicas. Neste caso, os valores obtidos são inferiores aos de seus componentes individuais, devido ao fraco grau de adesão interfacial e à segregação de fases. A compatibilidade pode ser promovida por uma série de técnicas, entre as quais destacam-se a formação de reticulados interpenetrantes, o resfriamento controlado do sistema e a utilização de agentes compatibilizantes. Alguns sistemas,

embora poucos, apresentam comportamento mecânico anômalo mas, em geral, segue-se este procedimento (HAGE JR., 1989). A técnica de microscopia é também muito utilizada para prever a compatibilidade das blendas.

Blendas são projetadas para atender objetivos específicos que serão alcançados através de escolha criteriosa dos componentes, da composição da blenda e do seu grau de compatibilidade e dispersão. Por exemplo, quando uma blenda polimérica é projetada para melhorar a resistência ao impacto de um determinado polímero vítreo, a eficiência do aumento da resistência ao impacto depende, entre outros fatores, do tamanho médio das partículas do modificador, de uma baixa energia interfacial, do grau de dispersão destas partículas e de uma boa adesão à matriz. Estas características são muito importantes e devem ser observadas como fatores essenciais (HAGE JR., 1989; CECERE, A. et al., 1990).

2.5.1 Tamanho Médio de Partículas

Segundo TRAUGOTT (1989) a maioria das resinas comerciais à base de PS/PI tem tamanho de partícula da fase borrachosa variando de 1 a 10 μm . Isto, porque a estrutura e as propriedades destas resinas irão depender dos processos de produção, dos tipos e concentração de borrachas empregadas. Por exemplo, partículas esféricas e celulares são encontradas geralmente, quando se tem polimerização por solução, enquanto que, em mistura física, as partículas produzidas apresentam-se com formatos irregulares. Por outro lado, os processos de polimerização em massa e suspensão produzem morfologias da fase borrachosa semelhantes àquelas do processo em solução. Quando são utilizadas blendas de PS copolímeros em bloco de estireno-butadieno em substituição à borracha de polibutadieno (BR), outras morfologias de borrachas podem ser encontradas. Também têm sido produzidas estruturas tipo cilíndricas, centro-superfície (core-shell), lamelares e celulares como produto das interações polímero-polímero entre a borracha (copolímero em bloco de estireno-butadieno) e a matriz (PS), à separação da fase intramolecular no interior das sequências da borracha no PS e BR e ao cisalhamento aplicado durante o processo de polimerização. O conteúdo de borracha nas

resinas comerciais fica em torno de 14 % em peso num processo de polimerização em solução de PSAI. Geralmente, a resistência ao impacto do PSAI aumenta com o volume da fase de borracha, e, se houver absorção do PS pelas partículas de borracha, a fração volumétrica da fase borrachosa pode ser aumentada para 10 - 40 %. A um nível constante de borracha, o tamanho das partículas de borracha e o conteúdo de absorção pelo PS pode também produzir materiais tenazes. Entretanto, tem-se observado que quando as partículas têm diâmetros muito maiores que 5-10 μm , a tenacidade e o brilho superficial diminuem.

2.5.2 Energia Interfacial

O produto de mistura de dois polímeros geralmente, é imiscível, ao contrário do que ocorre com líquidos orgânicos de baixo peso molecular (PM) em que as misturas são, em geral, miscíveis. A adesão, a morfologia e a dispersão entre as fases dos componentes são afetadas pelas energias interfaciais pois estas, por sua vez, influenciam sobremaneira nas propriedades mecânicas das blendas. As energias interfaciais podem ser chamadas de tensão superficial e tensão interfacial. O conceito de superfície pode ser generalizado e dito como a fronteira entre duas fases e que, a interface é a superfície que separa duas fases. Desta forma, tanto a tensão superficial como a tensão interfacial referem-se à área de contato entre duas fases. A tensão superficial pode ser definida como a medida do aumento de energia livre de uma fase, quando a área da sua superfície aumenta. Uma substância com tensão superficial elevada tende a contrair formando gotas esféricas, ao contrário de uma substância com tensão superficial baixa. Por isso, deseja-se que o ângulo de contato entre duas fases seja o menor possível. Faz-se necessário considerar também, a tensão interfacial pois esta mede a energia necessária para que uma fase se espalhe sobre outra. Por exemplo, uma superfície de poliolefina, tendo baixa tensão superficial, não será recoberta facilmente por uma superfície de alta energia (como no caso da água, de líquidos polares ou de mercúrio), pois esta última irá contrair-se expondo a superfície do polímero devido à mobilidade das partículas, resultando em um sistema instável. Em resumo, quando se quer ter uma boa adesão entre substâncias deve-se pelo menos fazer

uma das três coisas: ou aumentar a tensão superficial do polímero ou reduzir a tensão superficial da substância que vai ser incorporada ou reduzir a tensão interfacial entre ambos. Se for possível, deve-se fazer as três alternativas. Para tanto, existem vários tratamentos ou técnicas que podem ser utilizadas, por exemplo, a tensão interfacial entre dois polímeros pode ser reduzida com a adição de aditivos para melhorar a compatibilidade e a adesão entre as fases. Desta forma, diminuindo a tensão interfacial e melhorando a dispersão das fases, a adesão entre estas é aumentada, garantindo boas propriedades mecânicas ao produto final (PAUL & NEWMAN, 1978; MOFFATT et al., 1972; GALEMBECK, 1991; SIQUEIRA et al., 1993).

2.5.3 Grau de Dispersão das Partículas

Como cada polímero tem sua temperatura de processamento, ao se misturar polímeros deve-se escolher uma temperatura que otimize o grau de dispersão de um no outro. Quanto maior a diferença entre as temperaturas de processamento individuais, mais difícil será de se encontrar uma temperatura ótima e, conseqüentemente, de se obter uma boa dispersão para ambos. Portanto, as condições de mistura, isto é, temperatura, tipo de equipamento, tempo de residência e taxa de cisalhamento, composição adequada, entre outros, vão influenciar diretamente no grau de dispersão de um componente no outro (HAGE JR., 1989).

Basicamente, o processo de mistura de dois ou mais homopolímeros corresponde a três etapas :

Na primeira, mistura-se os dois polímeros sólidos, o que geralmente é feito por tamboreamento (se estes estiverem na forma de pó, melhor para se otimizar esta etapa). Feito isto, a mistura é então transferida para um outro equipamento onde será fundida e cisalhada.

Na segunda etapa, a mistura pode ser realizada em um dos seguintes equipamentos: misturador interno, extrusora de rosca simples ou mono-rosca e extrusora dupla-rosca. O misturador interno possui diferentes tipos de rotores e câmaras, velocidades, controle de temperatura e sistemas de resfriamento. Estes parâmetros devem ser combinados a fim de determinar a energia necessária para se conseguir um grau de mistura ótimo. Esta energia, na

maioria das vezes, relaciona-se com a viscosidade da composição. A extrusora mono-rosca pode funcionar como um equipamento para preparação (mistura) de amostras ou como um sistema de medição, ou como processo final de produção de peças, ou ainda, como um reômetro capilar com matrizes capilares. O polímero é fundido, bombeado e conformado numa matriz. A ação total de fluxo desde a alimentação, fusão, compressão e dosagem até a conformação na matriz, é representada pelo torque do parafuso ou rosca. A extrusora dupla-rosca por apresentar parafusos co-rotacionais favorece uma dispersão suave, mas intensa para permitir uma maior homogeneização, com melhor controle do cisalhamento e da temperatura; proporciona altos níveis de pressão; o tempo de residência é pequeno e pode ser controlado para processar materiais sensíveis ao calor (BRETAS, 1992; RAMOS, 1994).

Com os componentes já misturados, a terceira etapa consiste em triturar esta mistura por exemplo, num granulador, para ser então moldada subseqüentemente .

Com uma dispersão uniforme, ou seja, ausência de aglomerados de maneira a evitar heterogeneidade e concentração de tensões, um produto com boas propriedades mecânicas será obtido. Além disto, a boa dispersão favorece a formação de uma interface forte onde as partículas ficarão embebidas pela matriz. O resultado será um produto mais resistente (RAMOS, 1994).

2.5.4 Nível de Adesão

Além de uma boa dispersão, faz-se necessário também uma boa adesão entre matriz-partículas de borracha a fim de que estas atuem como modificadores de impacto, permitindo desta maneira, a transferência de tensões da fase contínua para a fase dispersa (HAGE JR., 1989). Existem casos em que se utiliza um componente compatível com as regiões amorfas de um polímero vítreo. Por exemplo, o copolímero ao acaso de etileno-propileno (EPR) pode ser um aditivo adequado para o polipropileno isotático. O mesmo copolímero pode ser usado com poliamidas e poliésteres, sendo que nestes, a borracha é muito incompatível com a matriz, e, portanto, não existe adesão entre as fases. Nos casos em que se tem sistemas com dois

componentes poliméricos incompatíveis na presença de um terceiro, o último deve ser um copolímero em bloco ou um enxerto (graft), no qual os segmentos têm afinidade química com os dois polímeros. Desta forma, o copolímero pode agir como um emulsificante, ou seja, um agente interfacial, resolvendo assim este problema. Vários exemplos existem na literatura como as blendas de poliestireno (PS)/polietileno de baixa densidade (PEBD) ou PS/EPR utilizando copolímeros enxertados de PS/PE, como agente compatibilizante (CECERE et al., 1990).

Observando-se estes fatores, ou seja, juntamente com boas condições de mistura, o resultado, provavelmente, será um material com boas propriedades. Em geral, deve-se otimizar os produtos para se ter um balanço favorável de propriedades, já que a técnica de incorporar partículas de borracha em polímeros vítreos aumenta a tenacidade ou resistência ao impacto destes, mas reduz outras propriedades como módulo, resistência tênil, temperatura de deformação térmica e outras (KESKKULA & PAUL, 1993).

A resistência ao impacto obtida será maior ou não dependendo da quantidade de borracha incorporada e do método de obtenção da blenda. Observa-se, como já mencionado, que a resistência ao impacto é maior para blendas de estireno-borracha polimerizadas por enxertia (grafting), no processo de solução, do que para os mesmos polímeros misturados mecanicamente. Na maioria das vezes, existe uma concentração ótima, assim como um tamanho ótimo de partícula de borracha e, estes valores dependem do polímero e da borracha utilizados. Os teores de borracha, geralmente, não excedem 10-15% nos produtos comerciais, pois a adição de quantidades maiores resulta em diminuição excessiva da rigidez, o que é indesejável (MANSON & SPERLING, 1976).

O ensaio de impacto, feito por testes de Charpy e Izod, é usado para determinar a resistência ao impacto de polímeros. Este mede a capacidade que um material tem de absorver energia. O entalhe geralmente, é feito no corpo de prova, e produz uma concentração de tensões, que promove uma fratura mais frágil do que dúctil (LARANJEIRA, 1992).

Uma outra maneira para se determinar a energia na ruptura é através do estudo do comportamento de tensão x deformação, onde a área sob a curva, é uma medida direta da energia na ruptura e, está associada com a tenacidade das blendas. Geralmente, os materiais que

contêm borracha não sofrem apenas escoamento mas, inicialmente, sofrem um grau de estiramento para romper. Assim, por exemplo, tanto as resinas PSAl como ABS exibem, sob tensão, um grau de embranquecimento significativo em baixas deformações. O início do embranquecimento sob tensão refere-se à ocorrência de escoamento e estiramento por consequência direta da iniciação de pequenas fissuras na matriz que ocorrem adjacentes às partículas de borracha ou seja, na interface borracha matriz (MANSON & SPERLING, 1976).

A tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita a dobramento, é uma medida da resistência à flexão, e, esta é uma outra propriedade importante, principalmente, para materiais rígidos, isto é, aqueles que não envergam excessivamente sob a ação da carga (MANO, 1991). Observa-se ainda a existência de esforços combinados de tração, compressão e cisalhamento, nos ensaios de flexão (LARANJEIRA, 1992).

2.6 Reciclagem de Borrachas

A cada ano que passa observa-se o crescimento da quantidade de rejeitos plásticos/elastoméricos estocados ou lançados no meio ambiente. Sabe-se que estes apresentam resistência relativamente alta a agentes biológicos e às intempéries, causando assim sérios problemas para a comunidade em geral (SCHUSTER, 1993). A justificativa para qualquer tipo de reciclagem de materiais poliméricos reside no fato da poluição ambiental bem como, aspectos econômicos. O acúmulo de lixo urbano pode causar a poluição irreversível e progressiva da crosta terrestre, com sérios prejuízos para a agricultura e o ser humano (MANO, 1984). Toneladas de lixo plástico têm sido produzidas e uma grande parte do volume gerado não tem sido reaproveitado. De acordo com alguns dados, bilhões de pneus estão armazenados, poluindo o ambiente e, sem aproveitamento. Isto porque, a reciclagem de borrachas, sobretudo das oriundas de pneus, não é realizada com a mesma facilidade que se faz para metais, vidros ou materiais termoplásticos pois, a estrutura complexa do pneu é composta de borracha/tecido/metal fortemente unidos. Separar estes materiais é bastante oneroso e difícil. Assim, as borrachas não só apresentam estrutura reticulada (ligações cruzadas) de suas cadeias

moleculares formando um material infusível e que, portanto, não pode ser reprocessado (no estado fundido como os termoplásticos), como também apresentam composição complexa e heterogênea. Por isto, estudos sobre alternativas para a reutilização de borrachas de modo a evitar o desperdício de energia obtendo produtos com boas propriedades têm sido pesquisados (SCHUSTER, 1993).

A recuperação de borrachas consiste na regeneração das cadeias primitivas pela ruptura das ligações cruzadas, que foram geradas durante o processo de vulcanização. A regeneração não é um processo muito complexo, visto que, a quantidade de ligações cruzadas (estrutura com retículo espaçado) é muito pequena quando comparada à massa macromolecular de cadeias de borracha (MANO, 1984).

Soluções práticas com avanços na tecnologia existem como forma de reciclar a borracha. Queimar pneus para gerar energia, recauchutá-los ou usar a reciclagem química são formas para resolver tais problemas (SCHUSTER, 1993). De início os resíduos são examinados para a retirada de corpos estranhos. No caso de pneus, estes são cortados, triturados e peneirados até a obtenção de um pó fino, que apresente características de isolamento térmica e infusibilidade. Este pode ser submetido à reciclagem secundária (ou mecânica), terciária (ou química), quaternária (ou térmica) ou associação delas, sendo mais comuns os processos térmicos e químicos, onde, obtém-se borracha regenerada. O pó fino pode também ser utilizado como matéria-prima de reciclagem terciária, como carga ou como combustível, no caso de reciclagem quaternária. Em todos estes processos, radicais livres são gerados para facilitar a extinção das ligações cruzadas da borracha vulcanizada (MANO, 1984 & BONELLY, 1993). A reciclagem química envolve a destruição de ligações químicas das cadeias de borracha visando recuperar gás, óleo, combustível ou até mesmo os monômeros originais. A reciclagem química inclui: craqueamento, pirólise, gaseificação, hidrogenação, extrusão degradativa e extração catalítica (SCHUSTER, 1993).

A maioria das borrachas ou seja, borracha natural, borracha de estireno-butadieno (SBR), borracha de cloropreno (CR), borracha de isopreno (IR), são submetidas a estes processos de regeneração (MANO, 1984).

Outros métodos de reaproveitamento de resíduos de borracha implicam na formação de blendas com outros polímeros. Assim, usam-se resíduos de borracha, geralmente oriunda de restos de pneus, para recapeamento de rodovias. Neste caso, pequenas concentrações destes resíduos são adicionadas ao asfalto e aplicadas nas estradas por várias técnicas. Este mesmo tipo de formulação pode ser usado em membranas impermeáveis à água, misturas quentes aglutinantes e materiais para impermeabilização de telhados (PAUL, 1988).

Resíduos de pneus podem ter aplicações diversas como quando cortados na forma de partículas finas usados em recifes artificiais no mar para pesca (fishing reefs), ostras (oyster beds) e quebra-mar flutuante (floating breakwater) (PAUL, 1988). Os pneus inteiros são reutilizados em pára-choque, drenagem de gases em aterros sanitários e produtos artesanais (Informativo CEMPRE).

Pode-se também, por aplicação de altas temperaturas (acima de 250°C) converter o composto de borracha a um material plástico reprocessável e que pode ser usado como aditivo, em formulações de pneus ou com a borracha virgem. Geralmente, há um decréscimo nas propriedades físicas de compostos de borracha com o aumento da concentração de borracha recuperada (PAUL, 1988; SCHUSTER, 1993).

Em resumo, há muitas técnicas que são utilizadas na recuperação de resíduos de borracha visando a redução do lixo plástico/elastomérico. Através destas técnicas, consegue-se minimizar esta dificuldade que hoje constitui um dos sérios problemas ambientais e ecológicos, além de se obter produtos úteis com propriedades apreciáveis, utilizando os vários avanços tecnológicos conhecidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Nas últimas duas décadas, muitos estudos têm sido feitos sobre polímeros tenacificados com borracha (KESKKULA & PAUL, 1993). Alguns sistemas, embora morfologicamente interessantes, apresentam pouca tenacidade, enquanto que outros exibem verdadeiramente uma melhora apreciável na resistência ao impacto (MANSON & SPERLING, 1976). Exemplos de blendas de polímeros de engenharia incluem: Policarbonato (PC)/Acrilonitrila-butadieno-estireno(ABS); Nylon Borracha; Nylon Polióxido de fenileno (PPO)/Borracha; Poliéster/ABS; Poliéster/PC, etc (KESKKULA & PAUL, 1993).

ASHUROV et al (1980) estudaram a relação entre as características mecânicas e morfológicas do PS modificado por borracha de siloxano, pela polimerização de estireno em presença da borracha. Observaram que as partículas dispersas de borracha apresentam estrutura celular e que a redução da resistência ao impacto ocorre com a diminuição da concentração de borracha. Ao mesmo tempo, quando a distância média entre partículas excede a 10 μm , a resistência ao impacto das amostras diminui.

BRAGLIA & CASIRAGHI (1983) observaram a formação de fissuras em copolímeros de ABS e mostraram que a densidade de fissuras depende do conteúdo e tamanho das partículas de borracha. Para tanto, tomaram três amostras X, Y e Z da seguinte forma: X e Y apresentavam distribuição monomodal com partículas com diâmetro médio de 350nm e Z era bimodal mas as duas distribuições eram estreitas na faixa de 70 e 500nm. Perceberam que partículas pequenas não iniciam fissuras, mas podem afetar suas trajetórias de crescimento e que, tanto o conteúdo da borracha quanto o tamanho e a distribuição de partículas afetam o caminho das fissuras. A trajetória de fissura foi menor para a amostra Y com maior conteúdo de borracha, maior para a amostra X que tem um conteúdo de borracha menor e maior ainda para uma amostra Z onde apenas uma fração de partículas de borracha é capaz de gerar fissuras. Os autores viram também que as fissuras podem iniciar no equador da partícula, quando se tem partículas pequenas eficazes, permanecendo num plano perpendicular à direção da tensão aplicada. Muitas fissuras podem iniciar em pontos diferentes na periferia da partícula

quando as partículas são grandes, pois foi observado que partículas maiores são mais eficientes em gerar fissuras do que partículas menores. Desta forma, há dissipação de energia no estágio de iniciação da fissura, gasta-se grande quantidade de energia na propagação e, finalmente, num estágio posterior, a cadeia se torna flexível, ou seja, um material altamente fissurado pode ser considerado como uma estrutura expandida, que contribui para a dissipação adicional de energia. Os autores concluíram assim que as partículas pequenas (menores que o tamanho crítico médio 350nm) dissipam menos energia em relação àquelas grandes e, que, a amostra Z, que contém uma distribuição larga de tamanhos de partículas de borracha, é ineficiente para aumentar a resistência ao impacto, embora o módulo seja reduzido. Isto é observado em copolímeros de ABS, onde a resistência ao impacto, quando estes contêm partículas pequenas, é muito baixa. Concluíram também que a morfologia do material fissurado é fortemente dependente das condições do ensaio de tração aplicado.

A influência do resíduo de borracha como modificador de impacto do PS foi investigada por PITTOLO & BURFORD (1985). Os autores fizeram um estudo comparativo entre o estireno enxertado com resíduo e blendas de PS com resíduo misturados num misturador interno tipo Haake. Para se obter copolímero enxertado, 10 a 40g de resíduo foi colocado num recipiente fechado com 100g de estireno e peróxido de benzoíla (1% em peso de estireno), sendo que o resíduo foi fracionado com três tamanhos diferentes de partículas a saber: menor que 300, de 300 a 500 e de 500 a 1000 μ m. Na blenda foram usados de 2,5 a 20% de resíduo de borracha. Observaram que a energia necessária para romper o primeiro sistema é maior que a do segundo sistema e que, a deformação e a energia na ruptura (área sob a curva tensão x deformação) aumentam com o grau de enxertia, devido, provavelmente, à melhor adesão entre o resíduo e a matriz polimérica bem como, com o aumento do número de partículas (decréscimo no espaço interparticular). Observaram também, para o segundo sistema, um puxamento considerável de resíduo (pullout filler) em testes de tração o que é um reflexo da pouca adesão entre as fases; ao contrário do que ocorre para a amostra contendo resíduo enxertado, onde há ruptura no resíduo, o que é indicativo de alta adesão interfacial. Em outras palavras, sistemas com resíduos enxertados são capazes de minimizar a propagação de fissuras

(cracks), enquanto que nas blendas mecânicas houve falha interfacial. O exame da superfície de fratura em PSAI, apresenta elevado grau de embranquecimento e porosidade. Este tipo de morfologia tem sido mostrada como sendo o resultado de fissuração intensa, típica em materiais tenacificados com borracha. Com a diminuição da concentração de resíduo houve um aumento da resistência tênil, tanto para o material enxertado como para o não enxertado, existindo pouca diferença entre os dois materiais. Isto é resultado do baixo módulo da borracha e indica que a enxertia pouco contribui para a resistência da blenda sob carga. Estes autores observaram também que houve um aumento na energia e deformação na ruptura com a diminuição do tamanho de partícula. A resistência tênil não varia com o tamanho de partícula para o sistema enxertado. Os autores concluíram, de seus estudos preliminares, que o resíduo de borracha pode ser usado como agente de tenacificação para termoplásticos vítreos tais como poliestireno, visto que, a tenacidade do produto final aumentou com o aumento da adesão matriz-borracha e o decréscimo do tamanho de partícula, menor que 300 μ m.

