UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

SUELLEN SIGNER BARTOLOMEI

Compósitos de poliestireno expandido reciclado com solvente biodegradável e plastificado com glicerol para impressão 3D: processamento e caracterizações

São Paulo

2020

SUELLEN SIGNER BARTOLOMEI

Compósitos de poliestireno expandido reciclado com solvente biodegradável e plastificado com glicerol para impressão 3D: processamento e caracterizações

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Helio Wiebeck

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Esperidiana A. B. de Moura

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de Maio de 2020

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Bartolomei, Suellen Signer

Compósitos de poliestireno expandido reciclado com solvente biodegradável e plastificado com glicerol para impressão 3D: processamento e caracterizações / S. S. Bartolomei -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
148 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Polímeros 2.Reciclagem 3.Manufatura Aditiva 4.Compósitos
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

SUELLEN SIGNER BARTOLOMEI

Compósitos de poliestireno expandido reciclado com solvente biodegradável e plastificado com glicerol para impressão 3D: processamento e caracterizações

Versão Corrigida

São Paulo

2020

Nome: Suellen Signer Bartolomei

Título: Compósitos de poliestireno expandido reciclado com solvente biodegradável e plastificado com glicerol para impressão 3D: processamento e caracterizações.

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof.Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Prof.Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Prof.Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Prof.Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Prof.Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Marcio Bartolomei, com muita paixão e gratidão por sua compreensão, ajuda, parceria, carinho e amor durante o período de elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, Daisy Signer Rocha e Valdir Rocha, com amor e admiração, por sempre me mostrarem que os estudos poderiam definir meu destino e por me darem educação e suporte para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar determinação, saúde física e mental durante os anos de dedicação a este trabalho.

À minha família, por todos os valores ensinados e pelos momentos de descontração.

Ao meu esposo Marcio, por todo amor e carinho dedicados ao nosso relacionamento, por tornar meus dias mais alegres e coloridos.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pela orientação deste trabalho, pelas resoluções de problemas e pelo compartilhamento de conhecimentos.

À Profa. Dra. Esperidiana pela coorientação deste trabalho, pela disponibilização do laboratório, dos equipamentos de processamento, pela realização de ensaios e por toda ajuda e dedicação durante esse período.

Aos meus amigos do laboratório de polímeros do PMT e também aos amigos do laboratório de processamento do CQMA, por me ajudarem na execução das atividades laboratoriais e na execução de ensaios e análises.

Aos funcionários do PMT-USP e do CQMA-IPEN pela disposição, dedicação e apoio. Em especial ao Rene Oliveira pelas análises de DRX e ao Daniel Rodrigues Júnior pelas imagens de MEV.

Aos professores da USP, pela transferência de conhecimento e pelo compartilhamento de equipamentos, em especial à Prof^a. Dr^a. Wang Shu Hui pelas análises de FTIR.

À Fatec Sorocaba pela disponibilidade de equipamentos para ensaios mecânicos e pela compreensão durante os meus momentos de ausência.

Ao Larex pelas análises de DRX e TG, em especial ao colega Jorge Coleti e ao Prof. Dr. Jorge Tenório. Ao LCT-PMI pela análise de tamanho de partícula.

À empresas que auxiliaram doando material, Knauf, JR Gesso e Unigel. À empresa Styroplast pela disponibilidade do equipamento de ensaio de propagação de chamas.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

RESUMO

Uma grande preocupação ambiental da atualidade é a geração de resíduos poliméricos, pois há registros de que estão poluindo áreas de preservação nos lugares mais remotos do mundo, devido ao descarte incorreto. Uma das alternativas para esse problema é a reciclagem, porém após alguns ciclos de reciclagem as propriedades dos polímeros são reduzidas consideravelmente. Para melhorar as propriedades deste material podem ser adicionados reforços e aditivos na matriz polimérica. As fases dispersas podem ser nanopartículas como argilas e dióxido de titânio ou podem ser partículas de tamanho micrométrico, como o gesso. Compósitos de poliestireno expandido reciclado (REPS) com solvente biodegradável (acetato de etila) e plastificado com glicerol, foram processados em extrusora dupla rosca seguido de injeção e impressão 3D de corpos de prova. As partículas das fases dispersas (gesso reciclado, argila e dióxido de titânio) foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), a distribuição de tamanho de partícula foi determinada por dispersão a laser e a morfologia foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG). Os compósitos foram caracterizados por DRX, FTIR, TG, MEV-FEG, por ensaios mecânicos, além de ser avaliada a propagação de chamas. Os resultados mostraram que a adição de glicerol melhorou significativamente as propriedades mecânicas e térmicas do material reciclado, ao mesmo tempo que mantém a característica de auto extinção de uma chama, mesmo após o processo de reciclagem. Corpos de prova foram impressos em 3D com filamento fabricados com as amostras recicladas. As propriedades mecânicas variaram de acordo com a composição do filamento, sendo para o compósito com gesso, similares as do material injetado. Sendo assim, os compósitos reciclados podem ser utilizados para a fabricação de filamentos para impressão 3D e podem ser usados para aplicações na construção civil.

Palavras-chave: Reciclagem, Poliestireno Expandido, Gesso, Argila, Dióxido de Titânio, Glicerol, Impressão 3D.

ABSTRACT

A major environmental concern today is the generation of polymeric waste, as there are records that they are polluting conservation areas in the most remote places in the world, due to incorrect disposal. One of the alternatives to this problem is recycling, after a few recycling cycles as properties of the polymers are considerably reduced. To improve the properties of this material, the reinforcements and additives can be used in the polymeric matrix. The dispersed phases can be nanoparticles like clays and titanium dioxide or they can be micrometric size, like plaster. Composites of recycled expanded polystyrene (REPS) with biodegradable solvent (ethyl acetate) and plasticized with glycerol, were processed in a twin screw extruder followed by injection and 3D printing of specimens. The dimensions of the dispersed phases (recycled plaster, clay and titanium dioxide) were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Vibrational Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TG), size distribution the particle was specified by laser dispersion and the morphology was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM-FEG). The composites were characterized by DRX, FTIR, TG, MEV-FEG, by mechanical tests, in addition to being evaluated as flame propagation. The results show that the addition of glycerol improved the mechanical and thermal properties of the recycled material, while maintaining the self-extinguishing of the flame, even after the recycling process. The specimens were 3D printed with filament made from recycled samples. The mechanical properties varied according to the composition of the filament, being for the composite with plaster, similar to those of the injected material. Therefore, recycled composites can be used for the manufacture of filaments for 3D printing and can be used for civil construction applications.

Keywords: Recycling, Expanded Polystyrene, Plaster, Clay, Titanium Dioxide, Glycerol, 3D Printing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Cadeia polimérica do poliestireno.	20
Figura 2 - Reação entre benzeno e etileno para produção do etilbenzeno.	21
Figura 3 - Reação de desidrogenação do etilbenzeno produzindo estireno.	22
Figura 4 - Reação de polimerização do estireno para obtenção do poliestireno.	24
Figura 5 - Estereoisomerismo do Poliestireno.	24
Figura 6 - Etapa de iniciação da polimerização em cadeia do estireno com adição de peróxido de benzoíla como iniciador.	25
Figura 7 - Etapas de propagação e término da polimerização em cadeia via radicais livres.	26
Figura 8 - Configuração do processo de extrusão para obtenção do XPS.	29
Figura 9 - Micrografia da seção transversal de uma chapa de XPS, mostrando a formação de células fechadas.	30
Figura 10 - Fluxograma do processo de expansão do EPS.	32
Figura 11 - Empregos nas indústrias recicladoras de polímeros no Brasil.	35
Figura 12 - Empresas recicladoras de polímeros no Brasil.	35
Figura 13 - Principais materiais descartados no Brasil.	36
Figura 14 - Resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2016 (% em massa).	37
Figura 15 - Rotas de reciclagem do EPS.	39
Figura 16 - Microfibrila formada em polímeros frágeis.	44
Figura 17 - Interferência de impurezas na formação de trincas em polímeros frágeis.	44
Figura 18 - Esquema dos mecanismos de tenacificação por plastificante.	46

Figura 19 - Estrutura do glicerol	48
Figura 20 - Estrutura 2:1 da argila montmorilonita	55
Figura 21 - Obtenção de argilas organofílicas. (a) estrutura de argila policatiônica; (b) Estrutura de argila monocatiônica; (c) argila organofílica.....	57
Figura 22 - Morfologia de compósitos de acordo com a interação das camadas de argila com as cadeias poliméricas.....	58
Figura 23 - Curvas de DRX de a) microcompósito com fase separada; b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado.	59
Figura 24 - Reações devido a degradação térmica do PS	60
Figura 25 - Estágios do processo de combustão de um polímero em função de tempo e temperatura	65
Figura 26 - Estrutura do HBCD	66
Figura 27 - Reações do agente halogenado para combate a propagação de chamas	66
Figura 28 - Argila branca, bentonítica cálcica.....	74
Figura 29 - Resíduos de EPS.....	75
Figura 30 - Processo de dissolução do EPS com uso de acetato de etila	76
Figura 31 - Processo de calcinação e moagem do gesso	78
Figura 32 - Organofilização da argila branca.....	79
Figura 33 - Amostras impressas em 3D (a, b, c) e injetadas (d, e); sendo (a) REPS1; (b, d) REPS1-G e (c, e) REPS1-G-10G	82
Figura 34 - Ensaio de resistência à flexão em 3 apoios e dimensões do corpo de prova	85

Figura 35 – a) Espectros de FTIR das amostras de gesso virgem (GV), e gesso calcinado a diferentes temperaturas (GR100°C, GR150°C e GR200°C); b) destaque da região entre 1700 e 1600 cm ⁻¹	87
Figura 36 - Espectro de FTIR das amostras de gesso pós consumo (GP)	88
Figura 37: Curvas de raios X (DRX) das amostras de gesso virgem (GV), e gesso calcinado a diferentes temperaturas (GR100°C, GR150°C e GR200°C).	89
Figura 38 - Curva de raios X (DRX) da amostra de gesso pós consumo (GP)	90
Figura 39: Distribuição de tamanho de partícula do gesso calcinado a 100°C	91
Figura 40 - Curvas de TG e DTG do gesso calcinado a 100°C.....	93
Figura 41: Micrografias de partículas de gesso calcinado obtidas por MEV-FEG.....	94
Figura 42 - Curvas de DRX da argila branca original cálcica e da argila branca organofilizada	95
Figura 43 - Curvas de TG e DTG das argilas brancas original cálcica e organofilizada, destacando os valores de temperatura nos picos endotérmicos.....	96
Figura 44 - Micrografias da argila branca original (a, b) e argila branca organofilizada (c,d) com 5.000 e 20.000x de aumento, respectivamente.....	97
Figura 45 - Curvas de DRX das partículas de TiO ₂	98
Figura 46 - Curvas de TG e DTG das partículas de TiO ₂	99
Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV-FEG das partículas de TiO ₂ com aumento de 50.000 (a) e 100.000(b) vezes	100
Figura 48 - a) Espectros de FTIR comparando o PS virgem e o EPS reciclado do lote 1 (REPS1) e do lote 2 (REPS2), b) Destaques para o surgimento das bandas referentes ao HBCD	102
Figura 49 - Espectros de FTIR do PS e suas composições	103
Figura 50 - Espectros de FTIR dos compósitos com gesso em sua composição ...	104

Figura 51 - Espectros de FTIR das amostras contendo argila	105
Figura 52 - Comparação das curvas de DRX dos compósitos e das partículas.....	107
Figura 53 - Curvas de TG dos polímeros e compósitos	109
Figura 54 - Curvas de DTG dos polímeros e compósitos.....	109
Figura 55 - Detalhe das curvas de TG a 200°C.....	110
Figura 56 - Curvas de DSC, segundo ciclo de aquecimento	112
Figura 57 - Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras REPS1 (a, b), REPS1-G-S (c, d) e REPS1-G (e, f), com aumento de 5.000 e 25.000 vezes, respectivamente	115
Figura 58 - Micrografias obtidas por MEV-FEG da amostra REPS2 destacando a presença de HBCD encapsulado, com aumento de 600 (a) e 5.000 (b) vezes.....	116
Figura 59 - Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras REPS2 (a, b) e REPS2-G (c, d, e), com aumento de 5.000, 25.000 e 2.500 vezes, respectivamente. EDS da região destacada em (a) e (b)	117
Figura 60 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos compósitos, REPS1-G-5G (a, b), REPS1-G-10G (c, d) e REPS1-G-15G (e, f), com aumento de 2.500 e 15.000 vezes, respectivamente	119
Figura 61 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos compósitos REPS2-G-5A (a, b); REPS2-G-5G-5A (c, d); REPS2-G-2,5A-2,5T (e, f), com aumento de 2.500, 25.000 e 50.000 vezes	121
Figura 62 - Curvas de tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração na máquina Instron, corpos de prova do lote 1	124
Figura 63 - Curvas de tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração na máquina Time Group, corpos de prova do lote 2	124
Figura 64 - Curvas médias de resistência a flexão das amostras do lote 1	127

Figura 65 - Curvas médias de resistência a flexão das amostras do lote 2	128
Figura 66 - Ensaio de dureza Shore D, médias e desvios padrões.....	131
Figura 67 – Micrografias das amostras impressas em 3D (a, b, d, f) e injetadas (c, e, g)	133
Figura 68 - Dureza Shore D das amostras injetadas e impressas em 3D.....	134
Figura 69 - Curvas de tensão x deformação do ensaio de resistência à tração das amostras injetadas e impressas em 3D	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do poliestireno de uso comum	28
Tabela 2: Propriedades mecânicas do HIPS.....	28
Tabela 3 - Propriedades mecânicas do PS virgem e do EPS reciclado	42
Tabela 4 - Placas para revestimentos na construção civil.....	53
Tabela 5 - Placas para isolamento térmico na construção civil	53
Tabela 6 - Ensaios mecânicos em compósito de PS Reciclado, Gesso e Argila	54
Tabela 7 - Classificação das argilas.....	55
Tabela 8 - Materiais utilizados.....	72
Tabela 9 - Propriedades físico-químicas do acetato de etila.....	73
Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do glicerol.....	73
Tabela 11 - Amostras e processos de calcinação do gesso calcinado	77
Tabela 12 - Nomenclatura e composição das amostras	81
Tabela 13 - Perda de massa durante as análises TG das amostras de argila	96
Tabela 14: Bandas de FTIR do PS e do HBCD.....	101
Tabela 15 - Resultado das análises de TG	110
Tabela 16 - Temperatura de transição vítrea das composições.....	113
Tabela 17 - Resultados do teste de propagação de chamas horizontal.....	122
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de resistência à tração	125
Tabela 19 - Resultados dos ensaios de resistência à flexão.....	128
Tabela 20 - Resultados das leituras de dureza Shore D	130

Tabela 21 - Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras injetadas e impressas em 3D	135
---	-----

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. POLIESTIRENO.....	20
3.1. Preparação Comercial do Monômero Estireno	20
3.1.1. Etapa 1: Reação entre Etileno e Benzeno.....	20
3.1.2. Etapa 2: Desidrogenação do Etilbenzeno.....	21
3.1.3. Etapa 3: Purificação do Estireno Bruto	22
3.1.4. Estireno	23
3.2. Polimerização do Estireno.....	23
3.3. Poliestireno para uso geral.....	27
3.4. Poliestireno de Alto Impacto.....	28
3.5. Poliestireno Cristalino.....	28
3.6. Poliestireno Espumado	29
3.7. Poliestireno Expandido.....	30
3.7.1. Expansão do Poliestireno	31
4. RECICLAGEM DO POLIESTIRENO EXPANDIDO.....	33
4.1. História dos Polímeros e sua Reciclagem.....	33
4.2. Origem e Destinação do EPS Reciclado.....	36
4.3. Processos de Reciclagem do EPS.....	38
4.3.1. Reciclagem Mecânica do EPS.....	38
4.3.2. Reciclagem Térmica	40
4.3.3. Reciclagem Química do EPS	40
4.4. Propriedades Mecânicas do EPS Reciclado	41
5. PLASTIFICAÇÃO DO POLIESTIRENO	43