TRAUGOTT (1989) comparou as propriedades de blendas de PS/borracha, quando polimerizadas e misturadas mecanicamente, e verificou que a polimerização fornece um produto superior devido à interação química (grafting) entre as fases, reticulação química da borracha e envolvimento (occlusão) das partículas de borracha pela fase contínua do polímero. Produtos modificados com borracha têm também outras propriedades físicas melhoradas como alongamento, ductilidade e resistência à fissura por envelhecimento sob tensão (environmental stress crack resistance, ESCR). Partículas de borrachas embebidas em polímeros vítreos exibem um grande número de fissuras pequenas antes da falha. Sem estas partículas dispersas apenas um pequeno número de fissuras seriam formadas antes da falha. A fissura típica consiste de fibrilas de poliestireno altamente orientadas e uma rede de vazios. Enquanto a concentração de tensão não se tornar catastrófica, favorecendo à formação de fissuras, o material mantém sua integridade estrutural. Se a tensão for removida em temperaturas próximas de T_g as fissuras podem desaparecer havendo assim recuperação do material. A boa adesão matriz-borracha, o diâmetro de partícula (1-6 μ m), a alta concentração de borracha, a baixa T_g da borracha, a forma esférica das partículas de borracha, a alta temperatura de teste e o alto coeficiente de

expansão térmico da borracha, são alguns fatores que aceleram a formação da fissura. O peso molecular praticamente não influi no processo de formação de fissuras mas, se elevado, pode estabilizar as fissuras geradas. Foi verificado que o mecanismo de fratura não é o mesmo para todos os estirênicos tenacificados com borrachas. Assim, ao contrário do PSAI que fratura por embranquecimento sob tensão, os copolímeros ABS apresentam simultaneamente os mecanismos de embranquecimento sob tensão (stress whitening) e escoamento por cisalhamento (shear yielding), onde o crescimento das fissuras depende do desenvolvimento da banda de cisalhamento e das partículas de borracha, sendo estas últimas, o fator preponderante. Devido à coexistência destes mecanismos é que os ABS, em geral, exibem menor alongamento na ruptura do que os PSAI.

CECERE et al. (1990) investigaram a tenacidade de blendas de polibutileno tereftalato (PBT) com borracha de etileno/propileno (EPR), misturados em um reômetro de torque tipo Haake Rheocord e moldados por compressão. Mostraram que a morfologia de superfície de fratura nestas blendas são afetadas pelas condições de mistura. Assim, em testes realizados a 4rpm, o material é muito heterogêneo com aglomerados de 20-30 μ m de diâmetro e partículas menores de 2-3 μ m. A 16 rpm, há maior homogeneidade e o tamanho médio passa de 1-10 μ m. A 32 rpm foi obtida uma distribuição de tamanho de partícula estreita e partículas ainda menores do que as encontradas a 16rpm. Acima de 32rpm não houve alteração morfológica observável. Isto indica que as morfologias diferentes apresentadas por estas blendas foram devido, principalmente, ao efeito do cisalhamento, obtido a diferentes velocidades de rotação ou seja, com o aumento da velocidade de rotação, aglomerados são destruídos e o tamanho médio efetivo das partículas de borracha diminui. A resistência ao impacto obtida em testes Charpy, em função da temperatura, apresentou valores muito baixos em todas as temperaturas para o PBT puro, evidenciando a fragilidade do material. Semelhantemente, as blendas de PBT/EPR apresentaram um aumento muito pequeno na resistência ao impacto. Para efeito de comparação, os autores também obtiveram blendas de PBT/EPR-g-SA (SA é um copolímero alternado de estireno/anidrido maléico) capazes de gerar um copolímero enxertado (EPR-g-SA)-g-PBT na interface matriz-borracha. O copolímero enxertado (EPR-g-SA)-g-PBT

age como um emulsificador, diminuindo a tensão interfacial. Neste caso, a eficiência da reação (também melhorada com o aumento da velocidade de rotação) e o aumento da adesão interfacial aumentaram a resistência ao impacto em função da temperatura. Portanto, as condições de processamento (velocidade de rotação) influenciam fortemente a morfologia do produto como também a adesão entre as partículas de borracha e a matriz. Um valor limite para a velocidade de rotação é encontrado, tomando como base a degradação mecânica sofrida pelo PBT fundido.

Misturas de dois tipos de poliamidas (caprolactama-nylon 6 e polihexametileno adipamida-nylon 6,6) com borracha nitrílica (NBR) obtidas por extrusão em extrusora dupla-rosca foram estudadas por CORRÊA & HAGE JR. (1991). A concentração de borracha na blenda polimérica e a concentração de acrilonitrila na borracha foram variadas. Os autores verificaram que a composição química da borracha e o tipo de PA empregada influenciam a resistência ao impacto destas blends. A tenacidade de todas as blends aumentou com o teor de borracha e as misturas à base de PA 6,6 foram mais sensíveis ao teor de acrilonitrila na borracha, em testes de impacto de corpos de prova entalhados. Nos testes realizados à baixas temperaturas, a temperatura de transição vítrea da borracha tornou-se fator preponderante na determinação da sua eficácia como modificador de impacto nas blends acima descritas.

MAESTRELLI & HAGE JR. (1990) modificaram a resistência ao impacto da PA 6, através de misturas com elastômero de EPDM, em extrusora dupla-rosca. A mistura mecânica dos dois polímeros mostrou-se imiscível visto que, obteve-se um sistema bifásico com partículas elastoméricas na forma de esferas, dispersas na matriz termoplástica frágil. A resistência ao impacto deste sistema na temperatura ambiente ($T_a=23^\circ\text{C}$), mostrou-se um pouco inferior à da matriz (PA6) pura. Isto pode ser explicado pela insuficiência de interação matriz/borracha e, também, pelo tamanho de partículas que se encontra acima do tamanho ótimo geralmente, na faixa de $0,5-3,0\mu\text{m}$. A baixas temperaturas ($T=-40^\circ\text{C}$) a resistência ao impacto da blenda mostrou-se superior à da PA 6 pura, fato atribuído à capacidade das partículas de borracha, que se encontram acima de sua T_g , de absorverem a energia de impacto. Este aumento só não foi

mais pronunciado devido à falta de adesão na interface PA6/EPDM. Um elastômero de EPDM funcionalizado com um composto fenil-triazolona-diona ou PTD foi adicionado como compatibilizador deste sistema. Na temperatura de teste de -40°C , a resistência ao impacto desta blenda ternária foi duas vezes e meia maior do que aquela obtida para PA 6 pura, e que, para um mesmo teor de EPDM na blenda, há um aumento da tenacidade do sistema pela incorporação de EPDM-PTD, conforme evidenciado na TAB. abaixo.

(%) em peso dos componentes PA6/EPDM/EPDM-PTD	Dienos	R.I. (J/m) (T= 23°C)	R.I. (J/m) (T= -40°C)
100/0/0	0	87,9	29,0
90/10/0	0	63,3	44,1
90/9,5/0,5	5	65,8	41,6
90/9,0/1,0	5	64,4	43,9
90/6,0/4,0	5	68,7	57,6
90/6,0/4,0	50	79,1	62,1
90/2,0/8,0	50	88,6	70,9

Valor médio da R.I. para PA6 pura extrudada e (%) de grupos diênicos modificados.

O elastômero funcionalizado atua como um agente compatibilizante para o sistema bifásico PA 6/EPDM. Na temperatura ambiente não houve aumento significativo na tenacidade da PA 6 provavelmente, devido a ineficiência de interações físicas geradas na interface partícula de borracha/matriz. Se estas interações fossem substituídas por ligações químicas efetivas na interface, estas últimas teriam capacidade de aumentar a resistência ao impacto, por assegurar a transmissão dos esforços aplicados ao sistema por exemplo, um copolímero entre o EPDM modificado e a PA 6 na interface. A rigidez da blenda diminuiu, devido à redução do grau de cristalinidade da PA 6 pela incorporação do elastômero. A temperatura de cristalização (T_c) foi elevada de um modo geral para as misturas, sugerindo um efeito de nucleação causado pelo elastômero que tende a diminuir com o aumento da funcionalização do EPDM.

MANSON & SPERLING (1976) observaram que a introdução de copolímeros aleatórios de butadieno-co-acrilonitrila (NBR) como elastômero no PVC, provocava melhora na tenacidade deste último. Observaram que o NBR, era incompatível com o PVC e que, a

blenda resultante era um sistema de duas fases bem definidas: que se tornou compatível pela introdução de uma quantidade pequena de acrilonitrila. Em resumo, a introdução de NBR no PVC originou uma blenda compatível com elevada tenacidade. Segundo KESKKULA & PAUL (1993), outros modificadores, tais como, polietilenos clorinados, ABS, copolímeros de etileno/acetato de vinila, elastômeros enxertados com metil metacrilato e poliacrilatos são também largamente empregados em blendas com PVC, juntamente com outros aditivos necessários para melhorar a propriedade de fluxo e estabilidade térmica do PVC .

KESKKULA & PAUL (1993) investigaram blendas mecânicas de PPO (poli 2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) e PSAl, que apresentaram miscibilidade e propriedades altamente diferentes dos componentes poliméricos individuais. Sendo assim, um grande número de produtos com propriedades bem balanceadas foi obtido. As blendas que continham grande quantidade de PPO tinham alta temperatura de distorção térmica e as que continham menor quantidade, apresentaram um balanço excelente de tenacidade e resistência, processamento mais fácil e de menor custo.

O polipropileno (PP), homopolímero muito utilizado comercialmente, tem tido também um crescimento contínuo, quer na forma de blendas ou como copolímeros. O copolímero pode ser obtido pela adição do etileno nos estágios finais de polimerização do PP. O copolímero EPR obtido, muito utilizado comercialmente, e o PP podem ser misturados com uma variedade de elastômeros. O tamanho da partícula de borracha, na faixa de 0,5 a 2,0 μ m, favorece um balanço ótimo de rigidez e tenacidade pois, geralmente, as blendas de PP com partículas menores são mais dúcteis e resistentes ao impacto do que aquelas com partículas maiores (KESKKULA & PAUL, 1993) .

Foram estudadas as propriedades mecânicas de blendas de nylon (misturadas mecanicamente) com uma segunda fase elastomérica constituída de ionômeros, copolímeros de PE-etileno, EPDM, politetraflúoretileno (PTFE), etc. Estas apresentam uma queda no módulo de flexão e resistência tênsil, acompanhada de uma melhora significativa na ductilidade. Nylons tenacificados são obtidos também por extrusão com uma quantidade pequena (5-20% em peso) de um elastômero ácido-funcional, como por exemplo, anidrido maléico modificado com

elastômeros de etileno-propileno, EP-g-MA, EPDM-g-MA e copolímeros em bloco de estireno-etileno butileno-estireno, SEBS-g-MA, como também borrachas de estrutura centro-superfície (core-shell) feitas por emulsão, servem como exemplos importantes de elastômeros que são usados para modificar a propriedade de impacto dos nylons (KESKKULA & PAUL, 1993).

BRYDSON (1982) destaca que as blendas comerciais que contêm SBR, em geral, apresentam 5-20% em peso de conteúdo de borracha pois, apesar de teores mais elevados da fase borrachosa provocarem aumento na tenacidade das blendas, reduzem drasticamente outras propriedades, em especial o ponto de amolecimento. O autor também indica que o tamanho ideal das partículas de borracha situa-se na faixa 1-10 μ m e que, borrachas com teores de gel na faixa de 5-20% com grau de inchamento de 10-20% provocam melhoras significativas na resistência ao impacto destas blendas. Assim, blendas de PS/SBR podem ter resistência ao impacto sete vezes maior que a do PS ordinário, cerca de metade da resistência tênsil, dureza baixa e ponto de amolecimento (softening point) cerca 15°C menor. Além de ter transparência e estabilidade térmica reduzida. Por isto, é necessário estabilizá-las termicamente.

Copolímeros em bloco de poliéster, com segmentos flexíveis e rígidos, classificados originalmente como elastômeros termoplásticos (TPE), são usados comercialmente, bem como, podem ser plastificados e usados como tenacificadores para alguns termoplásticos como o PVC, ou ainda, podem ter sua tenacidade modificada pela adição de outros elastômeros (SEYMOUR, 1988).

CHANG et al. (1992) estudaram as propriedades de fratura e impacto, em temperaturas variadas (-100 a 150°C), de PC puro e PC modificado com elastômero metil metacrilato-butadieno-estireno (MBS). Detectaram que, com o aumento do peso molecular do PC e conteúdo de elastômero, a temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT) foi menor e a resistência ao impacto maior. Constataram também que a presença de elastômero na matriz (PC) reduz tanto o módulo quanto a tensão de escoamento, favorecendo assim a um maior fluxo molecular em fratura dúctil. Por outro lado, a presença de partículas elastoméricas diminui a área de contato da secção reta da matriz impedindo o fluxo molecular. Dependendo

da predominância de um ou de outro fator a resistência ao impacto aumentará ou diminuirá numa fratura dúctil. Foi observada uma diminuição na resistência ao impacto com o aumento do conteúdo de elastômero para o caso fratura dúctil ($T=25^{\circ}\text{C}$). A resistência ao impacto aumentou com o aumento do conteúdo de elastômero quando da ocorrência de fratura frágil (-50°C). Estes dois processos de dissipação de energia e de escoamento são os que determinam o mecanismo de fratura. Para o caso de fratura frágil, a baixas temperaturas, o processo é regido por escoamento localizado enquanto que, em fratura dúctil, a altas temperaturas, o escoamento em massa domina o processo de fratura.

Recentemente LEE, RUDIN & PLUMTREE (1994) desenvolveram um método de interpretação do fenômeno de modificação de impacto através de estudo de morfologia de superfícies de fratura e dados de resistência ao impacto em aparelho instrumentado. Assim, a taxa de formação de fissuras e a velocidade de propagação de trincas puderam ser determinadas e os resultados indicaram que no sistema investigado (PS modificador de impacto-PBA), durante a transição dúctil-frágil, há um aumento da ordem de cem vezes na velocidade de propagação de trincas.

Blendas de policloreto de vinila (PVC) poli(etileno-co-acetato de vinila) EVA foram misturadas com o copolímero enxertado de EVA-polimetil metacrilato (PMMA) com o objetivo de verificar o efeito deste como agente compatibilizante da blenda. MORAES et al. (1994) observaram uma melhora no comportamento mecânico, quando se utiliza o enxerto, indicando a eficiência deste como agente compatibilizante da blenda.

Misturas do terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), sendo etileno norboneno (ENB) o dieno, com PP foram realizadas em um misturador Brabender, com teores diferentes de EPDM e variação da velocidade de rotação. Como esperado, a resistência máxima e o módulo de Young diminuíram e o alongamento na ruptura aumentou com o aumento do teor de EPDM, indicando um decréscimo da rigidez das misturas EPDM/PP. Com o aumento da velocidade de cisalhamento, o peso molecular e a tensão na ruptura diminuíram, provocado pelo aumento da degradação mecânica na cadeia do PP, o que resultou no aumento do índice de fluidez. Além disso, foi adicionado PP degradado nestas misturas e observou-se que a

resistência ao impacto aumentou e que, quanto maior o teor de PP degradado, maior a tendência de aumento nesta propriedade (SILVA & COUTINHO, 1994).

SILVA et al. (1994) estudaram misturas de SAN/EVA com o intuito de aumentar a tenacidade do copolímero SAN. Adicionaram a esta mistura agentes de compatibilização tipo EVA hidrolizado (EVAL) e terpolímero de estireno-acrilonitrila-anidrido maléico (SAMA) para promover a interação entre SAN e EVA. Observaram que a tenacidade aumentou com a adição de 10% de EVAL em comparação com a mistura SAN/EVA, indicando boa dispersão e compatibilização, já o SAMA promoveu melhora na tensão de escoamento. Concluíram que o EVAL age como agente de compatibilização para estas misturas.

Blendas de ABS/PC foram obtidas por SANTOS (1992). Estas apresentam boas características como: ótima resistência térmica e ao impacto, altas rigidez e dureza, excelente estabilidade dimensional, baixa contração de moldagem, brilho superficial, boas propriedades dielétricas, baixa absorção de umidade, tenacidade excelente, resistência à fluência a frio, resistência ao calor (na faixa de 105 e 120°C a 1,82MPa), entre outras propriedades. As blendas são aplicadas na indústria automobilística (painéis de instrumentos, canais de ar, carcaça de lanterna) e nas indústrias de equipamentos para escritório e as de eletrodomésticos principalmente, quando há necessidade de adesão (em razão da boa polaridade da blenda) com outros materiais como PMMA, PVC, ABS e PC.

Neste trabalho estudou-se a otimização de propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) de blendas físicas de poliestireno/resíduos de compostos de borracha (SBR), visando o reaproveitamento destes resíduos. Visou-se determinar o efeito de diferentes métodos de mistura, da granulometria e da natureza das partículas de borracha nestas propriedades e comparar os resultados obtidos com os de blendas de produtos comerciais.

4 METODOLOGIA

4.1 Introdução

Nesta seção, apresenta-se a metodologia adotada na realização deste trabalho, os materiais e os métodos de mistura e de processamento utilizados, bem como os métodos de caracterização empregados e os ensaios tecnológicos realizados.

Dividiu-se o estudo nas seguintes etapas: 1) um estudo preliminar para avaliar a atuação dos resíduos de borracha como agentes de tenacificação para o poliestireno cristal (EDN-849); 2) avaliação do tipo de processamento nas propriedades mecânicas dos produtos, utilizando três tipos de misturadores (misturador interno operando com rotores do tipo roller, extrusoras mono e dupla-rosca); 3) o teor ótimo e o tipo de resíduo que oferecesse balanço de propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto); 4) influência da granulometria das partículas de compostos de borracha nas propriedades mecânicas das blendas; 5) comparação dos resultados obtidos com os de amostra comercial de poliestireno de alto impacto (EDN-492); 6) comparação de produtos moldados por compressão com os de injeção.

4.2 Materiais

Neste trabalho foram utilizados grânulos de poliestireno cristal, como matriz e, poliestireno de alto impacto, fornecidos pela EDN-Estireno do Nordeste-Camaçari, BA, cujas propriedades físico-mecânicas destes polímeros são apresentadas na TAB.1. Os resíduos de compostos de borracha empregados como tenacificadores para o PS foram provenientes de indústrias de calçados e de pneus da região. Estes são constituídos de uma mistura complexa de SBR (copolímero de estireno-butadieno), cargas, além de aditivos de processamento, agentes de cura e estabilizantes. Nas composições de borrachas para pneus pequenas concentrações de borracha natural podem estar presentes.

TABELA 1

Propriedades físicas de poliestireno cristal e poliestireno de alto impacto

Propriedades	PS EDN 849	PSAI EDN 492
Índice de Fluidez (g 10min)	20,0	8,0
Res. à Tração no ponto de ruptura (MPa)	34,0	23,0
Alongamento no ponto de ruptura (%)	1,2	45,0
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	19,0	96,0
Módulo de elasticidade (GPa)	3,2	2,0
Dureza Rockwell (R/L/M)	-/105 85	-/50/12
Temperatura de Amolecimento Vicat (°C)	90,0	102,0

FONTE-EDN(Estireno do Nordeste)

4.3 Métodos Experimentais

4.3.1 Confeção das Blendas

Fez-se um estudo preliminar para verificar a influência do resíduo de composto de borracha como modificador de impacto para o poliestireno. Para tanto, o resíduo de composto de borracha (pneu e calçado) foi passado em peneira ABNT N^o 80 (D=180µm) e incorporado ao poliestireno em proporções de 5, 10, 15, 20 e 25% em peso através de mistura dispersiva feita no misturador interno (Mixer 600) de um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Buchler, utilizando como acessório rotores do tipo roller, a uma velocidade de 60rpm e temperatura de processamento de 150°C, durante 15 minutos. A mistura obtida foi resfriada à temperatura ambiente e, posteriormente, triturada em um moinho de facas, produzindo grânulos com tamanho médio de 3,0mm. Os grânulos obtidos foram moldados por compressão em prensa hidráulica dotada de aquecimento, na forma de corpos de prova de impacto Izod, segundo ASTM D 256-78. A moldagem foi feita colocando-se os moldes vazados entre folhas

finas de alumínio recobertas por fina película de desmoldante. Todo este conjunto foi colocado na prensa na temperatura de $170 \pm 10^\circ\text{C}$, e submetido a um pré-aquecimento, sem pressão, por 5 minutos nesta temperatura, seguido por mais 5 minutos a uma pressão de 9,81 MPa na mesma temperatura. Os moldes foram então retirados da prensa e resfriados à temperatura ambiente, sob pressão de 2,94 MPa. A FIG. 4 apresenta um fluxograma resumido deste processo.