5.1.	Tenacificação por Multimicrofibrilamento	43
5.2.	Tenacificação por Plastificante.....	45
5.2.1.	Glicerol	47
6.	COMPÓSITOS/NANOCOMPÓSITOS DE PS.....	49
6.1.	Gesso.....	49
6.2.	Argila.....	54
6.2.1.	Organofilização da Argila Montmorilonita	56
6.2.2.	Exfoliação da Montmorilonita em Nanocompósitos Poliméricos.....	57
6.2.3.	Influência da Argila na Estabilidade Térmica do PS	59
6.2.4.	Influência da Argila nas Propriedades Mecânicas do PS	61
6.3.	Dióxido de Titânio	62
6.3.1.	Influência do TiO_2 na Estabilidade Térmica do PS	62
6.3.2.	Influência do TiO_2 nas Propriedades Mecânicas do PS	63
6.4.	Propagação de Chamas no EPS e em seus Compósitos	64
6.4.1.	Retardante de Chama Hexabromociclododecano (HBCD).....	65
6.4.2.	Efeitos na Propagação de Chamas Devido a Adição de Argila em PS	67
6.4.1.	Efeitos na Propagação de Chamas Devido a Adição de TiO_2 em PS ...	69
6.5.	Impressão 3D de Polímeros e Compósitos	70
7.	MATERIAIS E MÉTODOS	72
7.1.	Materiais Utilizados	72
7.2.	Reciclagem do EPS	74
7.3.	Tenacificação do REPS	76
7.4.	Calcinação e Moagem do Gesso	77
7.5.	Organofilização da Argila	78
7.6.	Processamento dos Compósitos.....	80
7.6.1.	Extrusão	80
7.6.2.	Injeção	81

7.6.3.	Fabricação do filamento para impressão 3D	81
7.6.4.	Impressão 3D	82
7.7.	Caracterizações	83
7.7.1.	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	83
7.7.2.	Difração de Raios X (DRX).....	83
7.7.3.	Distribuição de Tamanho das Partículas de Gesso Calcinado	83
7.7.4.	Análise Termogravimétrica (TG).....	83
7.7.5.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	84
7.7.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	84
7.7.7.	Propagação de Chamas	84
7.7.8.	Ensaio de Resistência à Tração	85
7.7.9.	Ensaio de Resistência à Flexão.....	85
7.7.10.	Ensaio de Dureza Shore D.....	85
8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
8.1.	Resultados da Caracterização das Partículas de Gesso Calcinado	86
8.1.1.	FTIR.....	86
8.1.2.	DRX	88
8.1.3.	Distribuição de Tamanho das Partículas de Gesso Calcinado	90
8.1.4.	TG.....	92
8.1.5.	MEV-FEG	93
8.2.	Resultados das Caracterizações da Argila.....	94
8.2.1.	DRX	94
8.2.2.	TG.....	95
8.2.3.	MEV-FEG	97
8.3.	Resultados das Caracterizações do TiO ₂	98
8.3.1.	DRX	98

8.3.2. TG.....	99
8.3.3. MEV-FEG	99
8.4. Resultados da Caracterização dos Compósitos.....	100
8.4.1. FTIR.....	100
8.4.2. DRX	106
8.4.3. TG.....	108
8.4.4. DSC	112
8.4.5. MEV-FEG	114
8.4.6. Propagação de Chamas	122
8.4.7. Ensaio de Resistência à Tração	123
8.4.8. Ensaio de Resistência à Flexão.....	127
8.4.9. Ensaio de Dureza Shore D	130
8.5. Resultado das Caracterizações das Amostras Impressas em 3D.....	132
8.5.1. MEV	132
8.5.2. Ensaio de Dureza Shore D	134
8.5.3. Ensaio de Resistência à Tração	135
9. CONCLUSÕES	137
BIBLIOGRAFIA	138

1. MOTIVAÇÃO

Em 2017 foram coletados 71,6 milhões de toneladas de resíduo sólido urbano (RSU) no Brasil, sendo que 59,1% foram destinados a aterros sanitários e, o restante, 40,9%, foram destinados a lixões ou aterros controlados, que não possuem sistemas necessários para proteção do meio ambiente, como camada protetora para evitar contaminação do solo e do lençol freático, assim como não possuem coleta e tratamento do chorume.(1) Dentre essas toneladas de RSU, 13,5% são polímeros pós consumo que poderiam ter sido reciclados. Considerando a fração seca dos RSU, ou seja, excluindo a parte orgânica, os materiais poliméricos correspondem a 42% em massa. Dados coletados em 2017, mostram que apenas 550 mil toneladas de plásticos reciclados foram fabricados no Brasil, de um total de 7,5 milhões de toneladas de resina termoplástica fabricada em 2017.(2, 3)

Neste cenário, o principal consumidor de plásticos, e, portanto, o maior gerador de resíduos poliméricos, é a indústria da construção civil. Dentre os resíduos de construção e demolição (RCD) encontram-se o poliestireno expandido (EPS) que representou 2,3% de toda a resina termoplástica consumida no Brasil em 2017. Esses polímeros são utilizados em diversas aplicações devido as suas propriedades e seu baixo custo quando comparado com outros materiais.(2, 3)

Outro tipo de resíduo gerado pela indústria civil é o gesso pós-consumo, que desde 2011 vem sendo tratado como material reciclável devido a resolução 431/2011 do CONAMA e com a criação da política nacional de resíduos sólidos, os geradores do resíduo devem ser responsáveis pela sua correta destinação, no caso do gesso essa destinação pode ser a reciclagem. Além disso, os resíduos gerados durante a extração e beneficiamento do minério de gipsita, causam danos ao ecossistema e poluição nos lençóis freáticos nas regiões onde localizam-se as minas de gesso. Sendo assim, as leis criadas incentivam a reciclagem e reutilização do gesso pós-consumo para que assim seja reduzido o consumo de gesso virgem, reduzindo também sua produção e os danos causados ao meio ambiente.(4–6)

A originalidade deste trabalho está na utilização de EPS reciclado, juntamente com cargas inorgânicas, para fabricação de filamentos para impressão 3D com propriedades antichamas.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos de reciclagem para o EPS e um método de reutilização do gesso pós consumo. Obter compósitos e caracterizá-los com o objetivo de analisar as suas propriedades e a eficiência dos processos de reciclagem. Além de apresentar uma nova aplicação do material reciclado, a fabricação de filamentos para impressão 3D.

2.1. Objetivos Específicos

- Reciclagem do EPS realizando primeiramente a solubilização em solvente biodegradável, para redução do volume e, após evaporação do solvente, obtendo-se um material rígido, sem presença de ar, realizar o processamento em extrusora.
- Tenacificação do EPS reciclado adicionando 2% de glicerol durante a solubilização.
- Calcinação do gesso pós consumo para remoção da umidade.
- Organofilização da argila.
- Desumidificação do TiO_2 .
- Obtenção dos compósitos por processamento em extrusora dupla rosca.
- Fabricação dos filamentos para impressão 3D em extrusora mono rosca.
- Injeção e impressão 3D de corpos de prova para caracterizações.

3. POLIESTIRENO

O Poliestireno (PS) é um polímero termoplástico convencional, classificado como polímero estirênico, pois é obtido pela polimerização do monômero estireno, também pode ser classificado como polímero vinílico devido a presença do radical vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) na cadeia polimérica, que está ligado a um grupo lateral aromático, conforme mostra a Figura 1. É produzido comercialmente desde 1930, por um processo onde primeiramente é preparado o monômero e em seguida é realizada a polimerização, obtendo-se um material orgânico, hidrofóbico, apolar e amorfo, na maioria dos processos.(7–11)

Figura 1 - Cadeia polimérica do poliestireno.

Fonte: Adaptado de (7).

3.1. Preparação Comercial do Monômero Estireno

A principal rota de obtenção comercial do estireno é a desidrogenação do etilbenzeno na presença de vapor d'água e de um catalisador baseado em óxido de ferro. A produção do monômero de estireno inicia-se com uma reação entre o etileno e o benzeno a qual resulta no etilbenzeno. Então o etilbenzeno é desidrogenado e, após uma etapa de purificação, é obtido o estireno comercial.(11–13)

3.1.1. Etapa 1: Reação entre Etileno e Benzeno

Na Figura 2, é mostrada a reação entre o etileno e o benzeno para obtenção do etilbenzeno.(12, 14)

Figura 2 - Reação entre benzeno e etileno para produção do etilbenzeno.

Fonte: Adaptado de (12).

Para melhorar a eficiência desta reação é adicionado cloreto de etila, resultando então na formação de ácido clorídrico como subproduto.(12)

A pureza do etileno e do benzeno devem ser suficientes para garantir a reação desejada. Algumas impurezas, como o alumínio, o enxofre e o acetileno, são encontradas e devem ser controladas para não afetar a reação. No caso do etileno a pureza deve ser em torno de 95%, desde que o acetileno não esteja presente. A pureza do benzeno deve ser mais elevada, cerca de 99% e é importante que a presença de enxofre não exceda 0,1%. (11, 12, 15)

As razões entre as massas molares do etileno e do benzeno devem ser controladas para evitar a produção do polietilbenzeno, normalmente são produzidos 41% em massa de etilbenzeno com pureza superior a 99%, 8% de polietilbenzeno e 51% do benzeno é inalterada.(12, 16)

Durante a reação, o alumínio, presente nas impurezas do etileno e do benzeno, e o cloro, proveniente do cloreto de etila, reagem formando o cloreto de alumínio. Ao final da reação os produtos são arrefecidos e o cloreto de alumínio sedimenta, então ele é separado dos demais produtos e pode ser reciclado. Os outros produtos, etilbenzeno, benzeno e polietilbenzeno são separados por destilação. As moléculas de polietilbenzeno são desalquiladas por aquecimento a 200°C, então são reutilizadas no processo juntamente com o benzeno inalterado.(12, 16–18) Assim é obtido o etilbenzeno e o processo de preparação do monômero de etileno segue para a etapa seguinte.

3.1.2. Etapa 2: Desidrogenação do Etilbenzeno

A reação de desidrogenação, mostrada na Figura 3, produz o estireno a partir do etilbenzeno. É uma reação endotérmica, acompanhada de um aumento de volume e

favorecida a pressões baixas. Normalmente a reação ocorre sob vácuo colocando vapor d'água a 630°C em contato com o etilbenzeno. O vapor d'água atua como agente oxidante, que mantém a reação com o catalizador altamente seletiva ao estireno e pode ser facilmente separado da fase orgânica formada ao final da reação. Industrialmente, pode-se obter uma conversão de 35 a 40%, em cada passagem de vapor, com rendimento final entre 90 e 92% se utilizados catalisadores selecionados, tais como o óxido de magnésio e óxido de ferro. (12–15, 17–21)

Figura 3 - Reação de desidrogenação do etilbenzeno produzindo estireno

Fonte: Adaptado de (12) e (19).

O tempo e a temperatura da reação de desidrogenação reduzem a seletividade ao estireno, produzindo outros componentes. Dentre os produtos que podem ser gerados, o mais prejudicial para o sistema é o carvão (coque), pois pode danificar o reator. Sendo assim, os parâmetros de produção devem ser controlados para evitar a queda na seletividade desta reação. (12, 17, 20, 22)

Ao final da reação de desidrogenação é produzido o 'estireno bruto' composto por, aproximadamente, 31% de estireno, 61% etilbenzeno e cerca de 2% de hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno e tolueno, e material residual, como o coque. Porém, para que o PS possa ser polimerizado é necessário que o estireno tenha uma pureza elevada, então é realizada uma etapa de purificação.

3.1.3. Etapa 3: Purificação do Estireno Bruto

A purificação é realizada por destilação do 'estireno bruto'. Mas, este processo é dificultado por dois aspectos, primeiramente devido ao ponto de ebulição do estireno (145,2°C) ser apenas 9°C mais elevado do que o ponto de ebulição do etilbenzeno, além da grande tendência de polimerização do estireno a temperaturas elevadas. Para uma destilação bem sucedida, é necessário a utilização de vácuo e colunas de destilação especialmente desenvolvidas para o estireno. (12, 16, 19)

No processo de destilação, primeiramente é adicionado enxofre ao 'estireno bruto' em quantidade suficiente para que ele atue como um inibidor de polimerização. Então, o benzeno e o tolueno são removidos por destilação. Em seguida, o etilbenzeno é separado do estireno, passando por duas colunas de destilação, cada uma delas com temperatura de cerca de 50°C e temperatura de fundo de 90°C, sob um vácuo de cerca de 35 mmHg. O material residual e o enxofre são removidos por uma outra coluna de destilação final, então são adicionados 10 ppm de t-butilcatecol para inibir a polimerização do estireno, pois esta concentração de inibidor não apresenta efeitos adversos significativos sobre o polímero final.(12, 16, 19) Assim é obtido o monômero comercial de estireno.

3.1.4. Estireno

Anualmente são produzidos aproximadamente 18,5 milhões de toneladas de estireno para uso na indústria de plásticos, elastômeros e químicos. O estireno é um líquido incolor com cheiro agradável, quando puro, mas se oxidado por exposição ao ar, apresentará um odor desagradável devido aos vestígios de aldeídos e cetonas. É um solvente para o poliestireno e para muitas borrachas sintéticas, incluindo a borracha de butadieno-estireno (SBR), porém apresenta baixa solubilidade em água. Tem uma forte tendência a se polimerizar sob aquecimento ou por exposição à luz ultravioleta (UV). A massa molar do estireno é de 104,14 g/mol, sua densidade é de 0,9010 g/cm³ à 25°C, a esta mesma temperatura possui um índice de refração de 1,5439. Apresenta ponto de ebulição sob 145,2°C e o volume de contração na polimerização é de 17%.(11, 12, 15, 16, 21)

Visto o processo de preparação do monômero de estireno e algumas de suas propriedades, o tópico 2.2 apresentará a polimerização do estireno para obtenção do PS.

3.2. Polimerização do Estireno

O poliestireno pode ser classificado como polímero de adição, pois durante a reação de polimerização do monômero não há formação de compostos de baixa massa molar como subprodutos. A reação de polimerização do PS é mostrada na Figura 4.(7, 8, 12)

Figura 4 - Reação de polimerização do estireno para obtenção do poliestireno

Fonte: Adaptado de (7).

Durante a polimerização é definida a disposição espacial do grupo lateral volumoso (anel aromático benzeno) e o PS poderá apresentar a estrutura atática, isotática ou sindiotática. Essa disposição, ou a taticidade do polímero, dependerá do uso ou não de catalizadores estereoespecíficos. Na fabricação do PS de uso geral, o mais comum comercialmente, não é empregado estes catalizadores, produzindo assim, um polímero atático e amorfo. Na Figura 5 é mostrada a organização dos grupos benzenos na cadeia de PS. (7, 8, 22, 23)

Figura 5 - Estereoisomerismo do Poliestireno

Fonte: Adaptado de (23).