A influência do método de mistura nas propriedades mecânicas das blendas, para uma determinada composição, foi avaliada através da realização de mistura dispersiva em três tipos de equipamentos. Selecionou-se um teor de resíduo de 20% em peso e, devido ao maior volume de resíduo necessário e às dificuldades de peneiramento destes é que, nesta etapa utilizou-se resíduos que passaram em peneira ABNT Nº 50, ou seja, com diâmetro médio inferior a $300\mu\text{m}$. A mistura distributiva foi feita por tamboreamento à temperatura ambiente durante 45 minutos. As blendas, bem como o poliestireno puro, usado como amostra de controle, foram submetidos a três tipos de mistura dispersiva realizadas num Reômetro de Torque System 90 da Haake-Buchler com os seguintes acessórios:

- Misturador interno
- Extrusora mono-rosca
- Extrusora dupla-rosca

As misturas realizadas em misturador interno (Mixer) foram conduzidas nas mesmas condições já citadas e, as misturas realizadas por extrusão obedeceram às condições mostradas na TAB. 2. Os produtos das extrusões (em mono e dupla-rosca) na forma de monofilamentos, de seção circular e diâmetro médio de 1,5mm, foram resfriados à temperatura ambiente, triturados e moldados, conforme descrito anteriormente. Além de corpos de prova de impacto, obteve-se também corpos de prova de tração e flexão, segundo ASTM D 638-77a e D 790-71, respectivamente.

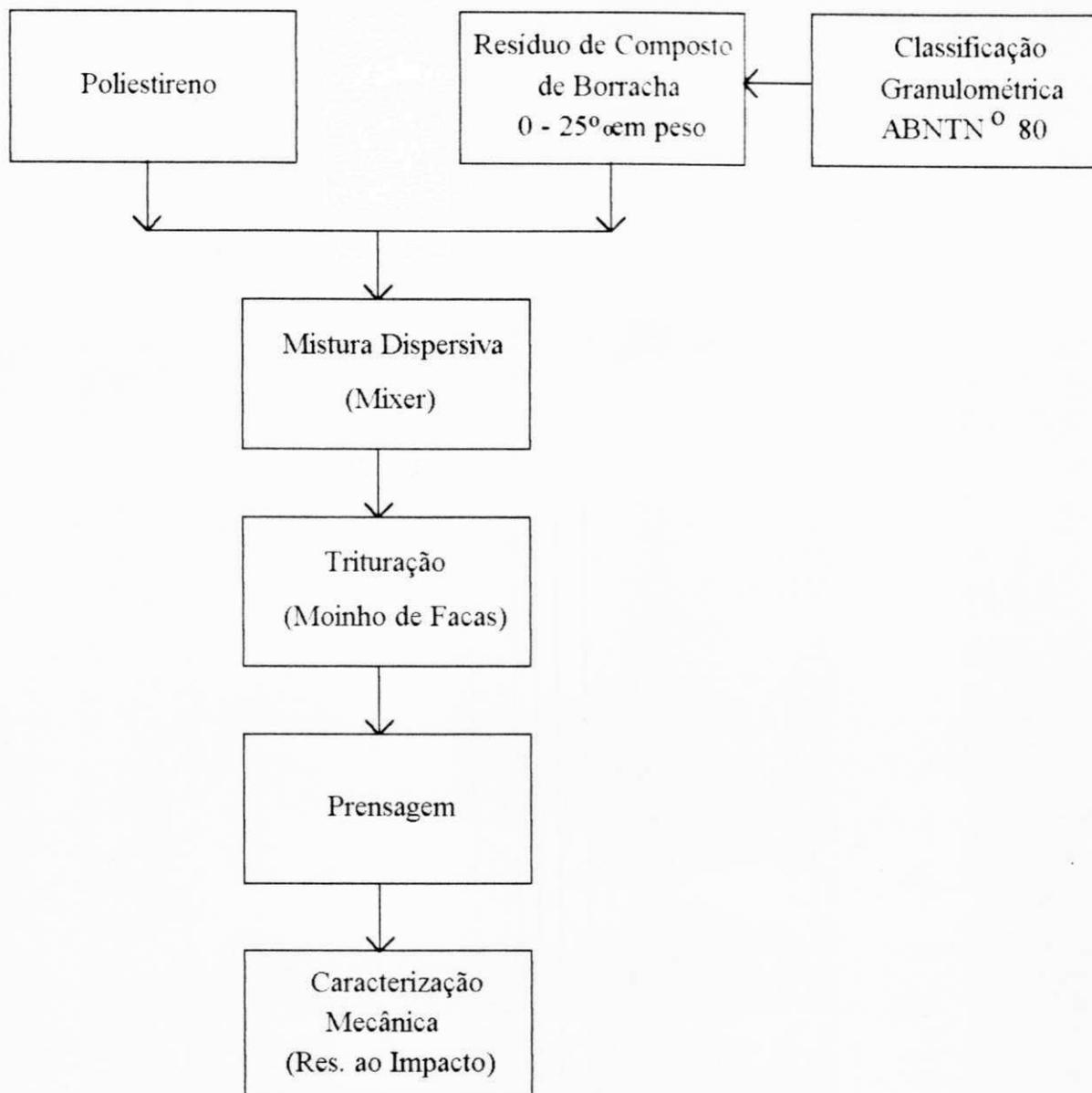


FIGURA 4- Fluxograma de preparação das blendas de poliestireno/resíduo de borracha.

TABELA 2

Condições de extrusão para a confecção das blendas de poliestireno/resíduo de borracha

Rotação da rosca (60rpm)	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4	ZONA 5
	M/D	M/D	M/D	M/D	M/D
Temperatura(°C)	170	190	210	220	210

M→Mono-rosca

D→Dupla-rosca

Os resultados indicaram que, sob as condições experimentais empregadas, o misturador interno (Mixer) gerou produtos com melhores propriedades. Apesar disto, decidiu-se então prosseguir os estudos utilizando a extrusora dupla-rosca (razão L/D de 25) como método de mistura. Isto porque, a diferença entre as propriedades obtidas para as blendas processadas em misturador interno e extrusora dupla-rosca foi mínima. Além disto, a extrusão é um processo contínuo, menos abrasivo e com um tempo de residência bem menor (comparado ao misturador interno). Já o misturador utilizado é um processo por batelada, capaz de processar apenas 50g de material, com um tempo de residência bem maior. Portanto, devido a estas considerações, optou-se pela extrusora dupla-rosca. No entanto, visando obter amostras com propriedades equivalentes às obtidas no misturador interno, novas condições de extrusão foram testadas. Para tanto, variou-se a taxa de cisalhamento, ou seja, rotação da rosca e perfil de temperatura, pois estes parâmetros, quando otimizados, favorecem boa dispersão de partículas e, conseqüentemente, boas propriedades mecânicas. É sabido que, embora a altas temperaturas o fluxo do material seja facilitado este poderá sofrer degradação enquanto que, altas velocidades de rotação favorecem à dispersão de partículas. Portanto, diminuiu-se levemente o perfil de temperatura e variou-se a velocidade de rotação (60 e 100rpm) e, com estas condições, obteve-se filmes das amostras estudadas. Por inspeção visual, observou-se que os filmes obtidos com as condições de extrusão da TAB. 3 tinham melhor aspecto e menor número de aglomerados de partículas. Corpos de prova de impacto Izod foram obtidos com este novo perfil e suas propriedades de impacto determinadas e comparadas com aquelas obtidas para o misturador interno, conforme será visto posteriormente. Desta forma, as demais misturas foram feitas em extrusora dupla-rosca com este novo perfil (TAB. 3).

Uma vez selecionado o método e as condições de mistura, blendas com diferentes concentrações de resíduos de borracha (5-25% em peso) foram obtidas e suas propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) determinadas. Selecionou-se também, o teor de tenacificador que oferecesse o melhor balanço de propriedades mecânicas.

TABELA 3

Novas condições de extrusão para a confecção das blendas de poliestireno resíduo de borracha

Rotação da rosca (100rpm)	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4	ZONA 5
	D	D	D	D	D
Temperatura(°C)	150	170	190	210	210

D→Dupla-rosca

Tendo-se escolhido o método de mistura e a partir da formulação otimizada (rigidez tenacidade), avaliou-se o efeito da granulometria dos resíduos de borracha nas propriedades de tração, flexão e impacto das blendas, visando-se determinar o tamanho ótimo de partícula entre as granulometrias investigadas. Fez-se uma seleção das peneiras disponíveis, escolhendo aquelas de abertura maior e, portanto, peneiramento mais rápido, bem como, peneiras com a menor granulometria possível adequada ao sistema que apresenta difícil peneiramento. Os resíduos provenientes das indústrias de pneus e calçados foram peneirados e as frações que passaram pelas peneiras foram incorporadas. As peneiras utilizadas foram: ABNT N^{os} 16 (D=1200 μ m), 30 (D=600 μ m), 50 (D= 300 μ m) e 80 (D= 180 μ m). Grandes quantidades de resíduos peneirados foram obtidos através da colocação em série destas peneiras. Portanto, as faixas de distribuição granulométrica foram as seguintes:

- #16→resíduo passou em peneira N^o 16 e ficou retido em peneira N^o 30, ou seja, com diâmetro médio entre 1200 e 600 μ m
- #30→resíduo passou em peneira N^o 30 e ficou retido em peneira N^o 50, ou seja, com diâmetro médio entre 600 e 300 μ m
- #50→resíduo passou em peneira N^o50 e ficou reido em peneira N^o 80, ou seja, com diâmetro médio entre 300 e 180 μ m e
- #80→resíduo passou em peneira N^o80, ou seja, com diâmetro inferior a 180 μ m.

Os resultados obtidos foram comparados com os de poliestireno de alto impacto (EDN 492) comercial, bem como, com amostras moldadas pelo processo de injeção em

Injetora Ferbat, operando a uma velocidade de 150rpm e pressão de injeção de 8MPa. Estas foram processadas, anteriormente, em extrusora dupla-rosca com teor de resíduo de 20% em peso, passado em #50. As condições de moldagem por injeção estão apresentadas no ANEXO 3. Foram obtidos corpos de prova do tipo I (dimensões nominais de 165x13x3mm) e do tipo Izod (dimensões nominais de 75x12x3mm).

4.3.2 Caracterização das Blendas

Os corpos de prova (blendas de poliestireno/resíduo de composto de borracha; poliestireno e poliestireno de alto impacto) obtidos foram caracterizados mecanicamente (resistência à tração na ruptura, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura, módulo em flexão e resistência ao impacto) e morfologicamente (superfície de fratura).

4.3.2.1 Caracterização Mecânica

Fez-se medidas criteriosas de largura e espessura nas amostras com paquímetro e micrômetro respectivamente, para então submetê-las aos testes mecânicos.

Foi utilizada uma máquina universal de ensaio tipo Testometric Micro 350, operando em uma velocidade de deformação de 5mm/min, para a realização dos testes de resistência à tração, em corpos de prova do tipo I (com dimensões nominais de 110mm de comprimento, 13mm de largura na secção estreita e 2mm de espessura), segundo a ASTM D 638-77a. A resistência à tração, alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade foram obtidos neste ensaio.

Os testes de flexão foram também realizados na máquina universal de ensaio tipo Testometric Micro 350, segundo ASTM D 790-71, operando em modo compressão a uma velocidade de 2mm/min e separação entre os apoios de 30mm. Os corpos de prova utilizados foram os mesmos obtidos para o teste tênsil. O módulo em flexão das amostras foi determinado.

Os testes de resistência ao impacto Izod foram conduzidos em uma máquina tipo Zwick 5101 100. Os corpos de prova entalhados, em um entalhador tipo Ceast 6525 000, com dimensões nominais de 75x12x3mm e entalhe de 1mm de profundidade, segundo ASTM D 256-78, foram submetidos à fratura (pêndulo de 4,0 J) e a energia absorvida por unidade de largura da amostra reportada.

Os valores destas propriedades foram apresentados como a média de pelo menos 10 determinações.

4.3.2.2 Caracterização Morfológica

As superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos ao impacto foram analisadas, visando verificar o grau de adesão e o tipo de fratura destes. A análise foi feita em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Zeiss, modelo DSM 960, operando no modo de elétrons secundários com aceleração do feixe entre 10 e 20Kv. Uma fina camada de ouro foi depositada nas superfícies das amostras para evitar acúmulo de carga e torná-las condutoras.

A FIG. 5 apresenta, de forma resumida, um fluxograma da metodologia e caracterização das blendas.

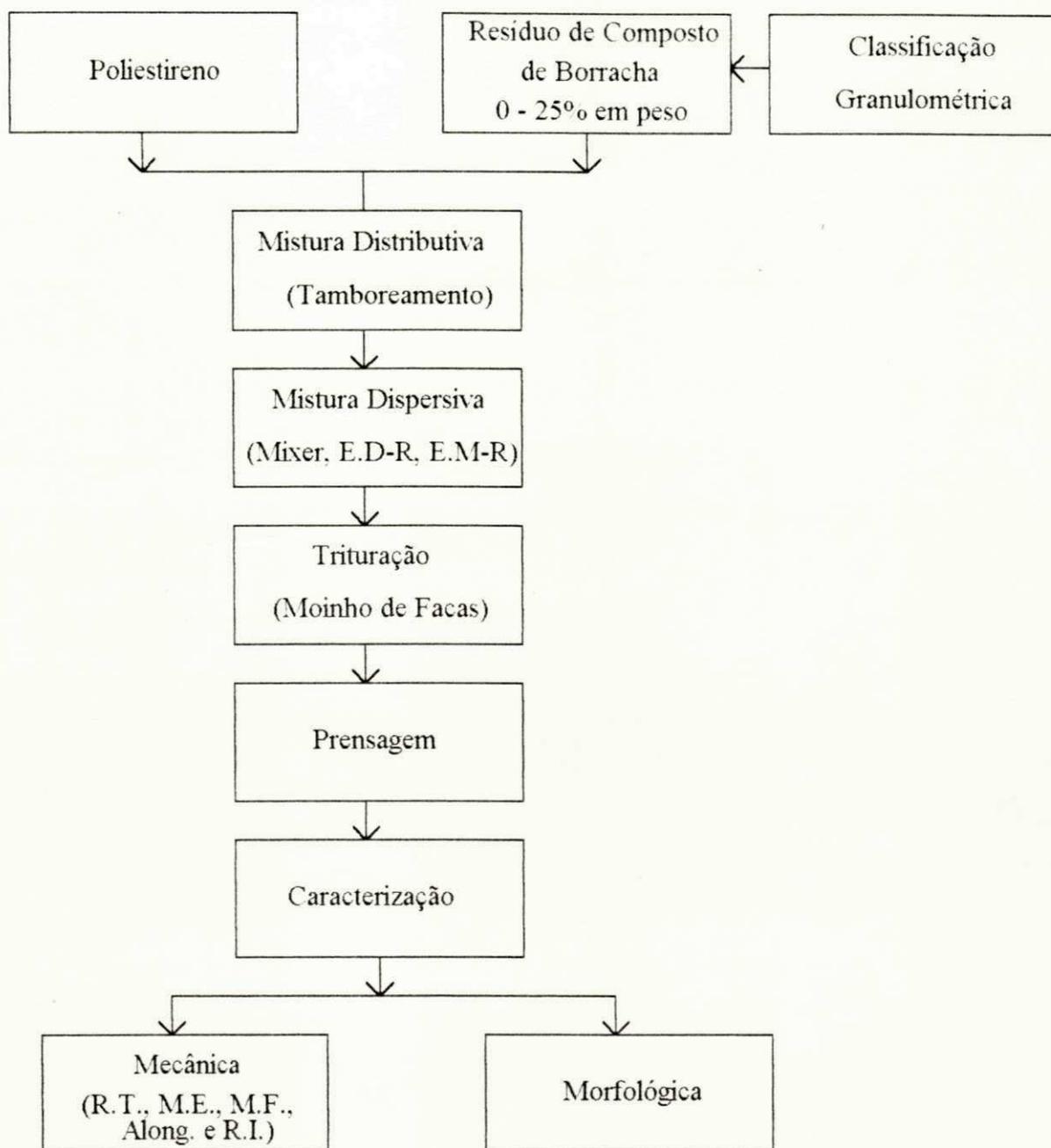


FIGURA 5- Método e caracterização das blendas de poliestireno/resíduo de borracha.

Mixer → Misturador interno
 E.D-R → Extrusora dupla-rosca
 E.M-R → Extrusora mono-rosca
 R.T. → Resistência à tração na ruptura

M.E. → Módulo de elasticidade
 M.F. → Módulo em flexão
 Along. → Alongamento na ruptura
 R.I. → Resistência ao impacto Izod

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Introdução

Neste trabalho investigou-se a viabilidade do reaproveitamento de resíduos de compostos de borracha oriundos das indústrias de pneus e de calçados da região. Assim, blendas poliméricas contendo uma fase termoplástica e uma fase elastomérica foram obtidas. O termoplástico utilizado como matriz foi o poliestireno e a fase elastomérica consistiu de resíduos de compostos de borracha tipo pneu e calçado. Esperava-se que os resíduos de borracha fossem capazes de tenacificar o poliestireno.

As propriedades mecânicas investigadas foram: resistência à tração na ruptura, módulo de elasticidade, módulo em flexão, alongamento na ruptura e resistência ao impacto. Os dados obtidos e as conclusões alcançadas estão reportados abaixo.

5.2 Influência do Resíduo de Composto de Borracha

Os valores médios obtidos para a resistência ao impacto das diversas blendas de poliestireno/resíduo de composto de borracha (#80), são reportados na TAB. 4 e mostrados na FIG. 6. Observa-se um aumento significativo na resistência ao impacto em relação ao poliestireno não modificado, indicando assim que os resíduos (calçados e pneus) podem atuar como tenacificadores para o poliestireno.

É sabido que o método de mistura é fundamental para a determinação da qualidade do produto final, pois afeta a dispersão das cargas e a degradação da matriz, entre outros fatores. A boa dispersão implica em menor aglomeração, ou seja, menor concentração de tensões e, maior homogeneidade. Por isto, os métodos de mistura também foram avaliados. Para tanto, escolheu-se a concentração de 20% em peso de resíduo (já que o objetivo deste trabalho era obter um balanço de propriedades bem como, fazer um estudo comparativo com teores utilizados comercialmente) para analisar as propriedades mecânicas das amostras obtidas por

diferentes tipos de processamento: misturador interno e extrusoras.

TABELA 4

Resistência ao impacto de blendas de poliestireno residuo de borracha

Mistura Dispersiva em Misturador Interno	
Amostra	Resistência ao Impacto (J/r)
PS	3,52 +/- 0.32
PS + 5 ^o RC	4,02 +/- 0.45
PS + 10 ^o RC	6,80 +/- 0.70
PS + 15 ^o RC	7,44 +/- 0.55
PS + 20 ^o RC	7,61 +/- 0.60
PS + 25 ^o RC	8,30 +/- 0.55
PS + 5 ^o RP	3,40 +/- 0.10
PS + 10 ^o RP	4,30 +/- 0.25
PS + 15 ^o RP	4,13 +/- 0.31
PS + 20 ^o RP	5,05 +/- 0.18
PS + 25 ^o RP	5,71 +/- 0.38

PS→Poliestireno

RC→Resíduo de calçados

RP→Resíduo de pneu

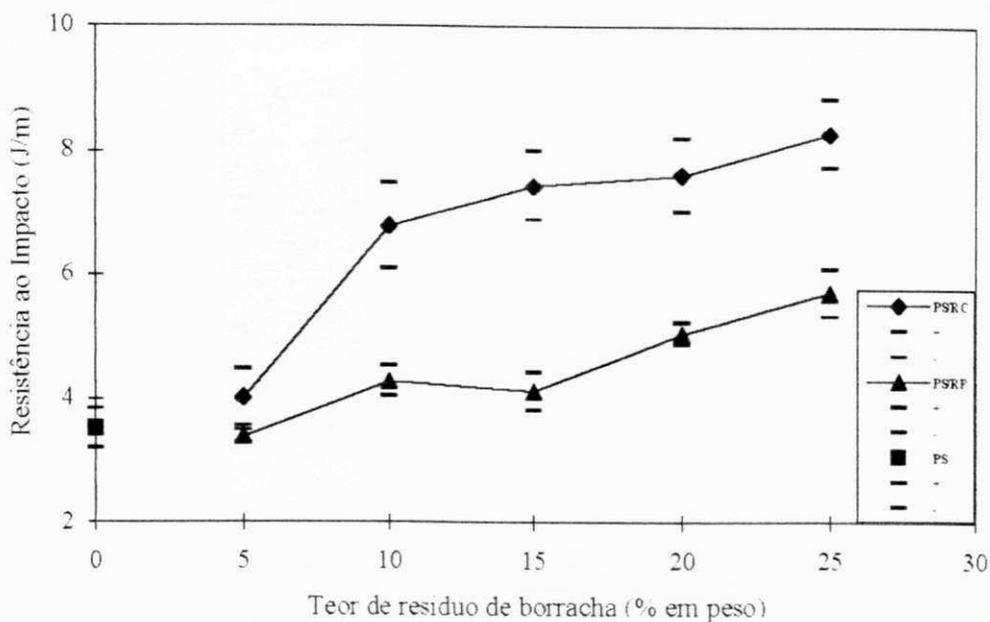


FIGURA 6 - Resistência ao impacto de blendas de poliestireno resíduo de borracha.

5.3 Análise dos Métodos de Mistura

Poliestireno e blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de composto de borracha foram submetidos a diferentes processos de mistura em misturador interno operando com rotores do tipo roller (Mixer) e em extrusoras mono e dupla-roscas e analisados através da caracterização mecânica.

5.3.1 Caracterização Mecânica

Curvas originais representativas de tração e flexão de algumas amostras, com os respectivos cálculos dos módulos, são apresentadas (ANEXOS 1 e 2). Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas estão reportados na TAB. 5.

TABELA 5

Influência do tipo de processamento nas propriedades mecânicas de blendas de poliestireno resíduo de borracha

Mistura	Propriedades Mecânicas	Amostra		
		PS	PS + 20%RC	PS + 20%RP
Dispersiva	R.T. (MPa)	29,6 +/- 0,70	15,8 +/- 0,30	16,5 +/- 0,30
	M.E. (GPa)	1,1 +/- 0,30	0,8 +/- 0,30	0,7 +/- 0,10
	M.F. (GPa)	5,9 +/- 0,30	4,1 +/- 0,20	3,9 +/- 0,40
	Along. (%)	2,6 +/- 0,30	4,7 +/- 0,80	3,5 +/- 0,30
	R.I. (J/m)	2,2 +/- 0,20	7,8 +/- 0,40	5,7 +/- 0,60
Mixer	R.T. (MPa)	31,8 +/- 1,6	12,1 +/- 0,60	15,0 +/- 0,50
	M.E. (GPa)	1,4 +/- 0,10	0,5 +/- 0,20	0,6 +/- 0,04
	M.F. (GPa)	5,8 +/- 0,10	3,7 +/- 0,20	3,4 +/- 0,10
	Along. (%)	2,6 +/- 0,10	2,9 +/- 0,10	2,6 +/- 0,20
	R.I. (J/m)	3,4 +/- 0,50	4,7 +/- 0,60	5,6 +/- 0,50
Extrusora mono-rosca	R.T. (MPa)	30,3 +/- 0,90	13,8 +/- 0,54	16,6 +/- 0,54
	M.E. (GPa)	0,9 +/- 0,07	0,5 +/- 0,05	0,6 +/- 0,09
	M.F. (GPa)	5,7 +/- 0,20	3,4 +/- 0,01	3,7 +/- 0,20
	Along. (%)	2,6 +/- 0,08	4,4 +/- 0,44	3,4 +/- 0,30
	R.I. (J/m)	2,9 +/- 0,42	6,6 +/- 0,44	4,3 +/- 0,28
Extrusora dupla-rosca	R.I. (J/m)	2,4 +/- 0,35	7,4 +/- 0,89	6,1 +/- 0,43
	R.I.* (J/m)			

PS→Poliestireno

RC→Resíduo de calçados

RP→Resíduo de pneu

R.T.→Resistência à tração na ruptura

M.E.→Módulo de elasticidade

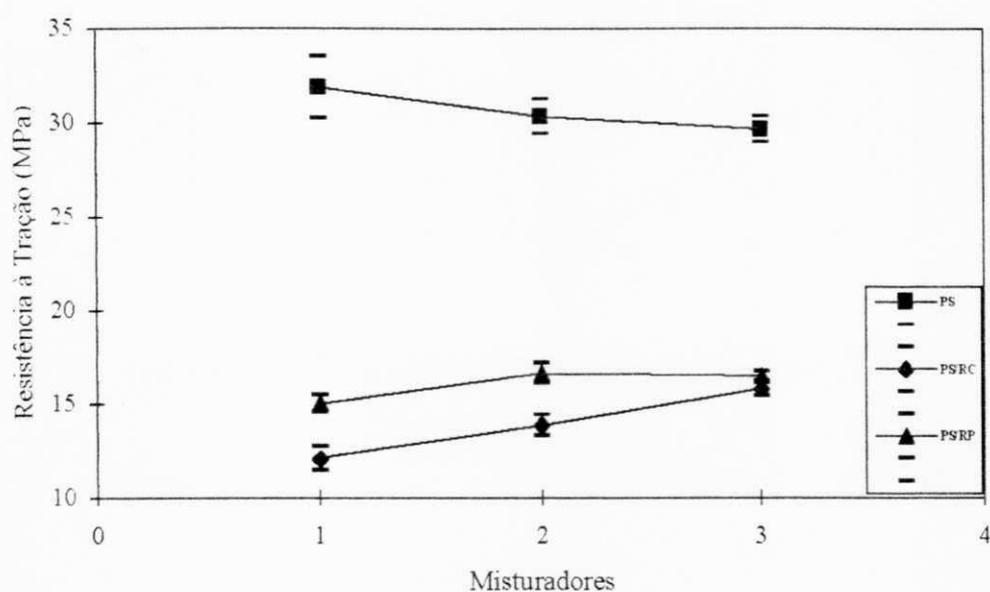
M.F.→Módulo em flexão

R.I.→Resistência ao impacto

Along.→Alongamento na ruptura

R.I.*→Resistência ao Impacto (novo perfil)

O comportamento da resistência à tração na ruptura está representado na FIG. 7. Os dados indicam que, para o poliestireno puro há pouca variação desta propriedade nos três misturadores utilizados, embora haja uma leve tendência à diminuição desta propriedade no sentido extrusora mono-rosca → extrusora dupla-rosca → misturador interno o que se deve, provavelmente, a uma leve degradação do material no misturador interno. Para as blendas de poliestireno resíduo de composto de borracha, os valores de resistência à tração na ruptura são levemente maiores quando a mistura dispersiva é feita em extrusora dupla-rosca quando comparados com os da mistura dispersiva feita em extrusora mono-rosca, independentemente do tipo de resíduo (pneu ou calçado) empregado. Isto pode ser atribuído, à uma mistura menos abrasiva e com boa dispersão de partículas promovido pela extrusora dupla-rosca.

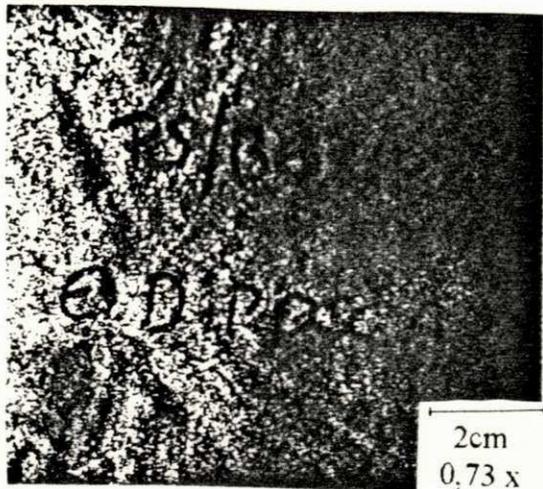


1 → Extrusora mono-rosca 2 → Extrusora dupla-rosca 3 → Mixer

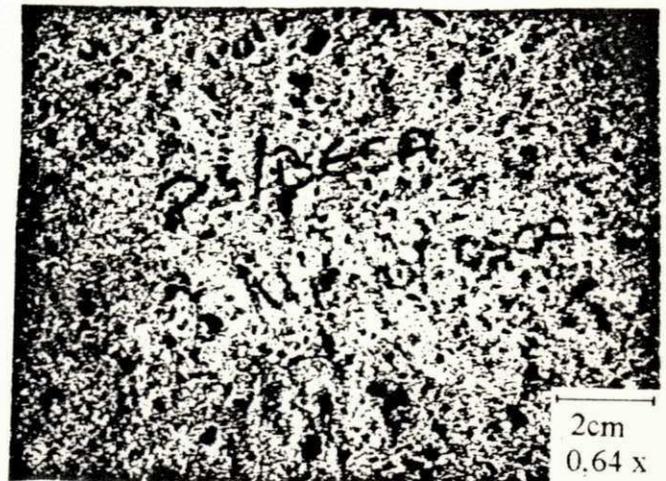
FIGURA 7- Resistência à tração na ruptura de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha.

A extrusora mono-rosca promove um cisalhamento mais intenso das cadeias, favorecendo, muitas vezes, à degradação da matriz e à aglomeração de partículas. Visando verificar esta hipótese, filmes destas misturas foram produzidos por compressão onde

comprovou-se, por inspeção visual, que a dispersão de partículas é melhor na extrusão em dupla-rosca (FIG.8 A) do que em mono-rosca (FIG.8 B). Por outro lado, os filmes obtidos em misturador interno (FIG.8 C) e em extrusora dupla-rosca (FIG.8 A) apresentam dispersão de partículas equivalente quando o aspecto de seus filmes são comparados.



(A)



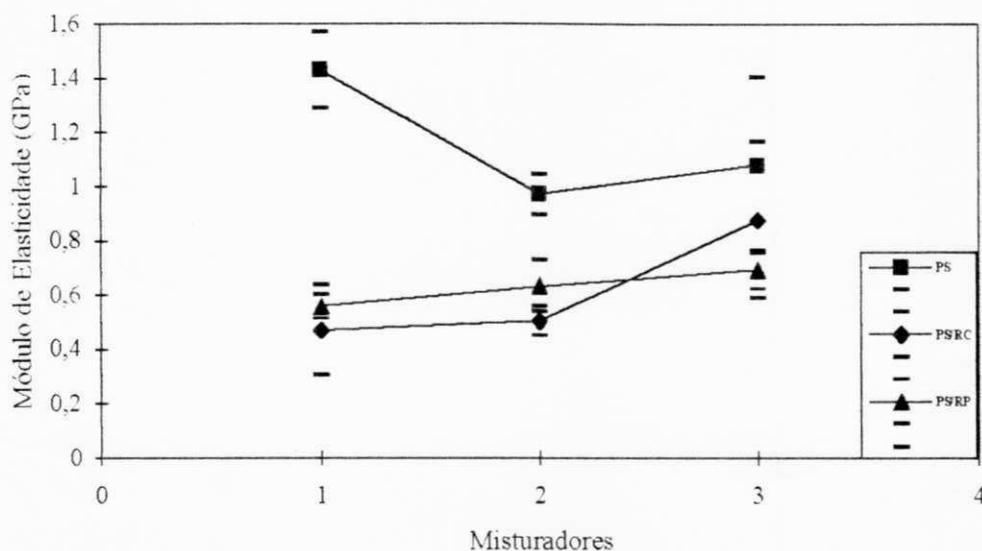
(B)



(C)

FIGURA 8 - Fotografias de filmes obtidos nos diferentes misturadores. (A) E D-R. (B) E M-R. (C) Mixer.

Através dos dados reportados na TAB. 5 e FIG. 9, observa-se para as blendas investigadas que há uma tendência de aumento no módulo de elasticidade no sentido extrusora mono-rosca→extrusora dupla-rosca→misturador interno com a elevação da eficiência de mistura. Para o poliestireno puro houve uma tendência ao decréscimo no módulo com o tipo de misturador no sentido de extrusora mono-rosca→misturador interno→extrusora dupla-rosca. As razões para este comportamento não são claras. Pois esperava-se um decréscimo no módulo no sentido extrusora dupla-rosca→extrusora mono-rosca→misturador interno já que, no misturador interno o material é processado por tempos longos (15 minutos versus 25-30 segundos de residência nas extrusoras) e a extrusão em dupla-rosca é menos abrasiva do que em mono-rosca. A dispersão relativamente elevada dos dados porém, não permite que se tente uma interpretação mais rigorosa. As indicações, tanto para o módulo quanto para a resistência à tração, são de que tenha havido maior degradação do material durante a mistura em misturador interno.

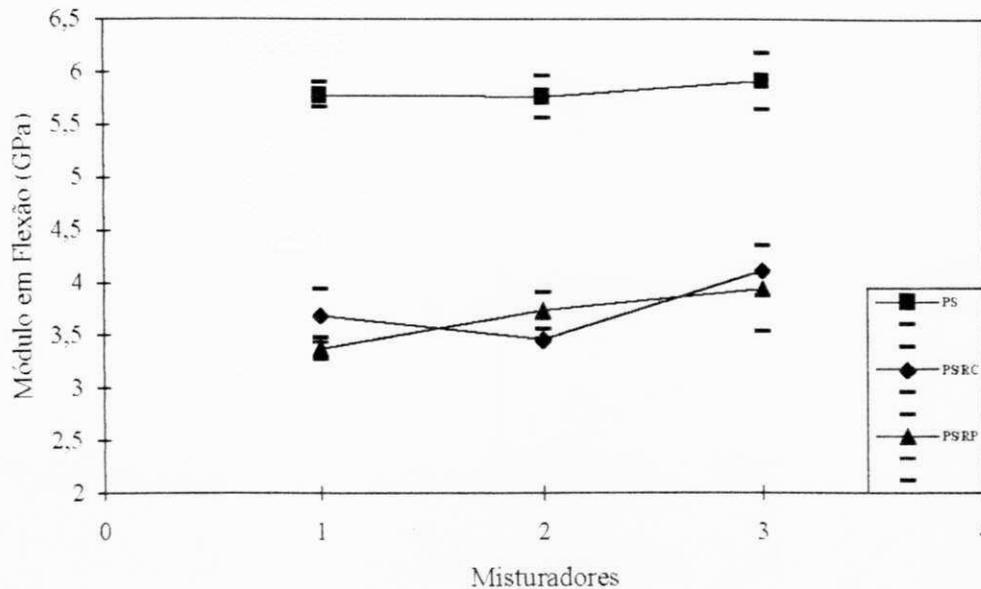


1→Extrusora mono-rosca 2→Extrusora dupla-rosca 3→Mixer

FIGURA 9 - Módulo de elasticidade de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha.

O módulo em flexão para o poliestireno puro praticamente não varia com o tipo de

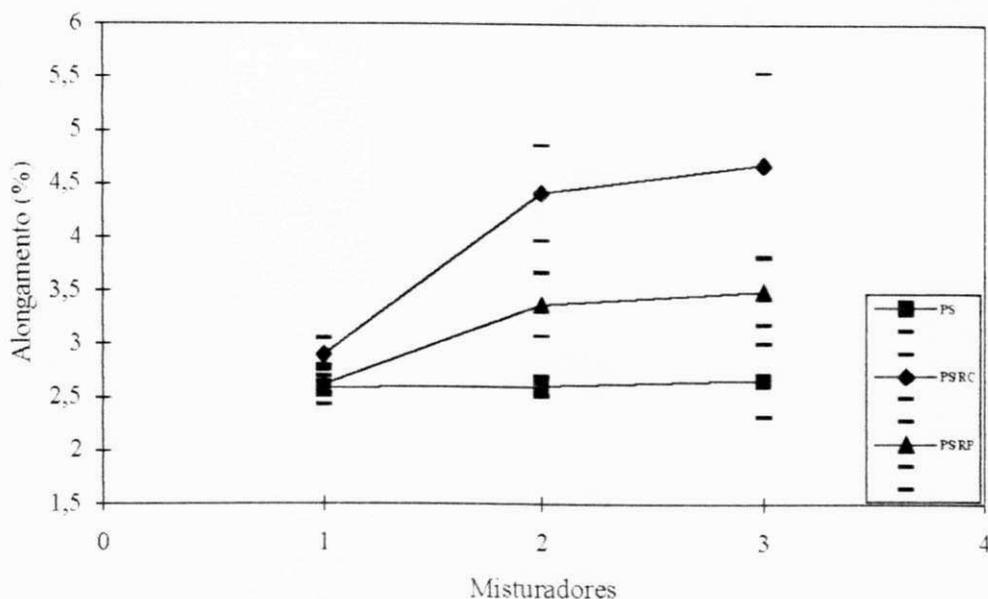
processamento, como mostram a TAB. 5 e FIG. 10, enquanto que as blendas apresentam uma leve tendência a aumento, o que provavelmente, pode ser devido a uma melhor dispersão das partículas e homogeneidade das amostras no sentido misturador interno > extrusora dupla-rosca > extrusora mono-rosca.



1 → Extrusora mono-rosca 2 → Extrusora dupla-rosca 3 → Mixer

FIGURA 10 - Módulo em flexão de blendas de poliestireno 20% em peso de resíduo de borracha.

A TAB. 5 e FIG. 11 mostram que o alongamento na ruptura do poliestireno puro é equivalente nos três misturadores e que as blendas deste polímero apresentam valores de alongamento significativamente maiores. As misturas feitas em extrusora mono-rosca apresentam alongamento inferior em relação às outras misturas. Isto é explicado pela má dispersão de partículas de borracha, ou seja, forte tendência à formação de aglomerados. Percebe-se também que, para misturas processadas em extrusora dupla-rosca e misturador interno esta propriedade é praticamente equivalente, embora, os valores obtidos no misturador interno tendam a ser levemente superiores. Este comportamento, muito provavelmente, reflete a melhor dispersão de partículas de modificador na matriz quando processado neste equipamento.



1→Extrusora mono-roscas 2→Extrusora dupla-roscas 3→Mixer

FIGURA 11 - Alongamento na ruptura de blendas de poliestireno 20% em peso de resíduo de borracha.

Como já era esperado, visto que a introdução de partículas de borracha em polímeros vítreos melhora a resistência ao impacto, as blendas de poliestireno apresentam valores de resistência ao impacto superiores ao do poliestireno puro (para os três misturadores). Isto pode ser atribuído à presença do modificador de impacto que atua como agente de tenacificação, conforme evidenciado na TAB. 5 e FIG. 12. O poliestireno apresenta um decréscimo bastante leve na resistência ao impacto quando processado em misturador interno, o que pode ser atribuído a uma pequena degradação da cadeia sob estas condições experimentais. As blendas de poliestireno apresentam melhorias consideráveis nesta propriedade, sendo que, tanto para a amostra de PS/RC como para a amostra de PS/RP, a resistência ao impacto é maior para a mistura feita em misturador interno, refletindo assim a boa homogeneidade (ação mais pronunciada) e dispersão das partículas na matriz, através deste método de mistura.

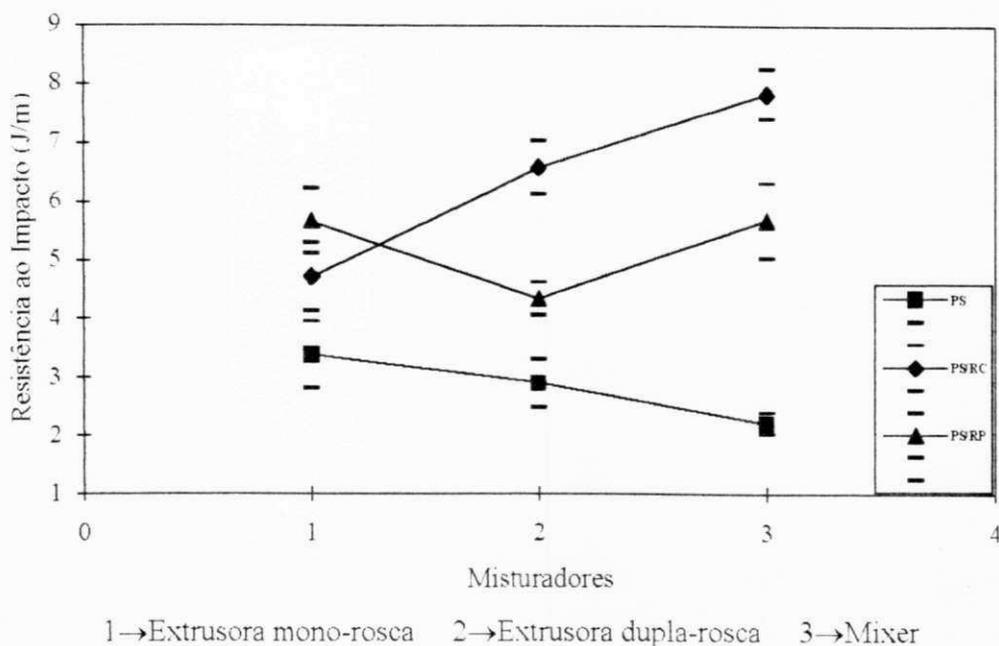


FIGURA 12 - Resistência ao impacto de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha.