O poliestireno atático será amorfo em virtude da baixa estereoregularidade, no entanto o PS isotático e o PS sindiotático serão parcialmente cristalinos com temperatura de fusão (T_m) de 230 e 270°C, respectivamente. As temperaturas de transição vítrea (T_g), dos 3 tipos de PS, encontram-se entre 85 e 100°C. (7, 8, 22, 23)

O mecanismo que rege a polimerização do PS é a polimerização em cadeia via radicais livres, que ocorre em três etapas, iniciação, propagação e término. (8, 12, 24)

Na etapa de iniciação é adicionado um composto chamado de iniciador que reage com o monômero formando um centro ativo reativo (*). Na polimerização industrial do

estireno, comumente, é adicionado o peróxido de benzoíla como iniciador, que sob aquecimento se dissocia formando dois radicais livres. Esses radicais rompem a dupla ligação do monômero, formando uma ligação simples entre a molécula do iniciador e o monômero.(8, 12, 24) As reações da etapa de iniciação, para o monômero de estireno, são mostradas na Figura 6.

Figura 6 - Etapa de iniciação da polimerização em cadeia do estireno com adição de peróxido de benzoíla como iniciador.

Fonte: Adaptado de (8) e (24).

Durante a etapa de propagação, as espécies reativas (R^*), radicais livres, adicionam-se a uma molécula de monômero, formando um novo radical. O processo é repetido, transferindo o centro ativo de monômero a monômero, propagando o radical livre com o crescimento da cadeia com reações exotérmicas que possuem alta velocidade e energia de ativação baixa. O término da reação de polimerização ocorre pela extinção do centro ativo, que pode ocorrer de diferentes maneiras dependendo do tipo de monômero e das condições de polimerização. No PS a terminação pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. Na Figura 7, são mostradas as etapas de propagação e término.

Figura 7 - Etapas de propagação e término da polimerização em cadeia via radicais livres.

Fonte: Adaptado de (8).

A polimerização em cadeia do PS, pode ser realizada por diferentes métodos, os mais utilizados comercialmente são a polimerização em massa e em suspensão. Uma das vantagens da polimerização em massa é a simplicidade do processo, que resulta em um polímero muito transparente e altamente isolante elétrico mesmo na presença de alta umidade. Isto ocorre devido à baixa absorção de água inerente aos grupos benzenos presentes na cadeia do PS. Entretanto, a polimerização em massa também apresenta alguns aspectos negativos, como o aumento da temperatura devido as reações exotérmicas de polimerização e a falta de um solvente para auxiliar na remoção de calor, além de apresentar uma grande distribuição de massa molar do produto final.(12)

As reações exotérmicas de polimerização do poliestireno liberam energia aumentando a temperatura do sistema, que deve ser controlada por um trocador de calor, mantendo a temperatura durante a reação em níveis requeridos. Porém, a baixa taxa de dissipação de calor e a alta viscosidade associadas à polimerização do poliestireno, dificultam a troca de calor e aumentam os riscos potenciais, como

acidentes devido à alta temperatura, além da degradação térmica da cadeia polimérica obtida.(25–28)

Para reduzir os riscos das reações exotérmicas são utilizados solventes, que reduzem a viscosidade do sistema e melhoram a troca de calor. A polimerização em solução pode ser usada evitando as dificuldades citadas, porém há a preocupação com a recuperação do solvente utilizado. Além disso, a massa molar pode ser reduzida, pois o solvente pode atuar como um agente de transferência de cadeia, responsável por remover os radicais livres parando a reação de polimerização.(12, 22, 24, 28)

Entretanto, a polimerização em suspensão evita a maioria destes problemas, mas há contaminação do polímero pela água e pelo agente de suspensão. Além disso, o polímero tem de ser seco antes de ser vendido em forma de grãos para os processos industriais mais comuns, como injeção e extrusão.(12, 24, 25)

As técnicas de polimerização em emulsão são raramente utilizadas para obter o poliestireno, em função da grande quantidade de sabão usado neste processo e também devido à perda de transparência e redução da propriedade de isolamento elétrico, este processo é utilizado para a produção de látex de poliestireno.(12, 24, 26, 27)

O PS pode ser comercialmente encontrado sob cinco formas, o poliestireno para uso geral na forma atático, o poliestireno de alto impacto, o poliestireno cristalino, poliestireno espumado e o poliestireno expandido. A seguir serão apresentadas algumas de suas propriedades relevantes a este trabalho.

3.3. Poliestireno para uso geral

O poliestireno para uso geral (GPPS, *General Purpose Polystyrene*) é polimerizado em massa por adição de radicais livres. Normalmente este polímero é transparente, de fácil coloração, porém possui baixa resistência ao impacto, ou seja, absorve pouca energia quando submetido a uma carga de impacto, fraturando facilmente. O GPPS é utilizado para fabricação de embalagens, tais como, copos descartáveis, embalagens para indústria alimentícia e caixas de CD's.(10, 11) Na Tabela 1 são apresentadas as principais propriedades mecânicas do GPPS.

Resistência à Tração	40 Mpa
Elongação de Ruptura	1 – 2,5%
Módulo de Elasticidade	3,5 GPa
Resistência à Flexão	62 – 76 MPa
Resistência ao Impacto Izod	13 – 18,5 J/m
Ponto de Amolecimento Vicat	100°C
Dureza Shore D	82

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do poliestireno de uso comum

Fonte: Adaptado de (12) e (29).

3.4. Poliestireno de Alto Impacto

Devido à alta fragilidade do PS, alguns métodos são empregados para melhorar esta propriedade, como a obtenção de um copolímero formado por estireno e um componente borrachoso como o butadieno, conhecido como poliestireno de alto impacto (HIPS, *High Impact Polystyrene*). Este copolímero é polimerizado por suspensão ou por polimerização em massa, contendo normalmente, 70% de estireno e 30% de butadieno, produzindo um material com alta resistência ao impacto, cerca de 7 vezes a resistência do PS puro. Também podem ser utilizados o SBR (borracha de butadieno estireno), o EPDM (borracha de etileno propileno dieno) ou outras borrachas semicompatíveis com o estireno. Assim, o HIPS pode atingir propriedades semelhantes a alguns plásticos de engenharia, como o acrilonitrila butadieno estireno (ABS). Porém, a presença da fase borrachosa causa perda de dureza, redução de aproximadamente 50% na resistência à tração, além de reduzir a T_g , a estabilidade térmica e aumentar a degradação devido a exposição à radiação UV.(8, 10–12) Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades mecânicas do HIPS.

Resistência à Tração	17 MPa
Módulo de Elasticidade	175 GPa
Resistência ao Impacto Izod	240 J/m
Ponto de Amolecimento Vicat	94°C

Tabela 2: Propriedades mecânicas do HIPS

Fonte: Adaptado de (12).

3.5. Poliestireno Cristalino

O poliestireno cristalino apresenta cristalinidade parcial devido a estereoregularidade da cadeia polimérica, obtida com a presença de catalizadores estereoespecíficos (Zigler-Natta), formando o PS isotático (iPS) e o PS sindiotático. A primeira

polimerização do iPS foi realizada na década de 50, com temperatura de polimerização de -30°C , obtendo um polímero parcialmente cristalino e de baixa massa molar. Este polímero não foi comercializado industrialmente, pois as propriedades obtidas eram relativamente baixas, sendo a resistência ao impacto apenas 20% da resistência do GPPS, e o HIPS possuía uma resistência ao impacto até 200% maior.(8, 12, 30)

Em 1985 foi produzido pela primeira vez o PS sindiotático utilizando o catalizador ciclopentadienil de titânio, composto por metilaluminoxano. Em 1990 este polímero foi comercializado, pois suas características eram atrativas ao mercado da época, com T_m de 270°C , alta massa molar, propriedades mecânicas muito similares ao GPPS, mas principalmente, pela boa estabilidade dimensional devido à baixa densidade inerente ao posicionamento dos anéis aromáticos na cadeia polimérica.(8, 12, 30)

3.6. Poliestireno Espumado

O poliestireno espumado (XPS) é uma espuma, assim como o EPS, obtida pela expansão do PS. Porém, o processo de expansão do XPS ocorre diretamente na extrusão do polímero. O PS sólido, juntamente com o agente expensor, são colocados na primeira extrusora, onde o PS é fundido e o agente expensor é misturado ao polímero de forma homogênea, formando pequenas gotículas. A massa fundida é levada para uma segunda extrusora que reduz a temperatura até atingir a temperatura ideal para que ocorra a expansão. Quando o polímero fundido entra em contato com a atmosfera ambiente, na saída da matriz, a pressão é reduzida e o agente de expansão evapora, expandindo o material. Este processo é mostrado na Figura 8.(31, 32)

Figura 8 - Configuração do processo de extrusão para obtenção do XPS

Fonte: (31).