Embora os dados indiquem que, sob as condições experimentais empregadas, o misturador interno tenha gerado produtos com melhores propriedades, decidiu-se prosseguir os estudos utilizando a extrusora dupla-rosca, visto que a diferença entre os valores obtidos para as propriedades de impacto em misturador interno e extrusora dupla-rosca é pequena, ou seja, os valores obtidos com misturador interno são apenas 18,18%RC e 32,56%RP superiores em relação aos obtidos com a extrusora dupla-rosca. Entretanto, a extrusão é um processo contínuo com altas taxas de produção e mais adequado industrialmente. Desta forma, decidiu-se alterar as condições de extrusão em dupla-rosca, como já mencionado, de modo a obter propriedade de impacto com valores equivalentes àquelas obtidas para o misturador interno. Para tanto, corpos de prova de impacto Izod foram obtidos e os valores reportados na TAB. 5. Pode-se observar através da FIG. 13, que a resistência ao impacto nos dois misturadores é equivalente (para a amostra de PS/RP esta propriedade foi até maior que aquela obtida com misturador interno), o que pode ser atribuído a uma melhor dispersão de partículas na matriz, com este novo perfil (velocidade de rotação de 100rpm e perfil de temperatura de 150 a 210°C). Desta forma, a extrusora dupla-rosca foi utilizada para as demais misturas.

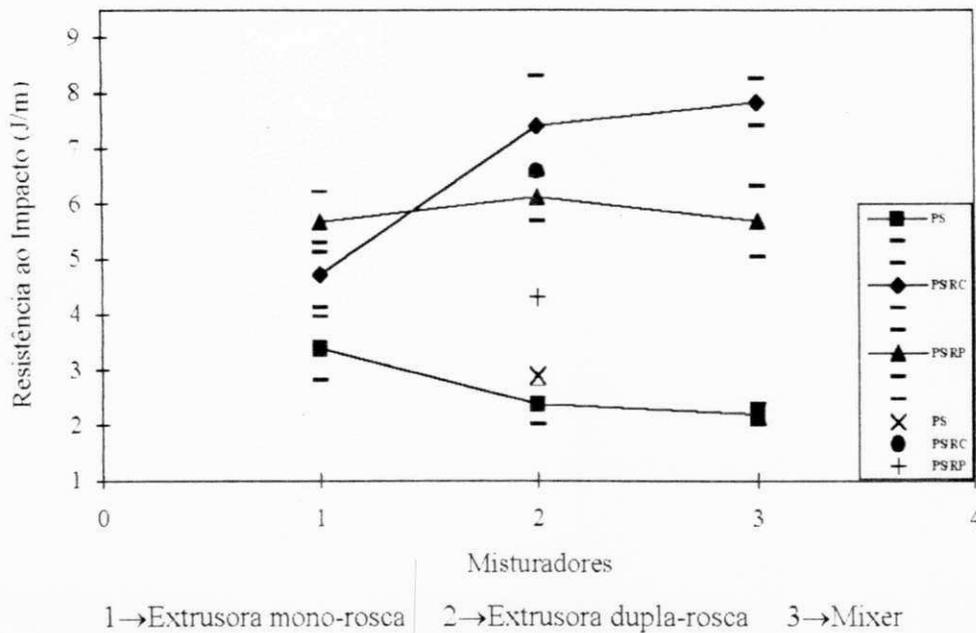


FIGURA 13 - Resistência ao Impacto (novo perfil para Ext. dupla-rosca) de blendas de poliestireno/20% em peso de resíduo de borracha.

Onde: ×, ●, + indicam os valores anteriormente obtidos com a extrusora dupla-rosca.

5.4 Influência do Teor de Resíduo de Composto de Borracha

Tendo-se então escolhido a extrusão em dupla-rosca (razão L/D de 25) como método de mistura, prosseguiu-se os estudos avaliando a influência do tipo e teor de resíduo de borracha nas propriedades mecânicas finais das blendas de poliestireno/resíduo de borracha. Para tanto, empregou-se resíduo passado em #50, devido à dificuldade de peneiramento bem como, à necessidade de grande volume de material. Avaliou-se portanto, as propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) destas blendas com teores de resíduo (calçado e pneu) de 5, 10, 15, 20 e 25% em peso.

5.4.1 Caracterização Mecânica

A TAB. 6 sumariza os dados obtidos para todas as composições investigadas. Fica evidenciado que a adição de um material tenaz e flexível (composto de borracha) à matriz rígida e amorfa (PS) provoca aumento na tenacidade, alongamento na ruptura, resistência ao impacto e decréscimo na resistência à tração e módulo de elasticidade das blendas em relação à matriz e que, estas variações são maiores quanto maior for o teor de borracha incorporado. A regra das misturas e outras teorias mais elaboradas já prevêem este tipo de comportamento (AHMED & JONES, 1990).

A FIG. 14 mostra que a resistência à tração na ruptura destas blendas diminui com o teor de resíduo de borracha independentemente da sua procedência (pneu ou calçado). O mesmo comportamento é verificado para o módulo elástico sob tração e sob flexão conforme mostrado nas FIG. 15 e 16, respectivamente.

TABELA 6

Influência do tipo e teor de resíduo de borracha nas propriedades mecânicas de blendas de poliestireno resíduo de borracha

Amostra	Mistura Dispersiva em Extrusora Dupla-Rosca				
	Propriedades Mecânicas				
	R.T. (MPa)	M.E. (GPa)	M.F. (GPa)	Along. (%)	R.I. (J/m)
PS	28,8 +/- 0,47	1,1 +/- 0,08	2,83 +/- 0,24	2,56 +/- 0,12	2,21 +/- 0,20
PS+5%RC	23,8 +/- 0,27	1,0 +/- 0,09	2,11 +/- 0,06	4,07 +/- 0,37	5,36 +/- 0,30
PS+10%RC	18,1 +/- 0,38	0,9 +/- 0,13	1,83 +/- 0,04	4,22 +/- 0,57	5,38 +/- 0,31
PS+15%RC	15,6 +/- 0,61	0,9 +/- 0,08	1,70 +/- 0,03	4,72 +/- 0,99	5,55 +/- 0,40
PS+20%RC	12,1 +/- 0,33	0,8 +/- 0,05	1,46 +/- 0,04	4,50 +/- 0,91	6,21 +/- 0,16
PS+25%RC	11,0 +/- 0,30	0,8 +/- 0,05	1,27 +/- 0,05	4,60 +/- 0,38	6,30 +/- 0,06
PS+5%RP	24,9 +/- 0,60	1,0 +/- 0,08	2,91 +/- 0,09	3,37 +/- 0,13	4,60 +/- 0,55
PS+10%RP	21,7 +/- 0,41	1,0 +/- 0,04	1,91 +/- 0,04	3,35 +/- 0,13	4,06 +/- 0,06
PS+15%RP	17,8 +/- 0,46	0,7 +/- 0,05	1,66 +/- 0,05	3,60 +/- 0,12	4,80 +/- 0,52
PS+20%RP	15,9 +/- 0,31	0,6 +/- 0,03	1,46 +/- 0,09	3,40 +/- 0,19	6,30 +/- 0,03
PS+25%RP	13,0 +/- 0,63	0,7 +/- 0,03	1,23 +/- 0,11	4,30 +/- 0,34	6,30 +/- 0,04

PS → Poliestireno

RC → Resíduo de calçados

RP → Resíduo de pneu

R.T. → Resistência à tração na ruptura

M.E. → Módulo de elasticidade

M.F. → Módulo em flexão

Along. → Alongamento na ruptura

R.I. → Resistência ao impacto Izod

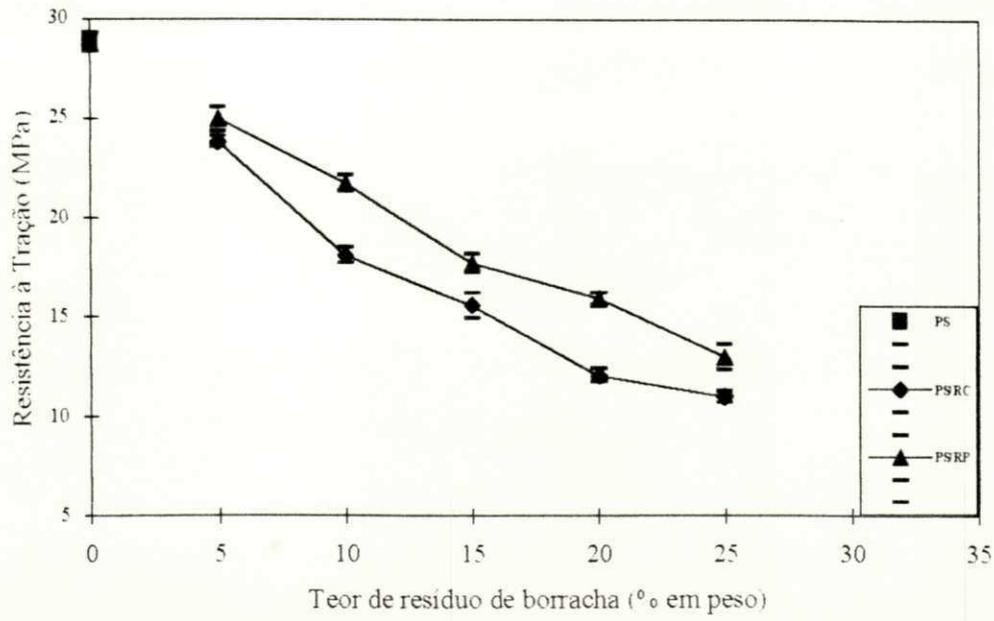


FIGURA 14 - Resistência à tração na ruptura de blendas de poliestireno/resíduo de borracha.

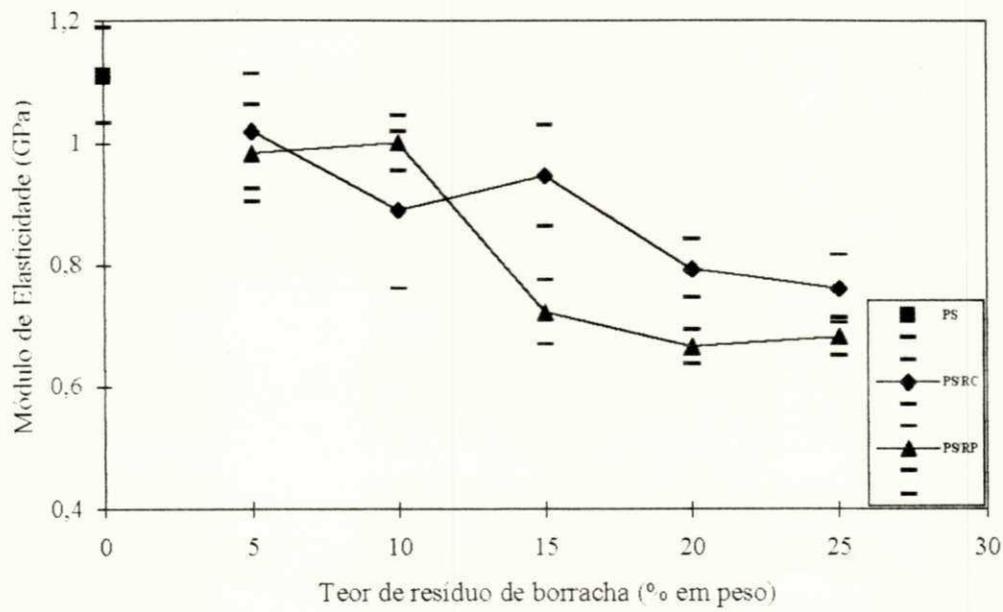


FIGURA 15 - Módulo de elasticidade de blendas de poliestireno/resíduo de borracha.

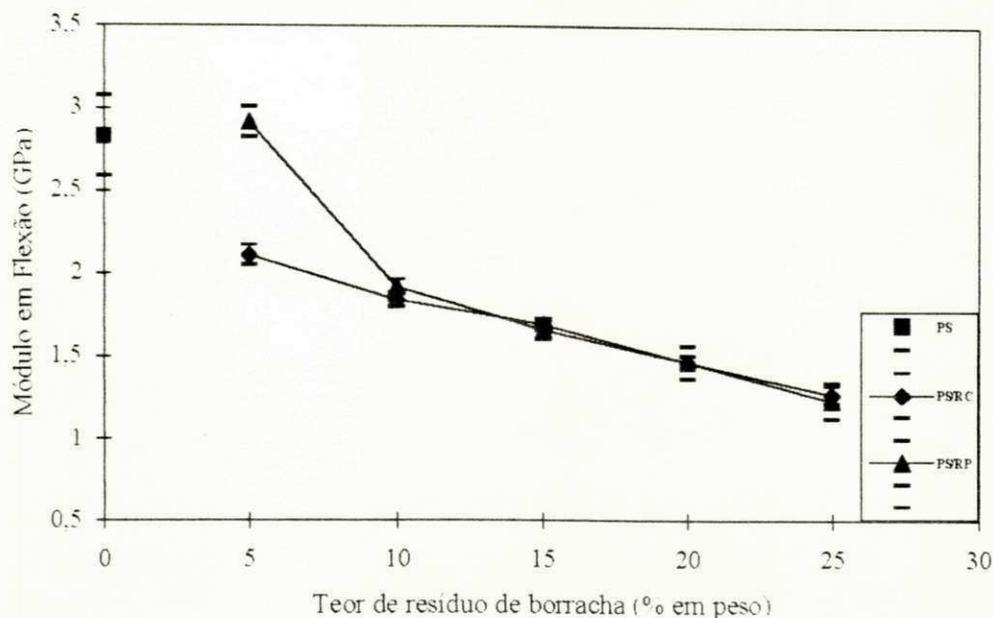


FIGURA 16 - Módulo em flexão de blendas de poliestireno resíduo de borracha.

Um aumento nítido no alongamento na ruptura com o teor de resíduo para as blendas em relação ao poliestireno é observado, conforme mostrado na FIG. 17. Isto pode ser atribuído a um aumento na flexibilidade da blenda pela incorporação de resíduo à matriz de poliestireno. Observa-se também que há uma dispersão considerável nos resultados, sobretudo para as blendas com resíduo de calçados e a altos teores de resíduos, o que pode ser atribuído, à heterogeneidade dos lotes coletados na indústria e formação de aglomerados. O equipamento utilizado para obtenção dos corpos de prova (prensa hidráulica) apresenta limitação de força de fechamento (apenas 12,2 MPa) durante a moldagem por compressão, favorecendo à não homogeneidade de mistura (algumas vezes bolhas são encontradas), o que é típico deste tipo de processo. Existem propriedades mecânicas que são mais sensíveis à microheterogeneidade que outras, como por exemplo, alongamento na ruptura e resistência ao impacto (BENACHOURS et al, 1990).

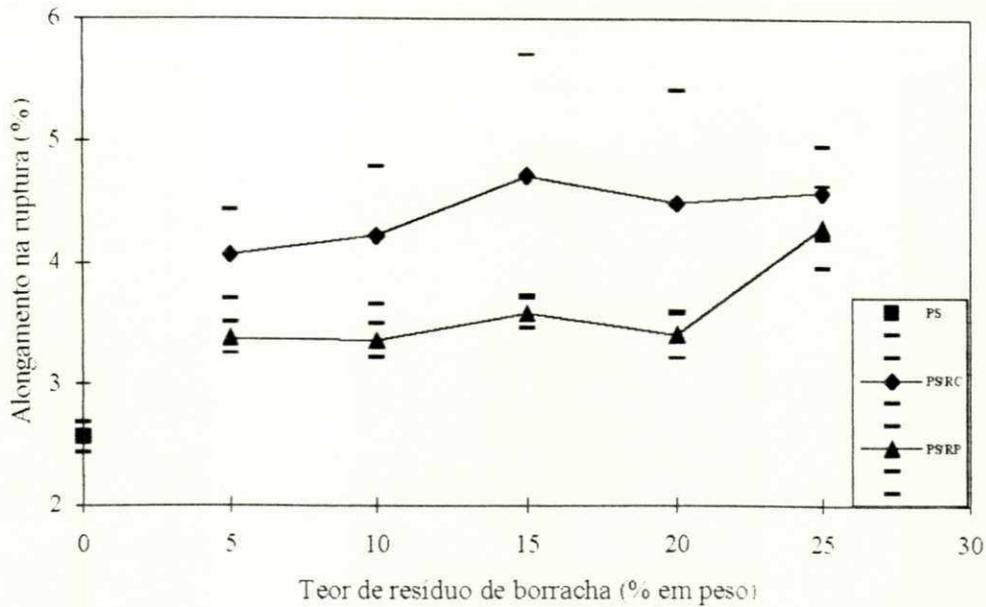


FIGURA 17 - Alongamento na ruptura de blendas de poliestireno resíduo de borracha.

A resistência ao impacto aumenta com o aumento do teor de resíduo, conforme esperado e evidenciado na FIG. 18. Isto pode ser atribuído, à capacidade das partículas de borracha embebidas em polímeros vítreos de concentrarem tensões e criarem um grande número de fissuras pequenas com baixa velocidade de propagação antes da falha, enquanto que, sem estas partículas dispersas formar-se-iam apenas um pequeno número de fissuras com alta velocidade de propagação, o que conduziria à fratura frágil. Este tipo de comportamento também foi observado por TRAUGOTT (1989) para o sistema poliestireno/borracha quando polimerizado e misturado mecanicamente. Observa-se também que as blendas com resíduo de calçados apresentam propriedade de alongamento na ruptura e resistência ao impacto superiores às com resíduo de pneus, o que pode ser atribuído às diferentes composições destes resíduos. Em geral, as composições de calçados contêm além de outros aditivos, grande quantidade de cargas inativas (caulim, carbonato de cálcio). Já os resíduos de pneus contêm cargas ativas (negro de fumo). Isto faz com que os compostos de pneus sejam mais rígidos, melhorando a resistência à tração na ruptura e diminuindo a resistência ao impacto e alongamento na ruptura das blendas em relação àquelas obtidas com o resíduo de calçados. Isto

também foi observado por HOFMANN (1989), quando fez um estudo comparativo com borracha (SBR), a um mesmo nível de reticulação, através da adição de cargas reforçantes e não-reforçantes.

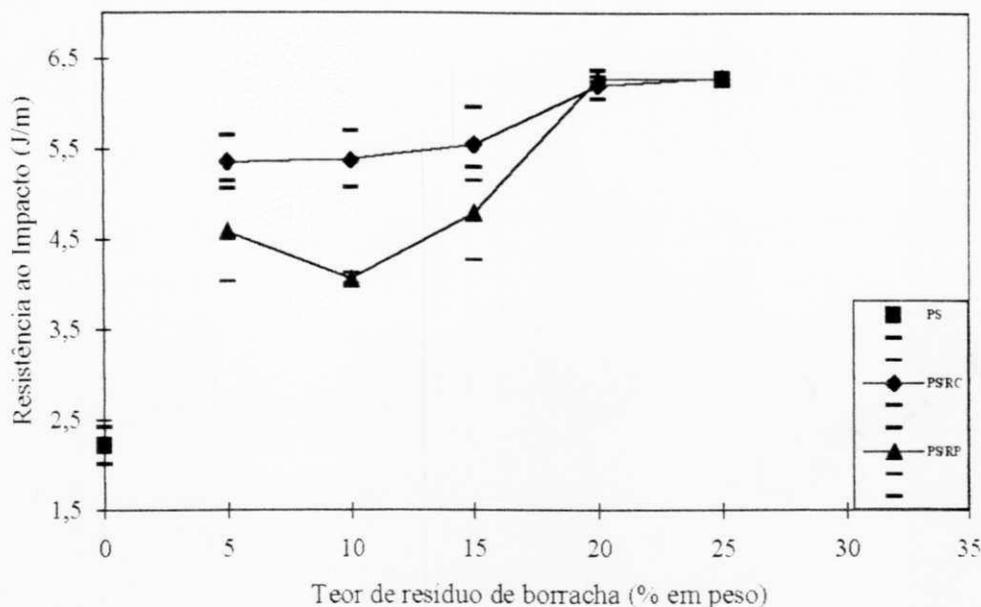


FIGURA 18 - Resistência ao impacto de blendas de poliestireno/resíduo de borracha.

Mesmo no caso da adição de cargas reforçantes em matrizes vítreas, este comportamento não é anômalo, pois as propriedades finais de uma blenda são governadas pelas propriedades dos componentes individuais, suas proporções relativas, seu grau de interação e distância interparticular, entre outros fatores (HAGE JR., 1989). Em geral, a inclusão de materiais mais flexíveis em matrizes rígidas provoca diminuição da sua resistência tênsil, conforme observado por PITTOLO e BURFORD (1985) em blendas de poliestireno/resíduo de borracha e estireno enxertado com resíduo. O baixo módulo das borrachas provoca diminuição da rigidez da matriz (PS), bem como, aumento da tenacidade, porque torna-se mais difícil a propagação da fissura.

5.5 Influência da Granulometria do Resíduo de Composto de Borracha

A influência da granulometria do resíduo em blendas de poliestireno/resíduo de borracha foi avaliada, através da caracterização mecânica e morfológica. Este estudo foi feito tomando-se a concentração de 20% em peso de resíduo, pois foi este teor que proporcionou a viabilidade técnica (boa relação tenacidade/resistência) e econômica (elevado teor de resíduo) visto que, a adição de quantidades maiores de resíduo tenacifica a matriz frágil porém reduz suas propriedades tênsis, conforme ilustrado nas figuras anteriores (FIG. 14, 15, 16 e 18). Por exemplo, a resistência ao impacto obtida para as blendas a 20 e 25% de resíduo foi equivalente, enquanto que a 20% de resíduo o módulo e a resistência à tração na ruptura foram maiores do que a 25%.

5.5.1 Caracterização Mecânica

A TAB. 7 reporta as propriedades mecânicas obtidas para as blendas com as diferentes granulometrias estudadas. Apresenta também, os resultados das propriedades mecânicas para a amostra comercial de poliestireno de alto impacto (PSAI) submetida às mesmas condições de processamento.

A FIG. 19 ilustra o efeito das diferentes granulometrias dos resíduos na resistência à tração na ruptura de blendas de poliestireno/resíduo de composto de borracha. Nesta mesma figura, para efeitos comparativos, encontra-se o valor do limite de resistência (resistência máxima) para o poliestireno de alto impacto comercial (copolímero enxertado com conteúdo de borracha de aproximadamente 14% em peso). Na faixa de granulometria investigada, praticamente não houve efeito na resistência à tração das blendas. Nota-se uma leve tendência à diminuição da resistência à tração com a granulometria no sentido #16→#30 para o resíduo de calçados e posterior estabilização para todas as outras granulometrias estudadas. Para as granulometrias inferiores a da #30 ($D < 600$ até $D < 180\mu\text{m}$) não houve variação da resistência à tração das blendas a uma mesma composição e esta propriedade para as blendas com resíduo

de pneus foi superior àquela com resíduo de calçados.

TABELA 7

Influência da granulometria de resíduo de borracha nas propriedades mecânicas de blendas de poliestireno/resíduo de borracha

Amostra	Mistura Dispersiva em Extrusora Dupla-Rosca				
	Propriedades Mecânicas				
	R.T. (MPa)	M.E. (GPa)	M.F.(GPa)	Along.(%)	R.I.(J/m)
PS	28,8+/-0,47	1,11+/-0,08	2,83+/-0,24	2,56+/-0,12	2,40+/-0,35
PS+RC(#16)	14,5+/-0,40	0,66+/-0,13	1,48+/-0,17	2,63+/-0,32	6,36+/-0,40
PS+RC(#30)	11,2+/-0,32	0,61+/-0,05	1,01+/-0,22	2,63+/-0,18	5,55+/-0,60
PS+RC(#50)	11,9+/-0,55	0,54+/-0,13	1,16+/-0,20	3,41+/-0,37	6,65+/-0,40
PS+RC(#80)	11,5+/-0,51	0,36+/-0,11	0,91+/-0,17	3,61+/-0,41	6,47+/-0,40
PS+RP(#16)	11,1+/-0,40	0,50+/-0,08	1,41+/-0,25	1,80+/-0,26	6,42+/-0,25
PS+RP(#30)	15,8+/-0,35	0,67+/-0,07	1,60+/-0,23	2,44+/-0,24	4,16+/-0,08
PS+RP(#50)	15,4+/-0,35	0,66+/-0,03	1,50+/-0,23	2,51+/-0,30	6,12+/-0,41
PS+RP(#80)	15,3+/-0,40	0,67+/-0,05	1,43+/-0,08	2,90+/-0,33	6,30+/-0,11
PSAI	19,2+/-0,42	0,80+/-0,05	1,80+/-0,06	37,9+/-0,40

PS→Poliestireno
 RC→Resíduo de calçados
 RP→Resíduo de pneu
 R.T.→Resistência à tração na ruptura
 #16→passou em malha 16
 #30→passou em malha 30
 PSAI→Poliestireno de alto impacto

M.E.→Módulo de elasticidade
 M.F.→Módulo em flexão
 Along.→Alongamento na ruptura
 R.I.→Resistência ao impacto Izod
 #50→passou em malha 50
 #80→passou em malha 80

A única alteração e inversão de comportamento ocorreu com as partículas maiores, onde o resíduo de calçados proporcionou uma resistência à tração maior do que a produzida pelo resíduo de pneus. A razão para a inversão não é clara, pois o esperado era que a resistência à tração das blendas com resíduo de pneus fosse sempre maior, devido este composto ser mais

rígido e resistente do que o de calçados. A explicação talvez esteja relacionada com a concentração de tensões, provocada ou por uma pior dispersão das cargas ou mesmo diferenças na distribuição granulométrica dos resíduos de calçados e de pneus. O limite de resistência (resistência máxima) para o poliestireno de alto impacto é maior do que o obtido para as blendas, o que era esperado, pois não só a adesão partícula matriz é bem maior, como também a dispersão é melhor e a granulometria da fase elastomérica, que fica em torno de 5-10 μ m, é bem menor. Deste modo, destaca BRYDSON (1982), é necessário escolher um teor de borracha que aumente a tenacidade sem reduzir drasticamente outras propriedades como resistência tênil, rigidez, transparência, entre outras, ou seja, é necessário ajustar as propriedades.

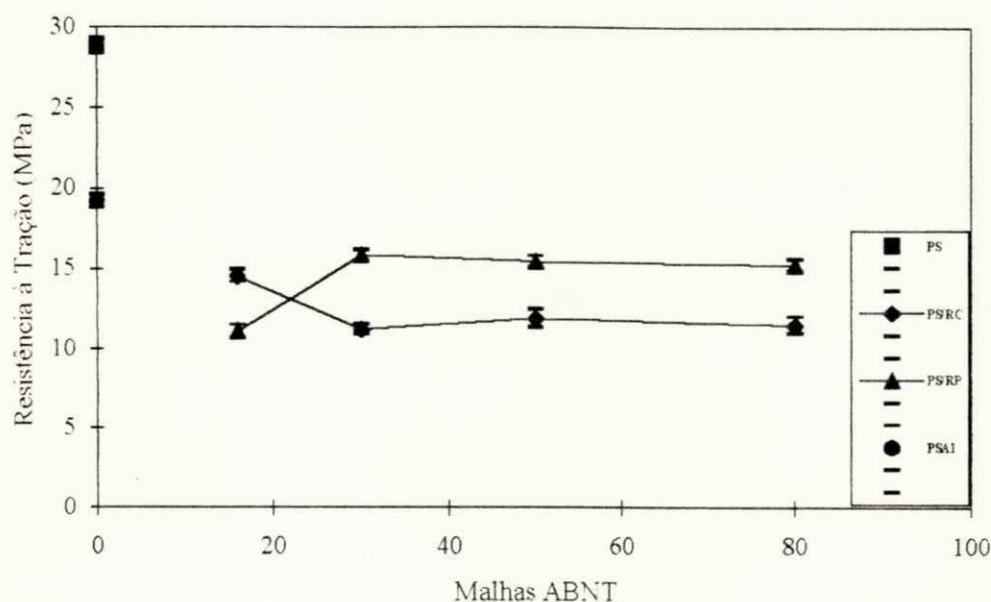


FIGURA 19 - Resistência à tração na ruptura de blendas de poliestireno/resíduo de borracha.

O comportamento do módulo de elasticidade em função das diferentes granulometrias estudadas está apresentado na FIG. 20. As blendas com resíduos de calçados e pneus e o copolímero poliestireno de alto impacto (PSAI) apresentam propriedades inferiores em comparação com o poliestireno puro. Isto porque estas misturas são menos rígidas que a amostra não modificada. Para as blendas de PSRC esta propriedade tende a diminuir na medida em que a granulometria diminui. Isto pode ser entendido da seguinte forma: quanto

menor o tamanho de partícula, para uma dada composição, maior será a área de contato e, como a partícula é flexível, maior será a facilidade de deformação desta mistura, conseqüentemente, menor o módulo. Por outro lado, como o resíduo de pneu é mais rígido proporciona um módulo maior. Para granulometrias inferiores à da #30 ($D < 600\mu\text{m}$), observa-se que na faixa granulométrica investigada o módulo mantém-se praticamente constante e independente da granulometria para as blendas com resíduo de pneus.

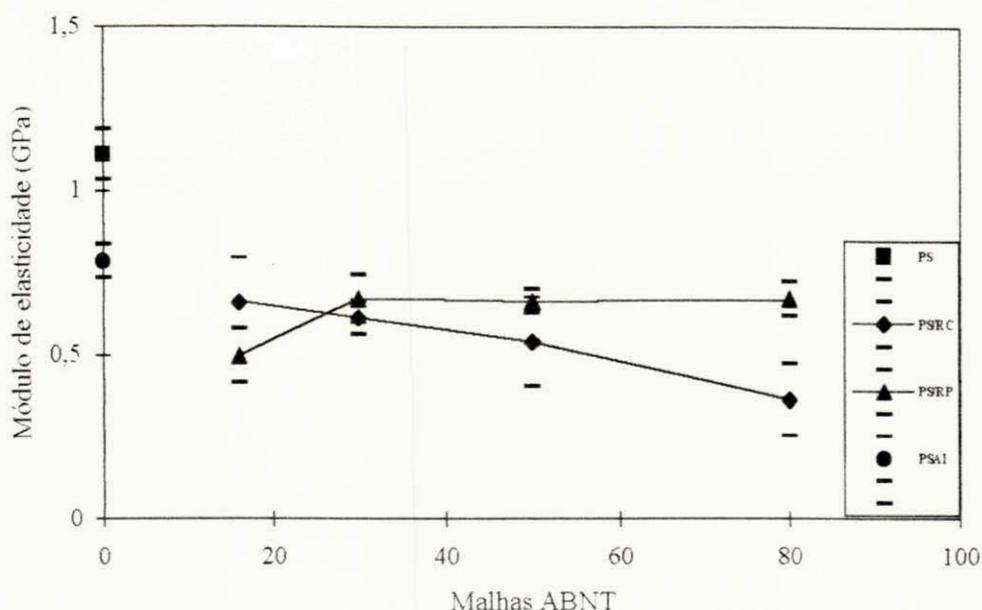


FIGURA 20 - Módulo de elasticidade de blendas de poliestireno resíduo de borracha.

Os mesmos argumentos são válidos para o comportamento exibido pelo módulo em flexão, para misturas de poliestireno/resíduo de compostos de borracha com diferentes granulometrias, que é menor que o da matriz e que há tendência a estabilizar com o decréscimo na granulometria do resíduo, como pode ser visto através da FIG. 21. O maior módulo apresentado para as misturas com resíduo de pneu é atribuído à maior rigidez deste resíduo quando comparado ao de calçados.

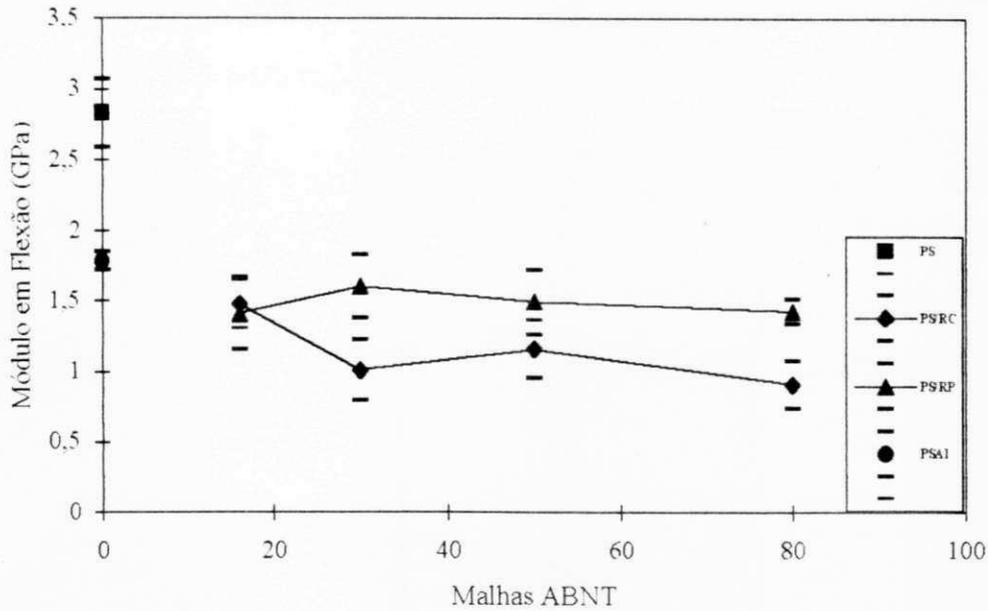


FIGURA 21 - Módulo em flexão de blendas de poliestireno resíduo de borracha.

Na FIG. 22 observa-se que para as blendas de poliestireno resíduo de calçados o alongamento na ruptura tende a aumentar levemente com a diminuição do tamanho de partícula. O mesmo comportamento é observado para as blendas com resíduo de pneus sendo que o seu alongamento é sempre inferior ao das blendas com resíduo de calçados, devido à sua maior rigidez, como mencionado anteriormente. A amostra de poliestireno de alto impacto apresentou alongamento muito maior (7,30%) que o das blendas, por isto, o teste foi interrompido e, não se determinou o alongamento na ruptura, visto que a mesma não rompeu sob as condições de teste adotadas.

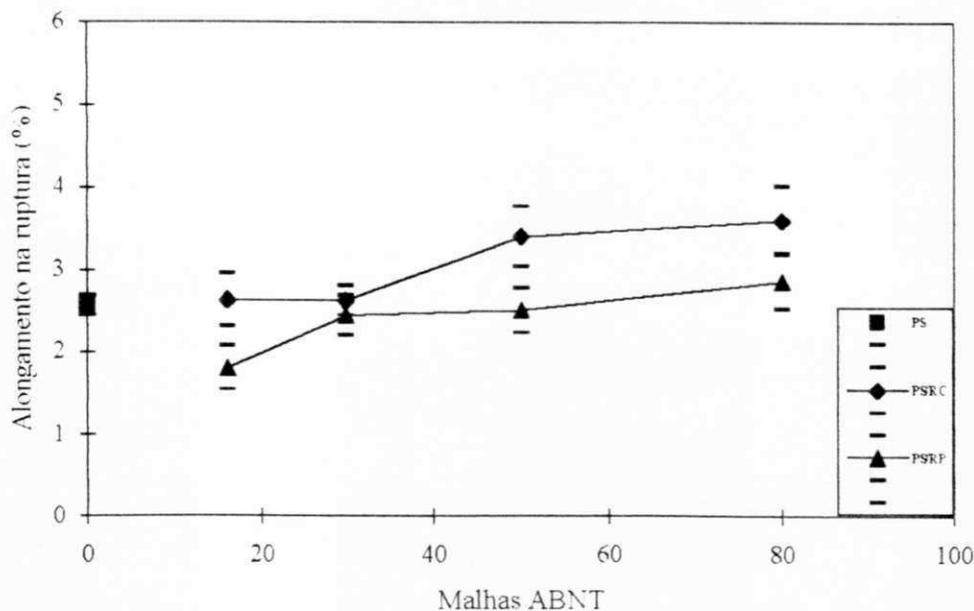


FIGURA 22 - Alongamento na ruptura de blendas de poliestireno resíduo de borracha.

A FIG. 23 mostra que há leve tendência da resistência ao impacto aumentar com a diminuição do tamanho de partícula, ou seja, a tenacidade do produto final aumenta. Isto é observado para os dois tipos de resíduos e está de acordo com as observações de PITTOLO & BURFORD (1985), que fizeram um estudo comparativo do estireno enxertado com resíduo de borracha e de blendas de poliestireno/resíduo de borracha. A resistência ao impacto da amostra de poliestireno de alto impacto é bem superior às blendas estudadas, devido a esta ser um copolímero de enxertia, no qual não há segregação de fases, mas boa dispersão e adesão interfacial e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas.

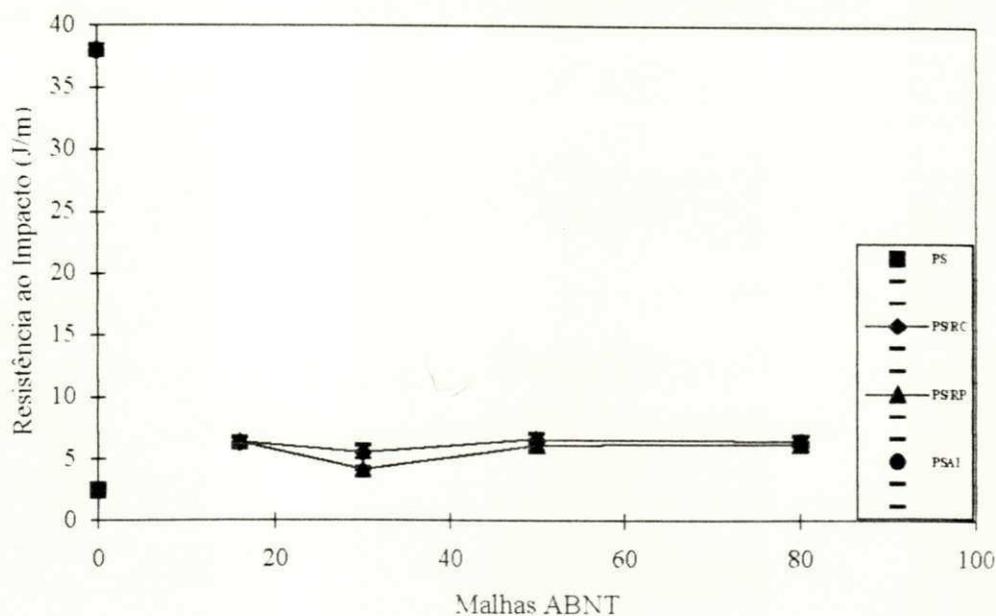


FIGURA 23 - Resistência ao impacto de blendas de poliestireno/resíduo de borracha.

Visando verificar a influência do método de moldagem nas propriedades mecânicas de blendas de poliestireno/resíduo de borracha, corpos de prova foram obtidos em extrusora dupla-rosca e moldados pelo processo de injeção (ANEXO 3). Os valores das propriedades mecânicas das amostras injetadas estão reportados na TAB. 8, para efeito de comparação com aquelas prensadas. Para tanto, tomou-se o teor de 20% em peso de resíduo, passado em #50 e incorporado em poliestireno. Observa-se que com este processo obtêm-se propriedades mecânicas bem maiores que aquelas pelo processo de compressão, o que era esperado, pois o processo de injeção, por operar a altas pressões e favorecer a orientação molecular promove melhor compactação das amostras e, portanto, melhores propriedades mecânicas.

TABELA 8

Propriedades mecânicas de blendas de poliestireno resíduo de borracha obtidas pelos processos de injeção e compressão

Mistura Dispersiva em Extrusora Dupla-rosca						
Propriedades Mecânicas						
Moldagem	Amostras	R.T.(MPa)	M.E.(GPa)	M.F.(GPa)	Along.(%)	R.I.(J/m)
Injeção	PS	34,9+/-1,24	1,1+/-0,07	0,707	3,4+/-0,14	5,5+/-1,16
	PS+20%RC	17,2+/-0,90	0,9+/-0,03	1,1+/-0,03	8,9+/-0,45	8,0+/-0,83
	PS+20%RP	18,7+/-0,77	0,8+/-0,07	1,1+/-0,04	5,4+/-1,05	9,9+/-0,30
	PSAI	21,3+/-0,13	0,9+/-0,03	0,5+/-0,35	50,0+/-0,8
Compressão	PS	28,8+/-0,47	1,11+/-0,08	2,83+/-0,24	2,56+/-0,12	2,4+/-0,35
	PS+20%RC	11,9+/-0,55	0,54+/-0,13	1,16+/-0,20	3,41+/-0,37	6,65+/-0,4
	PS+20%RP	15,4+/-0,35	0,66+/-0,03	1,50+/-0,23	2,51+/-0,30	6,12+/-0,41
	PSAI	19,2+/-0,42	0,80+/-0,05	1,80+/-0,06	37,9+/-0,40

PS→Poliestireno

RC→Resíduo de calçados

RP→Resíduo de pneus

PSAI→Poliestireno de alto impacto

R.T.→Resistência à tração na ruptura

M.E.→Módulo de elasticidade

M.F.→Módulo em flexão

Along.→Alongamento na ruptura

R.I.→Resistência ao impacto

5.5.2 Caracterização Morfológica

A análise de superfície de fratura de corpos de prova de impacto do poliestireno sem modificador de impacto apresenta característica de fratura dos termoplásticos, ou seja, toda a superfície se apresenta bandada. Isto é característico do mecanismo de fissura (crazing) (FIG. 24). Pode-se observar também nesta figura a região de início de fratura (exatamente sobre o μm da legenda).

A análise de superfície de fratura das blendas de PS/RC para as diferentes granulometrias estudadas mostra características básicas tais como: matriz com fissura,

distribuição não homogênea das partículas sendo que, a distribuição foi progressivamente mais uniforme no sentido #16 → #30 → #50 → #80, forma e tamanho razoavelmente não uniforme, boa adesão partícula matriz e matriz recobrindo partículas. Partículas rasgadas são também observadas. A morfologia das partículas segue a mesma tendência. As FIG. 25 (A), 25 (B), 25 (C) e 25 (D) apresentam estas características.