Durante a solidificação da espuma, forma-se uma estrutura alveolar, formada por várias células. O tamanho e a distribuição destas células definem a densidade do XPS, que pode variar entre 32 e 160 kg/m³. Para controlar a formação das células é adicionado um agente de nucleação durante a extrusão do XPS. Na Figura 9 é mostrada uma micrografia da seção transversal de uma chapa de XPS, onde é possível observar a morfologia das células e a espessura do material, que pode variar entre 0,13 e 6,4 mm.(31–33)

Figura 9 - Micrografia da seção transversal de uma chapa de XPS, mostrando a formação de células fechadas

Fonte: (31).

Dependendo da aplicação, o XPS pode ser fabricado por extrusão em matriz anular ou plana. As chapas obtidas por extrusão em matriz plana podem ser termoformadas para adquirirem o formato desejado. O XPS é utilizado para fabricação de embalagens de ovos, bandejas para carnes e frios, copos descartáveis, entre outros. A espuma XPS pode ser rígida ou flexível, com células abertas (interconectadas), que possuem elevada capacidade de absorção de líquidos, ou células fechadas (separadas), com baixa densidade e impermeabilidade a líquidos.(31–34)

3.7. Poliestireno Expandido

O PS também pode ser obtido na forma de poliestireno expandido (EPS), conhecido no Brasil por Isopor®, marca registrada do fabricante Knauf. O EPS é uma espuma rígida obtida por meio da expansão do PS, geralmente é composto por 2% de PS e 98% de ar. Ele é utilizado, principalmente como isolante térmico e como embalagem protetora para produtos frágeis, também é utilizado para embalagens que conservem a temperatura de produtos alimentícios e farmacêuticos. Na construção civil é usado

como forros isolantes, divisórias, na fabricação de concreto leve, dentre outras aplicações.(10, 11, 35) O EPS é muito utilizado em embalagens que necessitem atuar como amortecedor de impacto, devido a resiliência e capacidade de se adaptar a diversas formas durante a moldagem. Além disso, apresenta baixa condutividade térmica, em torno de 0,03 W/mk, resistência mecânica entre 0,11 e 0,14 MPa, resistência à compressão de até 0,11 MPa e baixa absorção de água, no máximo 2 g/100 cm³ e baixa densidade, em torno de 16 kg/m³.(12)

3.7.1. Expansão do Poliestireno

Para possibilitar a fabricação do EPS são adicionados, ao monômero estireno, antes da polimerização, agentes de expansão, como um hidrocarboneto clorado ou um agente derivado do petróleo com baixa temperatura de ebulição e com a presença de pentano. A polimerização é conduzida por suspensão para obtenção de grãos redondos ou pérolas. Então, o PS é submetido a um banho de vapor, para que ocorra a expansão dos grãos, com aumento de até 40 vezes em seu volume. A expansão é devido a volatilização do agente expensor e a difusão osmótica do vapor para dentro das pérolas do polímero, gerando um aumento na pressão interna. Esta etapa é crítica, deve-se controlar muito bem a temperatura do vapor e o tempo das esferas nesta temperatura. Pois, normalmente, a temperatura utilizada é de 100°C, temperatura na qual as moléculas de PS adquirem certa mobilidade (T_g), se o tempo deste processo for suficientemente prolongado, as pérolas podem coalescer.(36, 37)

Após o resfriamento, o agente de expansão e o vapor condensam criando um vácuo no interior das pérolas expandidas. Com o acondicionamento destas pérolas, por no mínimo 24 horas, à temperatura e à pressão ambientes, o ar atmosférico pode difundir para dentro das pérolas, equilibrando a pressão interna. Assim são obtidas as pérolas pré-expandidas.(36, 37)

Estas pérolas pré-expandidas são colocadas dentro de um molde aquecido por vapor d'água, então, novamente os agentes de expansão volatizam, aumentando a pressão no interior das pérolas, finalizando a expansão, unindo as pérolas e moldando o produto desejado. Os ciclos de aquecimento e resfriamento, assim como a pré-expansão das pérolas, são fatores que podem ser gerenciados de acordo com a densidade necessária do produto final.(36, 37) O fluxograma da Figura 10 está mostrando as etapas da obtenção de um produto de EPS.

Figura 10 - Fluxograma do processo de expansão do EPS

Fonte: Autor.

4. RECICLAGEM DO POLIESTIRENO EXPANDIDO

4.1. História dos Polímeros e sua Reciclagem

O termo polímero foi criado pelo químico alemão J. Berzelius em 1832, ele criou o nome para diferenciar os gases etileno e buteno, descrevendo o buteno como um polímero constituído por muitas moléculas de etileno. Em meados do século XX Hermann Staudinger criou o termo macromoléculas, porém, apenas na década de 20 é que o termo polímero começou a ser utilizado como atualmente.(30)

As primeiras pesquisas a respeito dos polímeros foram realizadas utilizando os polímeros naturais, como a borracha natural, o amido, a celulose e as proteínas. Em 1844, Goodyear e Thomas Hancock, patentearam o processo de vulcanização da borracha natural, o que possibilitou um avanço nas aplicações deste polímero.(30)

Apesar da grande utilização dos polímeros, somente em 1920 o pesquisador Hermann Staudinger, do Instituto Federal de Tecnologia de Zurique, escreveu uma tese estudando as macromoléculas, assim como suas propriedades e seu comportamento. Ele descobriu que as moléculas poliméricas podem se cristalizar, apesar da elevada massa molar. Muitos pesquisadores contestavam esta pesquisa e somente em 1953 o pesquisador foi reconhecido, ganhando o prêmio Nobel de Química.(30)

Durante os anos 30, o processo de polimerização, a partir do petróleo, do poliestireno, dos polímeros acrílicos e do poli(cloreto de vinila), começavam a ser utilizados pelas indústrias. No final da década de 30, a moldagem por injeção tornou-se totalmente automatizada, barateando o valor dos produtos e tornando os plásticos acessíveis a toda população.(2, 3, 38)

Na década de 60, a moda estava em alta e a tecnologia foi inovada com a utilização de polímeros nesta área. Além disso, a corrida espacial iniciou-se nesta mesma época, então, os polímeros foram utilizados para reduzir o peso das espaçonaves.(2, 3, 38)

Nos anos 80 e 90, as tecnologias de comunicação ganhavam grande destaque na indústria, equipamentos como computadores, cabos de fibra óptica e telefones começaram a ser fabricados com polímeros, conferindo resistência, peso baixo, isolamento elétrica e flexibilidade aos produtos. Nesta mesma época, a indústria

automotiva começou a aumentar a utilização de polímeros e, também, foi realizado um teste no primeiro avião produzido em plástico. Com o desenvolvimento da indústria alimentícia, os polímeros passam a ser muito utilizados em embalagens.(2, 3, 38) Ainda na década de 90, foram desenvolvidos os primeiros polímeros biodegradáveis.(39)

Em 2000, o desenvolvimento de novas resinas tornou-se mais raro, a formulação já existente permitiu estudos para aprimorar as propriedades. Junto com estes estudos de melhoria, a preocupação com a reciclagem dos polímeros tornou-se assunto de extrema importância, visto que o desenvolvimento de técnicas adequadas, a reciclagem de cada tipo de polímero, são indispensáveis para a continuação do desenvolvimento nesta área. Então, iniciou-se a reciclagem em grande escala de garrafas de politereftalato de etileno (PET) e polietileno de alta densidade (PEAD), que foi seguida pelo desenvolvimento de processo de reciclagem de outros polímeros.(39) Assim, em 2007 as indústrias recicladoras de polímeros no Brasil empregavam 6.002 pessoas e com o crescimento constante, em 2014 esse número atingiu 10.189 pessoas. As empresas recicladoras no Brasil cresceram de 481 para 1084 empresas de 2007 para 2014, como mostrado nas Figuras 11 e 12. A redução que ocorreu no setor no ano de 2015 é justificada pela crise econômica, porém o número de empregos voltou a crescer no ano de 2018 juntamente com a economia do Brasil.(2)

Figura 11 - Empregos nas indústrias recicladoras de polímeros no Brasil

Fonte: (2).