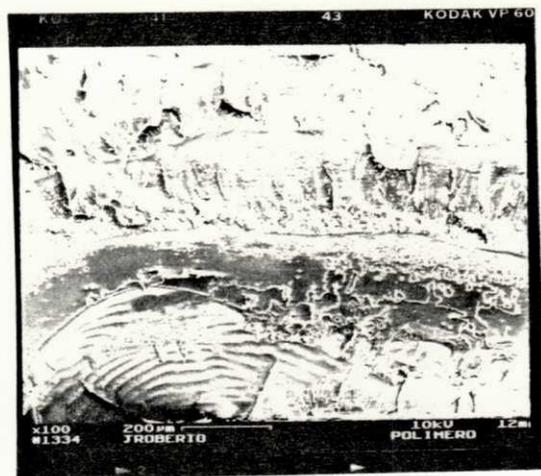
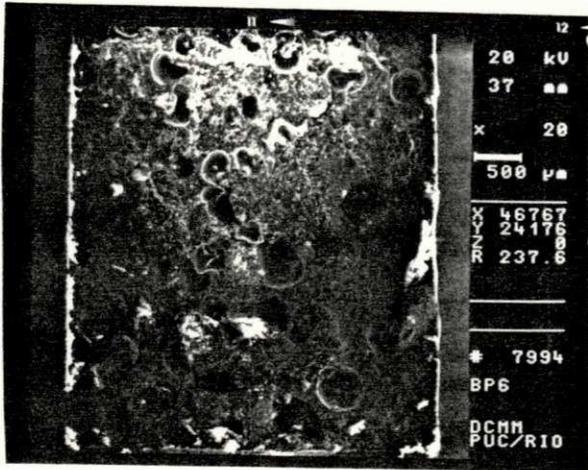
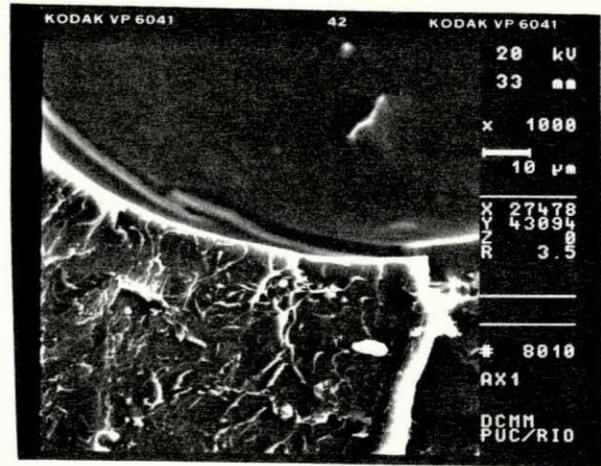


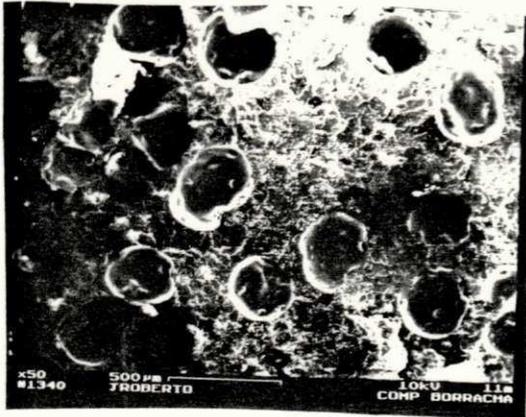
FIGURA 24 - Análise fractográfica da superfície de fratura do poliestireno.



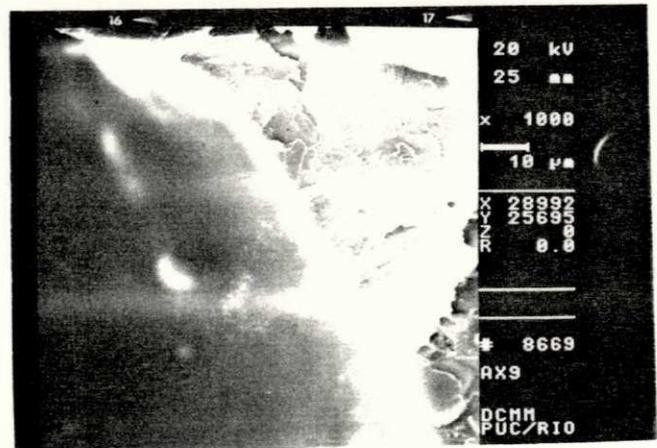
(A)



(B)



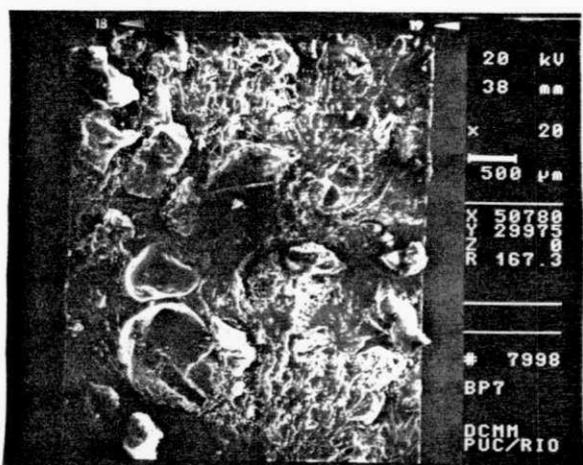
(C)



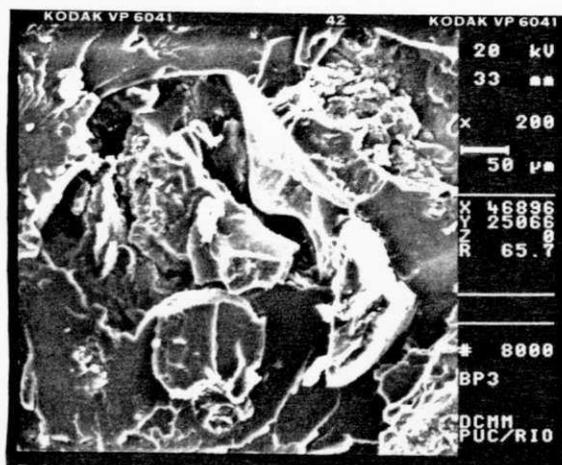
(D)

FIGURA 25 - Análise fractográfica. (A) Aspecto geral da fratura para a blenda de PS/RC (#16). (B) Aspecto de fissura na matriz, trinca na interface que se propaga também na partícula e interfaces íntegras para a blenda de PS/RC (#30). (C) Aspecto da amostra PS/RC (#50). (D) Recobrimento da partícula pela matriz na amostra PS/RC (#80).

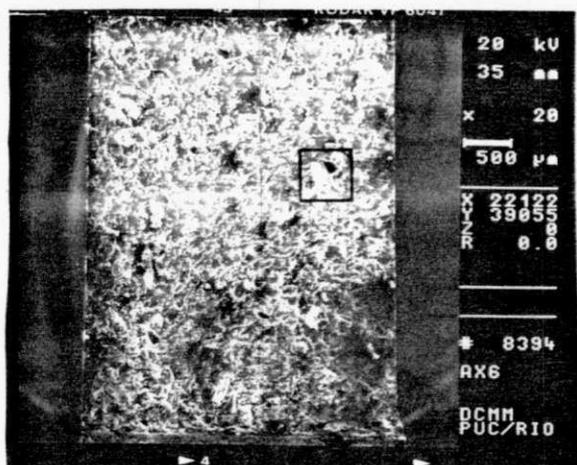
As blendas de PS RP para as diferentes granulometrias estudadas mostram aspectos semelhantes às anteriores em relação a não homogeneidade das partículas. Estas porém, apresentam várias partículas soltas sobre a superfície bem como, interface aberta, partícula rasgada e partícula sacada. Estas morfologias são apresentadas nas FIG. 26 (A), 26 (B), 26 (C), e 26(D).



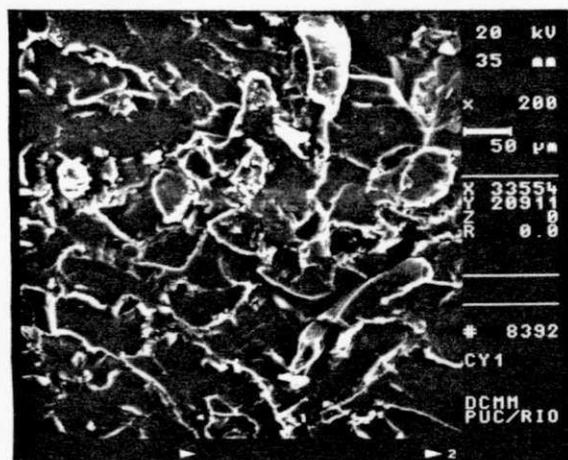
(A)



(B)



(C)



(D)

FIGURA 26 - Análise fractográfica. (A) Aspecto geral da amostra PS/RP (#16). (B) Aspecto de partículas rasgadas, interface aberta e partícula sacada para as blendas de PS/RP (#30). (C) Aspecto da amostra PS/RP (#50) com várias partículas soltas sobre a superfície. (D) Aspecto de interface aberta, partículas soltas e partículas sacadas na amostra PS/RP (#80).

A análise de superfície de fratura da amostra poliestireno de alto impacto (PSAI) mostra uma morfologia bem diferente. Não se observam estrias porém, observa-se o mecanismo de fissura. A FIG. 27 (A) mostra o aspecto geral da amostra (uniforme e sem estrias). A FIG. 27 (B) mostra em detalhe o início da fratura. A superfície é granulada e a fissura é fina (comparar com a FIG.24).

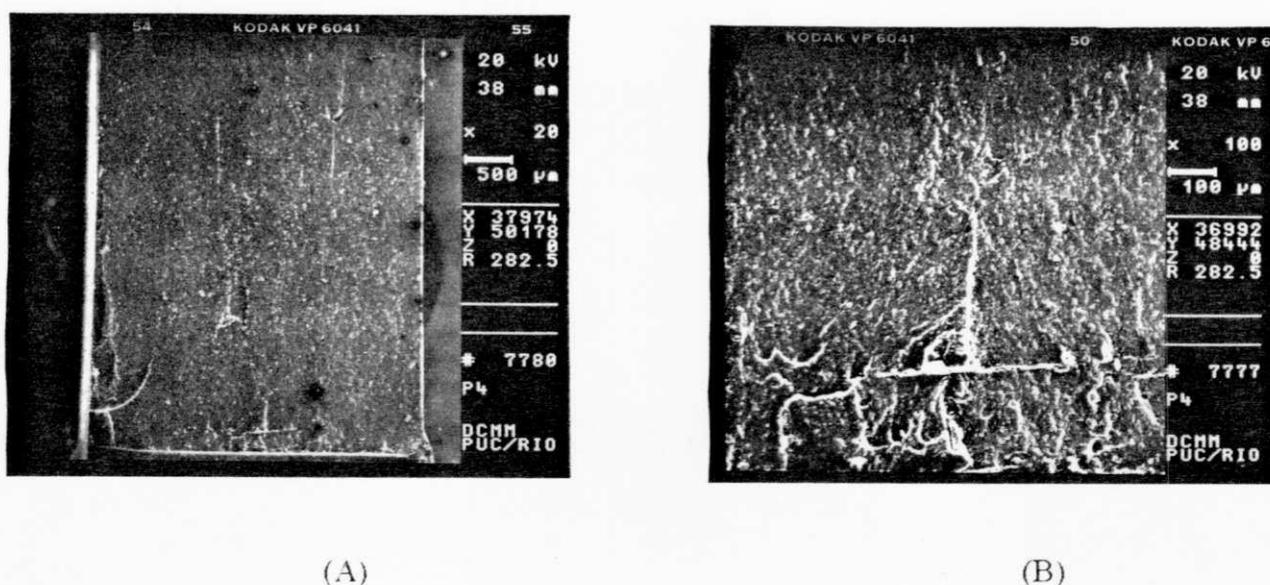


FIGURA 27 - Análise fractográfica. (A) Aspecto geral da amostra PSAI. (B) Início da fratura e fissura fina.

Em resumo, a análise morfológica confirma os resultados obtidos para as propriedades mecânicas das blendas estudadas, em particular a resistência ao impacto (FIG. 23), onde observou-se que as blendas com resíduo de pneu apresentaram propriedade inferior em relação às blendas com resíduo de calçado e que, a amostra de poliestireno de alto impacto mostrou propriedade bem superior às blendas estudadas.

Apesar de teores mais elevados da fase elastomérica terem provocado aumento na tenacidade das blendas, reduziram outras propriedades, como visto anteriormente nas tabelas e figuras apresentadas. É necessário, portanto, encontrar um tamanho e teor de partícula de

borracha bem como, condições de mistura que favoreçam um balanço ótimo de rigidez e tenacidade. Desta forma, observou-se de modo geral, que a resistência à tração na ruptura, módulo de elasticidade e módulo em flexão decresceram e a resistência ao impacto e alongamento na ruptura aumentaram com o aumento da concentração de resíduo e diminuição do tamanho de partícula. Além disto, a extrusão em extrusora dupla-rosca ofereceu boas condições de mistura e propriedades mecânicas elevadas.

Muito embora as resinas comerciais de poliestireno de alto impacto tenham apresentado propriedades mecânicas, em particular a resistência ao impacto, bem superiores às das blendas obtidas, sob as mesmas condições, observou-se que as amostras de poliestireno/resíduo de compostos de borracha apresentaram resistência ao impacto superior a 100%, em relação ao poliestireno não modificado. Vale salientar que estes resíduos apresentam as mais diversas origens e formas de armazenamento, por exemplo, os de calçados são armazenados a céu aberto e, desta forma, podem ter favorecido às dispersões nos dados. Por isto, as blendas obtidas podem ser adequadas para aplicações que necessitem resinas comerciais de médio impacto, como por exemplo: carcaças de aparelhos, gaxetas semi-rígidas, peças para aspirador de pó e máquina de lavar, pés de geladeiras, barbeadores descartáveis ou coisas do gênero e na indústria eletroeletrônica. Além disto, estas misturas podem apresentar custos inferiores em relação às resinas comerciais, pois são obtidas a partir de resíduos descartados como lixo, além de reduzir o problema da poluição ambiental.

Como visto, o teor de 20% em peso de resíduo ofereceu bom balanço de rigidez/tenacidade e a #50 pode ser escolhida como aquela que ofereceu granulometria adequada, por se tratar de peneiramento mais rápido (interessante industrialmente) e ter oferecido propriedades equivalentes às apresentadas com granulometria menor.

6 CONCLUSÕES

A viabilidade de utilização de resíduos de compostos de borracha (SBR) na tenacificação do poliestireno foi investigada. Analisou-se a influência da concentração, granulometria e do tipo de resíduo (pneu ou calçado) bem como, o efeito do método de mistura nas propriedades mecânicas das blendas de poliestireno produzidas. Os estudos mostraram que:

- o resíduo de composto de borracha pode ser reaproveitado e incorporado ao poliestireno, pois atua como tenacificador, aumentando significativamente a resistência ao impacto do poliestireno;
- a mistura dispersiva das blendas deve ser feita em extrusora dupla-rosca, pois esta promove melhor dispersão de partículas e conseqüentemente gera produtos com boas propriedades mecânicas;
- a otimização das propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) foi obtida com 20% em peso de resíduo, muito embora, melhor propriedade de impacto tenha sido obtida com 25% em peso de resíduo;
- o resíduo de composto de borracha tipo calçados incorporado ao poliestireno gerou blendas com maior resistência ao impacto do que o tipo pneu;
- a granulometria do resíduo provocou alteração nas propriedades mecânicas das blendas. A resistência ao impacto aumentou levemente com tamanhos de partículas menores (menor que a #50);
- as blendas mecânicas de poliestireno/resíduo de composto de borracha apresentaram resistência ao impacto bem inferior (70%) àquela obtida para a amostra comercial de poliestireno de alto impacto (PSAI) e resistência à tração também inferior (28%). Portanto, estas podem ser adequadas à aplicações onde se necessite poliestireno de médio impacto tais como: indústria eletroeletrônica, não sendo viável para aplicações que requeiram melhores propriedades de resistência estática.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- 1 Realizar análise de corpos de prova moldados por injeção e com vários teores de resíduo;
- 2 Estudar a influência da densidade de ligações cruzadas dos resíduos de borracha nas propriedades mecânicas das blendas;
- 3 Verificar o efeito da quantidade e tipo de carga mineral nos resíduos de borracha, relacionando-os com a rigidez dos resíduos e das blendas;
- 4 Investigar propriedades complementares (mecânicas, térmicas e termo-mecânicas) nas blendas de poliestireno/resíduo de borracha. Por exemplo, determinar a temperatura de amolecimento Vicat e correlacioná-la com o teor de modificador;
- 5 Fazer um estudo comparativo de blendas de poliestireno/borracha virgem e com outros modificadores de impacto, com as blendas aqui estudadas;
- 6 Realizar misturas em extrusora comercial e comparar as propriedades dos produtos em função do tipo de equipamento utilizado isto é, tempo de residência e degradação;
- 7 Analisar a influência do tipo e condições de processamento bem como, velocidade de rotação da rosca na dispersão dos resíduos nas blendas de poliestireno resíduo de borracha.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, S. & JONES, F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Materials Science*, v.25, p. 4933-4942, 1990.
- AMOS, J. L. *Polymer engineering and science*, 14, 1, 1974.
- ASHUROV, N. R., VYLEGZHANINA, K. A., KUSAKOVA, I. Ya., LISHANSKII, I. S., MANUSEVICH, Ye. Ye., MARTYNOV, M. A., PANOV, Yu N. & FRENKEL, S. Ya. Relation between morphology and mechanical characteristics of polystyrene modified by siloxane rubber. *Polymer Science*, v. 22, n. 6, p. 1539-1543, 1980.
- ASTM - Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1979.
- BENACHOURS, D., ACHACKI, F. & CHOULI, B. Impact-strength, hardness and tensile properties of low density polyethylene-polypropylene blends. *Proceedings of SPE. Antec' 90*, p. 1222-1224, 1990.
- BONELLY, C. N. C. *Recuperação secundária de plásticos provenientes de resíduos sólidos urbanos do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: UFRJ, 1993. 197p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia)- Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993.
- BRAGLIA, R. & CASIRAGHI, T. Craze formation in ABS polymers. *Journal of Materials Science*, v. 19, p. 2643-2650, 1984.

- BRETAS, R. E. **Reometria de torque Haake**. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. p. 13-15, 1992. (Apostila).
- BRYDSON, J.A. **Plastics materials**. 4.ed. Butterworth Scientific, cap. 16, p. 387-421, 1982.
- CECERE, A., GRECO, R., RAGOSTA, G., SCARINZI, G. & TAGLIALATELA, A. Rubber toughened polybutylene terephthalate: influence of processing on morphology and impact properties. *Polymer*, v. 31, p. 1239-1244, 1990.
- CHANG, Feng-Chih, WU, Jiann-Shing & CHU, Line-Hwa. Fracture and impact properties of polycarbonates and MBS elastomer-modified polycarbonates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 44, p. 491-504, 1992.
- CORRÊA, A. C. & HAGE Jr., E. Utilização de elastômeros nitrílicos (NBRs) como modificadores de impacto de poliamidas. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. São Paulo, 1991. *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros*. São Paulo, p. 385-390, 1991.
- GACHTER, R. & MULLER, H. **Plastics additives handbook**. 2.ed. Hanser, Munich, cap.8, p. 361-396, 1984.
- GALEMBECK, F. Superfície de polietileno, suas características e sua adesão. *Revista Polímeros*, p. 34-38, 1991.
- HAGE JR, E. **Compósitos e blendas poliméricas**. Campinas: Instituto Latino-Americano e IBM, p. 1-136, 1989. (Apostila).
- HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. New York: Carl Hanser Verlag, 647p. 1989.

INFORMATIVO DO CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem). Rio de Janeiro, n. 22. ficha técnica 8, abril. 1995.

KESKKULA, H. & PAUL, D. R. Rubber toughening of thermoplastic polymers. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2. 1993, São Paulo. **Anais do II Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, v. 1, p. 494-498, 1993.

LARANJEIRA, E. **Avaliação dos efeitos do agente de acoplamento (titanato) no sistema Polipropileno/Atapulgita**. Campina Grande: UFPB, 1992. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, 1992.

LEE, E. K. C., RUDIN, A. & PLUMTREE A. Interpretation and use of fracture surface morphology-a special case for polystyrene. **Journal of Materials Science**, 1994.

MAESTRELLI, L. M. D'Arezzo & HAGE Jr., E. Modificação de impacto da policaprolactama pela incorporação de EPDM-funcionalizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 9, 1990, São Paulo. **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. São Paulo. p. 500-503, 1990.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Edgard Blucher, São Paulo, 1991.

__ **Apostila recuperação de refugos de plásticos e borrachas**. Rio de Janeiro: Instituto de Macromoléculas da UFRJ, p. 12-34, 1984.

MANSON, J. A. & SPERLING, L. H. **Polymer blends and composites**. New York: Plenum Press, 513p, 1976.

ANEXOS

ANEXO 1 - Curvas Representativas dos Testes de Tração

1 - Cálculo do módulo de Young

O módulo de elasticidade (E) tem sido medido por numerosos métodos. Dentre estes, destaca-se o mais comum, o módulo de Young, que considera o material isotrópico (também aplicado para materiais anisotrópicos com algumas exceções) e é proporcional a inclinação inicial da curva tensão (σ) x deformação (ϵ) (NIELSEN, 1974):

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{F/A}{(L - L_0)/L_0} \quad (1.1)$$

onde: F/A é a força por unidade de área na seção transversal; L_0 é o comprimento inicial da amostra e L é o comprimento final da amostra (tracionada).

O módulo de elasticidade foi determinado, de acordo com a equação (1.1), utilizando os dados obtidos dos testes de tensão x deformação. Algumas curvas representativas dos testes de tração são apresentadas nos ANEXOS 1A e 1B.