Figura 12 - Empresas recicladoras de polímeros no Brasil

Fonte: (2).

Dentre os polímeros coletados e reciclados por estas empresas, o EPS é um resíduo crítico, devido ao seu baixo peso e grande volume. As empresas recicladoras encontram dificuldades em coletar, armazenar e transportar esse resíduo volumoso, o que pode inviabilizar economicamente a reciclagem do EPS. Então, as empresas que produzem produtos com EPS, muitas vezes, fazem a reciclagem dos resíduos no mesmo local, evitando custos com transporte, portanto, viabilizando a reciclagem.

4.2. Origem e Destinação do EPS Reciclado

Devido ao crescimento mundial de produção de polímeros, a reciclagem tem sido tratada como uma solução para os resíduos gerados. No Brasil, são geradas cerca de 215 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) por dia, que são compostos por 13,5% de plástico, conforme ilustra a Figura 13. Essa grande quantidade de resíduos viabiliza a reciclagem dos polímeros.(1–3) O consumo brasileiro per capita de plástico, em 2015, foi de aproximadamente 35 kg por habitante, enquanto países como EUA e Japão tiveram consumo de, aproximadamente, 100 kg por habitante.(38) Em 2012, o Brasil reciclou 34,5% do EPS pós consumo, totalizando 13.570 toneladas de EPS reciclado.(40)

Figura 13 - Principais materiais descartados no Brasil

Fonte: (3).

A produção mundial de resina termoplástica, em 2015, foi de 269 milhões de toneladas, o Brasil produziu 2,3% deste montante. Somente no ano de 2012 foram produzidas 60 mil toneladas de EPS.(38, 40) Dentre as aplicações dos polímeros por tipo de resina, 2,3% foram utilizados em forma de EPS e apenas 615 mil toneladas de polímeros reciclados foram consumidos, conforme mostrado na Figura 14.(2, 3) Assim, pode-se ter uma visão geral da quantidade de material plástico gerado, a

quantidade de material reciclado e a quantidade de resíduo que ainda necessita de reciclagem ou reaproveitamento.

Figura 14 - Resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2016 (% em massa)

Fonte: (3).

Em geral, o principal consumidor de materiais poliméricos, incluindo o EPS, é a indústria civil, seguida pela indústria de alimentos e pela indústria automobilística.(3, 38) Logo, o EPS reciclado poderá ser consumido por estes setores, tanto em aplicações já usuais, como em novas aplicações.

Atualmente, o uso do EPS abrange muitas áreas, uma delas é a construção civil, pois é um material isolante, leve, resistente, fácil de manusear e durável. Ele é utilizado em sistemas construtivos, lajes, isolamento térmica, concreto leve, molduras e isolamento para piso aquecido. O EPS também é utilizado como caixas térmicas, embalagens farmacêuticas, embalagens para alimentos e para linha branca de eletrodomésticos.(40)

4.3. Processos de Reciclagem do EPS

Visto a grande aplicabilidade do EPS, a quantidade de resíduos deste material, presente no meio ambiente, tende a crescer devido ao aumento da população e o consequente aumento em sua utilização. Assim, o aproveitamento e a reciclagem dos rejeitos descartados por indústrias, comércios e residências, podem contribuir para a redução da poluição ambiental.(35)

O polímero EPS pode ser reciclado e re-expandido, porém o produto final torna-se mais caro do que o material virgem. Então, a maior parte do EPS reciclado é utilizado na forma sólida, para fabricação do poliestireno para uso geral (GPPS), ou poliestireno de alto impacto (HIPS) e modelado em sistemas convencionais, como injeção e extrusão.(41) Os processos mais utilizados para reciclagem do EPS são a reciclagem mecânica, química e térmica que serão discutidas a seguir.

4.3.1. Reciclagem Mecânica do EPS

Nas indústrias de reciclagem de EPS, o processo mais utilizado é a reciclagem mecânica. Primeiramente, o material coletado é separado e as etiquetas presentes são retiradas. O EPS é triturado, armazenado em silos para posterior extrusão. O polímero triturado também pode ser adicionado ao polímero virgem, para fabricação de blocos para construção civil. Após a extrusão, o material estará rígido e a concentração de ar será significativamente reduzida. Então, o material extrudado é moído e poderá ser moldado por injeção, compressão ou outro processo adequado ao produto que se desejar obter. No Brasil, estes processos são realizados principalmente pelas indústrias Knauf e Termotécnica.(42, 43)

Outro método de reciclagem mecânica do EPS, é uma invenção japonesa patenteada por Toyomasa, que sugere a reciclagem de espuma de PS por compressão e aquecimento para amolecer e, assim, reduzir o volume do material.(41)

Na Figura 15 são mostradas as possíveis rotas de reciclagem do EPS, reciclando-o mecanicamente, gerando energia por meio de sua incineração, e reutilizando-o na indústria civil e na agroindústria.

Figura 15 - Rotas de reciclagem do EPS

Fonte: (44).

4.3.2. Reciclagem Térmica

Recentemente, a reciclagem térmica tem sido utilizada a fim de reduzir o consumo de energia na obtenção do polímero reciclado, quando comparado a obtenção do PS virgem. Por meio da decomposição térmica de poliestireno expandido (EPS), utilizando metilestireno como um agente de transferência de cadeia e uma temperatura de cerca de 200°C, obtém-se o monômero estireno que poderá ser polimerizado posteriormente. Por esse processo também pode-se obter oligoestireno de alta massa molar, que pode ser utilizado como um tipo de óleo combustível.(41)

4.3.3. Reciclagem Química do EPS

A reciclagem química pode ser utilizada quando pretende-se obter o monômero estireno a partir do EPS. Um destes processos químicos é a degradação catalítica do EPS, o que permite obter o monómero de estireno a uma temperatura relativamente baixa. São utilizados catalisadores modificados à base de ferro (Fe), para produzir o estireno. Porém, há formação de etilbenzeno como um subproduto. Sabe-se que o aumento da acidez favorece a produção de etilbenzeno, por promover a reação de hidrogenação de estireno, mas maior seletividade ao estireno é observada a temperaturas mais elevadas. Portanto, é necessário controlar a acidez do catalisador, a temperatura e o tempo de reação, para controlar a distribuição de produtos entre os monômeros de estireno e etilbenzeno.(41)

Este processo de reciclagem, também possibilita a recuperação do EPS por meio da solubilização do polímero, pelo qual pode-se remover possíveis contaminantes sólidos com utilização de um ou mais filtros. Industrialmente, o sistema é fechado e o solvente é reaproveitado. O solvente é de preferência reutilizável, seguro ambientalmente, normalmente tem uma temperatura de ebulição baixa e taxa de evaporação elevada.(41) Porém, os solventes mais utilizados não são ambientalmente amigáveis, sabe-se que solventes orgânicos como tolueno, benzeno e outros com componentes aromáticos são bons solventes para o EPS. Entretanto, a utilização destes solventes impediria a fabricação de embalagens para alimentos. Uma alternativa é a utilização de limoneno para a solubilização do EPS. Limoneno é um óleo obtido a partir do limão e da laranja, quimicamente é um hidrocarboneto classificado como terpeno.(45) Outra possibilidade é a utilização do acetado de etila, pois o EPS apresenta alta solubilidade quando em contato com este solvente biodegradável.