Dados do ANEXO 1A:

- tensão a 1% de deformação = $1,0543 \text{ Kgf/mm}^2 = 10,35 \text{ MPa}$

deformação = 0,01

- tensão a 1,3% de deformação = $1,2555 \text{ Kgf/mm}^2 = 12,32 \text{ MPa}$

deformação = 0,013

$$E = \frac{12,32 - 10,35}{0,013 - 0,01} = 0,66 \text{ GPa}$$

ANEXO IA

D638M PLASTIC TENSILE TEST RESULTS

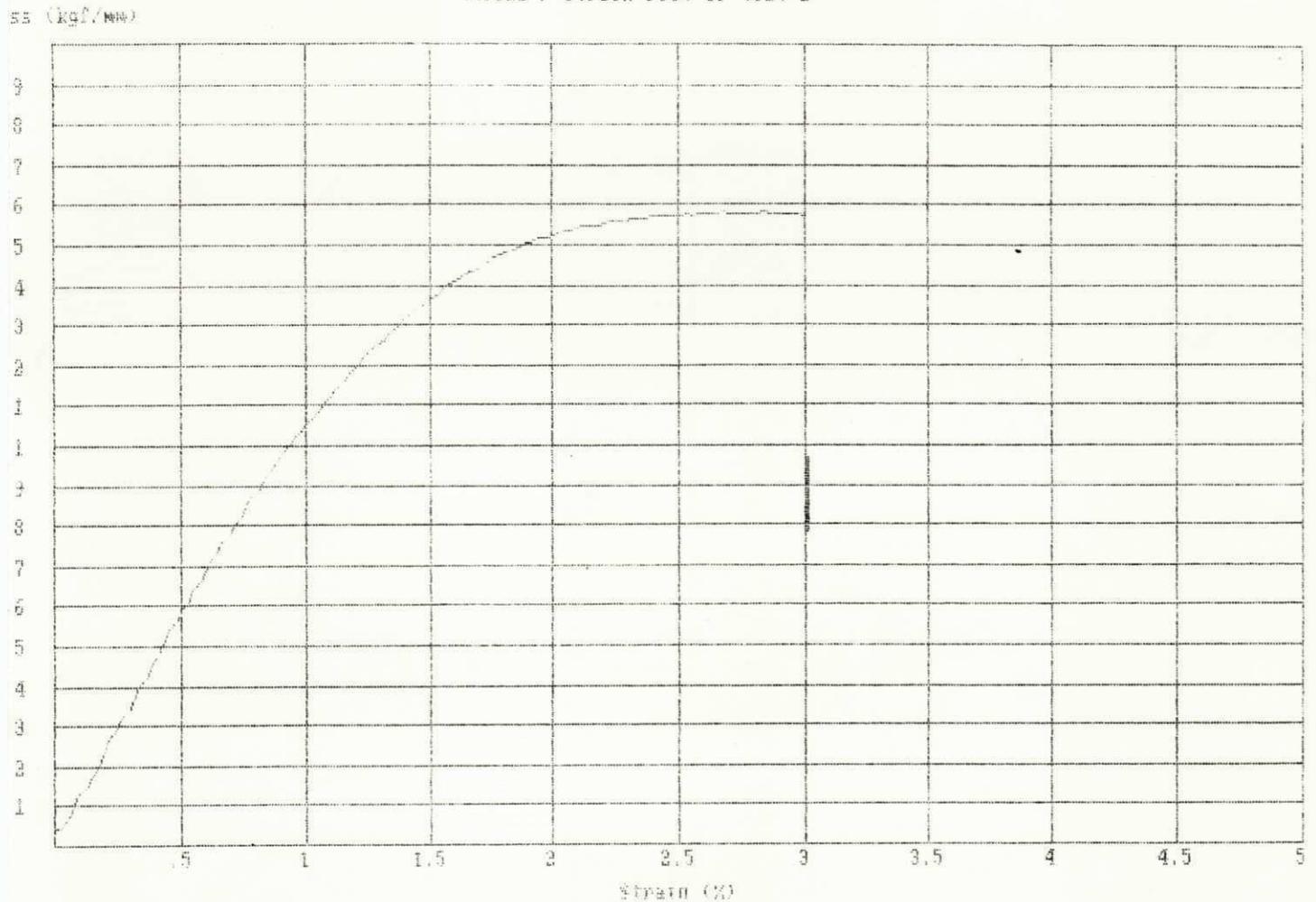
REFERENCE 1 : AMOSTRA T1
 REFERENCE 2 : PS/PNEU 20%
 REFERENCE 3 : E.D-R NOVO PERFIL
 DATE TESTED : 01-01-80

TEST SPEED : 5 mm/min
 SAMPLE LENGTH : 60 mm
 SAMPLE WIDTH : 13.7 mm
 PRE-TENSION : 0 kgf

TEST No.	THICKNESS (mm)	PEAK LOAD (kgf)	TENSILE STRENGTH (kgf/mm)	ELONGATION (%)	YOUNGS MODULUS (kgf/mm)	EXT & YIELD POINT (kgf/mm)
1	1.8430	39.950	1.5822	3.0167	104.11	2.8333

TEST No.	STRESS @ 1 % (kgf/mm)	STRESS @ 1.3 % (kgf/mm)	STRESS @ 1.6 % (kgf/mm)	STRESS @ 1.8 % (kgf/mm)	STRESS @ 2 % (kgf/mm)
1	1.0543	1.2555	1.4080	1.4783	1.5260

Stress / Strain Plot of test 1



ANEXO 1B

D638M PLASTIC TENSILE TEST RESULTS

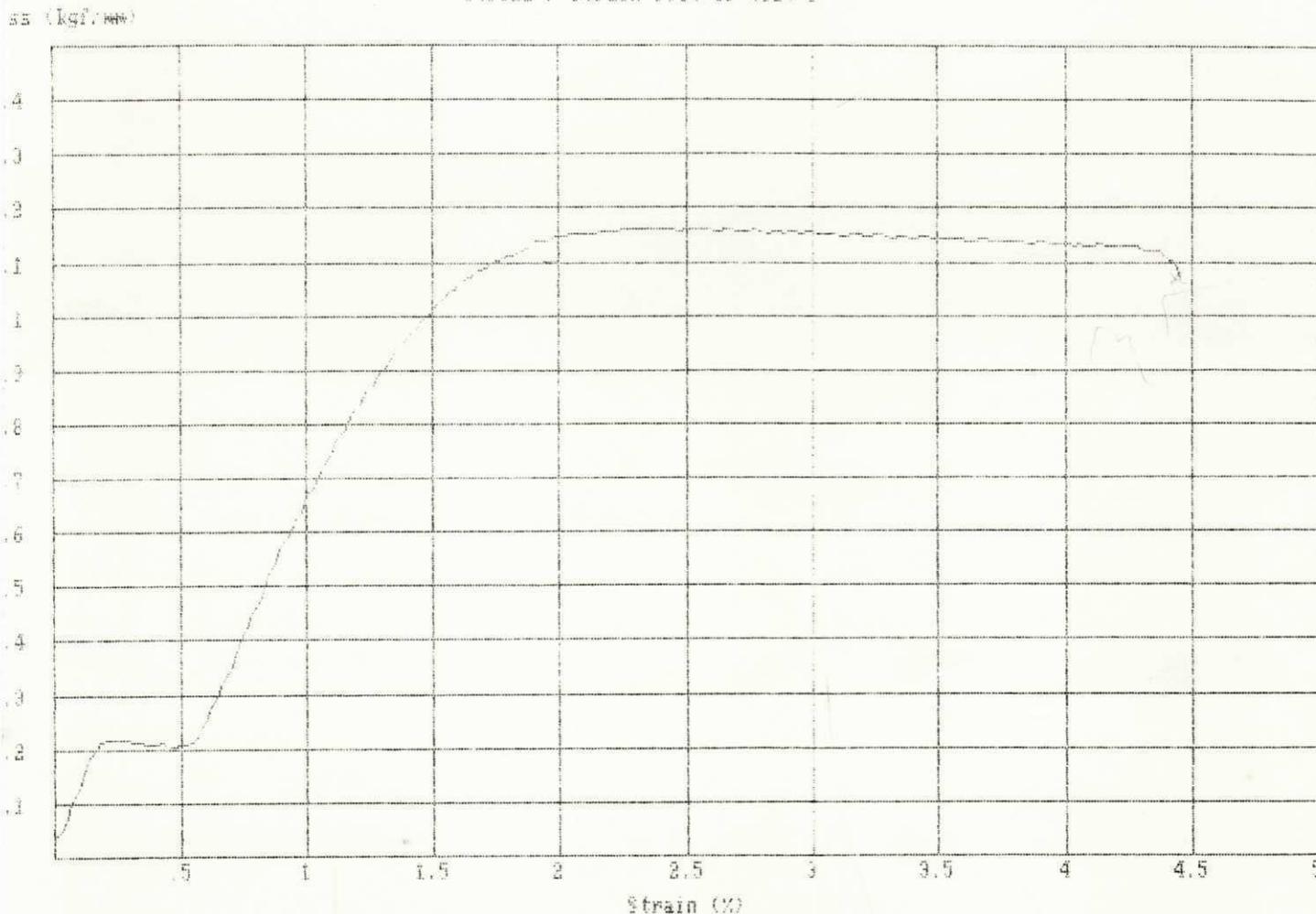
REFERENCE 1 : AMOSTRA T1
 REFERENCE 2 : E D-R NOVO PERFIL
 REFERENCE 3 : PS/BESA 20%
 DATE TESTED : 01-01-80

TEST SPEED : 5 mm/min
 SAMPLE LENGTH : 60 mm
 SAMPLE WIDTH : 14.6 mm
 PRE-TENSION : 0 kgf

ST No.	THICKNESS (mm)	PEAK LOAD (kgf)	TENSILE STRENGTH (kgf/mm)	ELONGATION (%)	YOUNGS MODULUS (kgf/mm)	EXT & YIELD POINT (kgf/mm)
1	2.0990	35.630	1.1627	4.4500	100.07	2.4000

TEST No.	STRESS @ 1 % (kgf/mm)	STRESS @ 1.3 % (kgf/mm)	STRESS @ 1.6 % (kgf/mm)	STRESS @ 1.8 % (kgf/mm)	STRESS @ 2 % (kgf/mm)
1	0.6627	0.8962	1.0514	1.1134	1.1460

Stress / Strain Plot of test 1



ANEXO 2 -Curvas Representativas dos Testes de Flexão

1 - Cálculo do módulo tangente de flexão

O módulo tangente de flexão (E_b) é a razão entre a tensão e a deformação, na região elástica do material e, é calculado usando a equação (1.2) e traçando uma tangente da parte inicial da curva carga x deflexão. Os ANEXOS 2A e 2B são as curvas representativas dos testes de flexão de algumas amostras.

$$E_b = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (1.2)$$

onde: L é a distância entre os apoios; m é a inclinação da tangente numa porção inicial da curva carga x deflexão; b é a largura da amostra e d é a espessura da amostra.

Dados do ANEXO 2A:

- $L = 30$ mm
- $m = 1,2254$ Kgf mm
- $b = 14,5$ mm
- $d = 1,831$ mm

$$E_b = \frac{(30)^3 \cdot 1,2254}{4 \cdot 14,5 \cdot (1,831)^3} = 92,93 \text{ Kgf/mm}^2 = 0,912 \text{ GPa}$$

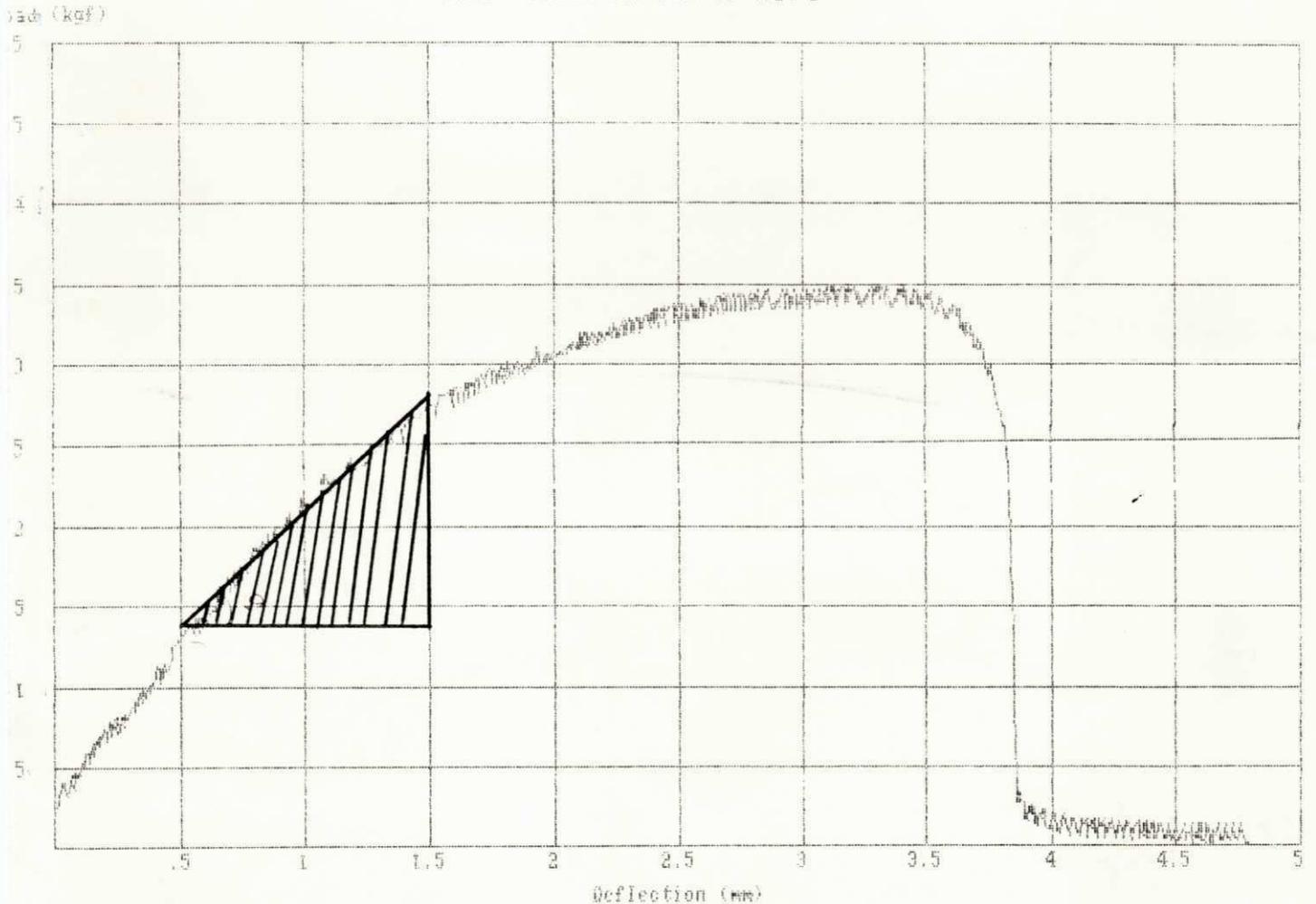
ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

REFERENCE 1 : AMOSTRA F1
 REFERENCE 2 : PS/PNEU 20%
 REFERENCE 3 : E. D-R NOVO PERFIL
 DATE TESTED : 01-01-80
 TEST SPEED : 2 mm/min

SPAN : 110 mm
 WIDTH : 14.5 mm
 SUPPORT SPAN : 30 mm
 GIVEN STRAIN : 1 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 1 mm

TEST MAXIMUM GIVEN STRAIN (mm/mm)	THICKNESS TANGENT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	MAXIMUM FIBRE SECANT STRESS à 1 mm MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEX OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)
1 0.0585	1.8310 149.00	1.9162 156.98	3.2307	2.2402	0.0016

Load / Deflection Plot of test 1



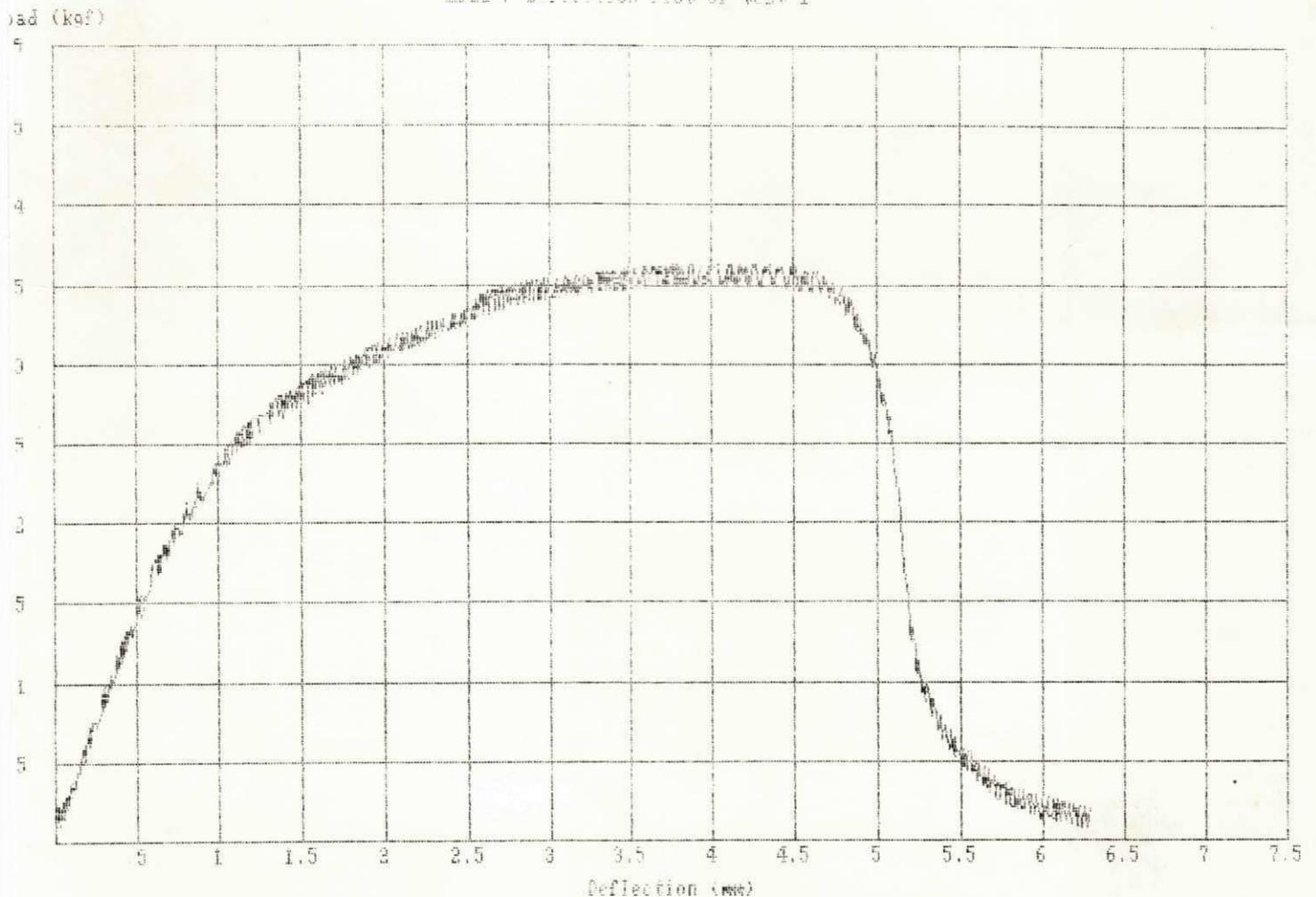
ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

REFERENCE 1 : AMOSTRA F1
 REFERENCE 2 : PS/BESA 20%
 REFERENCE 3 : E. D-R NOVO PERFIL
 DATE TESTED : 01-01-80
 TEST SPEED : 2 mm/min

SPAN : 110 mm
 WIDTH : 14.7 mm
 SUPPORT SPAN : 30 mm
 GIVEN STRAIN : 1 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 1 mm

TEST MAXIMUM O. STRAIN (mm/mm)	THICKNESS TANGENT (mm) MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	MAXIMUM FIBRE SECANT STRESS à 1 mm MODULUS OF (kg/mm ²) ELASTICITY (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEX OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)
1 0.0839	1.9980 148.31	2.2152 137.59	3.3737	0.0000	0.0015

Load / Deflection Plot of test 1



ANEXO 3 - Condições de Moldagem por Injeção

Um ajuste típico do equipamento é dado abaixo:

TABELA 9

Condições de moldagem por injeção para corpos de prova do tipo I e do tipo Izod

Moldagem por Injeção										
Água de circulação, silicone										
T1 (°C)	T2 (°C)	T3(°C)	T4(°C)	Pi (MPa)	Pc (MPa)	ti (s)	trf (s)	Ct (s)	Rr(rpm)	Vi(s)
130	190	250	250	8	0,5	8	20	40	150	2

T1→Temperatura de aquecimento na zona 1

T2→Temperatura de aquecimento na zona 2

T3→Temperatura de aquecimento na zona 3

T4→Temperatura de aquecimento na zona 4

Pi→Pressão de injeção

Pc→Contra-pressão

ti→Tempo de injeção

trf→Tempo de resfriamento

Ct→Ciclo total

Rr→Rotação da rosca

Vi→Velocidade de injeção