4.3.3.1. Acetato de etila

Neste trabalho, o acetato de etila foi selecionado para ser utilizado como solvente durante a reciclagem mecânica do EPS, pois durante a solubilização do polímero não há degradação significativa por ação deste solvente, as pérolas entram em colapso devido a solubilidade com o acetato de etila, eliminando o ar presente no material e reduzindo o seu volume. Então, o solvente pode ser eliminado, colocando a mistura em repouso, obtendo-se assim o PS reciclado rígido. O acetato de etila é um solvente biodegradável por ação de microorganismos, obtido pela reação do ácido acético e do etanol em presença de ácido sulfúrico e pode ser reutilizado. Possui uma aparência límpida e aroma agradável, frutado. É solúvel em água, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol, éter etílico e outros solventes clorados e oxigenados. (46–48)

Além disso, o acetato de etila também pode ser utilizado para realizar a reciclagem química do EPS. Yoshida e Terada (2005) utilizaram o solvente para dissociar mistelas de copolímero dibloco de poli(vinil fenol) e poliestireno em dímeros, comparando com a dissociação realizada com os solventes 1,4-dioxano e THF, o acetato de etila foi o mais eficaz.(49)

4.4. Propriedades Mecânicas do EPS Reciclado

Sarkis (2009) realizou a reciclagem mecânica do EPS, primeiramente o polímero foi moído em um moinho de martelo e posteriormente o material foi submetido a compactação em um aglutinador. Em seguida, o material foi extrudado e transformado em grãos com o auxílio de um granulador. Finalmente corpos de prova para ensaios mecânicos de dureza, tração, fluidez e impacto foram moldados conforme as normas vigentes.(50)

Borsoi (2012) também estudou as propriedades mecânicas do EPS reciclado mecanicamente. O processo de reciclagem iniciou-se com a extrusão do EPS em uma extrusora monorosca, o polímero obtido foi moído e então corpos de prova, para a realização de ensaios de impacto e tração, foram moldados por injeção.(51)

Já os autores Caraschi e Leão (2002), reciclaram o PS proveniente de resíduos sólidos urbanos. O material recolhido foi moído e processado em extrusora dupla rosca. Em seguida foram injetados corpos de provas para realização de ensaios de resistência à tração.(52)

Cella (2018) realizou a reciclagem do XPS por dissolução em acetado de etila, seguido de evaporação do solvente e processamento em extrusora dupla rosca. As propriedades mecânicas foram obtidas pelo ensaio de análise mecânica dinâmica (DMA). Eles verificaram que o solvente não afetou negativamente a degradação do material, porém houve uma redução de 5% no módulo de elasticidades do material processado após solubilização.(48)

Os resultados obtidos nos trabalhos descritos anteriormente, nos quais houve caracterização das propriedades mecânicas pelo ensaio de tração, estão apresentados na Tabela 3, juntamente com as propriedades do PS virgem.

Propriedades	PS Virgem	EPS Reciclado Sarkis (2009)	EPS Reciclado Borsoi (2012)	PS Reciclado Caraschi e Leão (2002)
Resistência à Tração (MPa)	40 - 48	35,9	26	23,5
Elongação de Ruptura (%)	1 - 2,5	1	0,75	-
Módulo de Elasticidade (MPa)	3400	3318	3600	2369
Resistência à Flexão (MPa)	62 - 76	-	-	82
Resist. ao Impacto Izod (J/m)	13 - 18,5	9,99	-	-
Resist. ao Impacto Izod (J/m) sem entalhe	260	-	150	-
Dureza Shore D	85 - 90	83,3	-	81,5

Tabela 3 - Propriedades mecânicas do PS virgem e do EPS reciclado

Fonte: Adaptado de (12, 50–52).

Assim, observa-se que, de forma geral, há uma perda nas propriedades mecânicas, se comparados o PS virgem e o PS reciclado. Então, para suprir estas perdas e até melhorar algumas propriedades, principalmente a resistência ao impacto, é comum que fases de reforço sejam adicionadas à matriz polimérica. Outra maneira de melhorar a resistência ao impacto é por meio da tenacificação ou plastificação do polímero. O próximo tópico versará sobre as formas de plastificação do PS e como esse recurso ajuda a retardar a fratura do material.

5. PLASTIFICAÇÃO DO POLIESTIRENO

A tenacidade de um polímero é a capacidade deste material absorver energia antes da ruptura, ou seja, um material que apresenta maior deformação plástica será mais tenaz e apresentará maior resistência ao impacto, pois absorve muita energia durante a aplicação da carga de impacto. O PS é um polímero que tem baixa resistência ao impacto e alta fragilidade, uma maneira de melhorar essas propriedades é a utilização de modificadores de impacto. Esses modificadores de impacto podem ser plastificantes ou tenacificantes. Geralmente, os tenacificantes são fases borrachosas adicionadas ao polímero frágil, de forma que aumentam a sua tenacidade. Já os plastificantes são aditivos, de massa molar baixa, como o glicerol, que melhora a mobilidade das cadeias poliméricas, tornando o polímero mais flexível e aumentando sua tenacidade.(53–58)

Os mecanismos de tenacificação dos polímeros por tenacificantes atuam de duas formas principais, escoamento por cisalhamento (*shear yielding*) e multimicrofibrilamento (*crazing*), e também pode ser uma combinação dos dois dependendo das propriedades do polímero. Já os plastificantes atuam por meio dos mecanismos da lubricidade, do gel e do volume livre. Mas também afetam a propagação das trincas durante o multimicrofibrilamento.(53, 56–59) Em polímeros frágeis, como o PS foco deste estudo, o mecanismo predominante é o multimicrofibrilamento.

5.1. Tenacificação por Multimicrofibrilamento

Durante a deformação de polímeros vítreos sem modificadores de impacto, como o PS puro, o mecanismo predominante é o multimicrofibrilamento. Estes polímeros apresentam baixa resistência ao impacto, devido à baixa mobilidade molecular que dificulta o mecanismo de deformação elástica e plástica, responsáveis pela dissipação da energia aplicada durante uma solicitação mecânica. Além da baixa mobilidade, as descontinuidades, ou defeitos internos e superficiais do material, atuam como concentradores de tensão quando uma carga é aplicada. Essa concentração de tensão leva a formação de microfibrilas, que se propagam perpendicularmente à tensão aplicada (54–63), como mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Microfibrila formada em polímeros frágeis

Fonte: Adaptado de (58).

Porém, além do processo de microfibrilamento, a alta fragilidade, dos polímeros termoplásticos amorfos, ocorre devido à presença de inclusões inorgânicas pouco aderentes. Essas impurezas podem estar incorporadas na microfibrila, rompendo-a e gerando uma trinca. Por sua vez, as impurezas atuam como concentradores de tensão, aumentando a tensão local na interface da impureza com a microfibrila, facilitando a propagação da trinca formada, levando a fratura do polímero de forma catastrófica e frágil.(53, 57, 58) Na Figura 17 é mostrado este mecanismo.

Figura 17 - Interferência de impurezas na formação de trincas em polímeros frágeis

Fonte: Adaptado de (58).

O controle da propagação das trincas, durante a deformação plástica, pode beneficiar a resistência ao impacto, porém haverá reduções no módulo de elasticidade do material e também na resistência à fadiga. Então, controlando a velocidade em que os mecanismos de deformação plástica propagam, ou seja, a velocidade de crescimento e propagação da trinca, é possível obter um melhor desempenho, balanceando as propriedades de resistência ao impacto, módulo de elasticidade e a resistência à fadiga. Isto pode ser alcançado inserindo um plastificante entre as cadeias do polímero ou um tenacificante.(59–61)

Para retardar a formação e propagação de trincas no poliestireno e em outros polímeros frágeis, é comum o uso de partículas de elastômeros, como a borracha utilizada para fabricação do HIPS. Essas partículas atuam como distribuidores de tensão, dissipando a energia de deformação, devido a interrupção no crescimento da microfibrila quando em contato com as partículas de elastômero. Assim, é retardado o surgimento de trincas, tornando o polímero mais tenaz, com menor módulo de elasticidade. (58–60, 63)

A obtenção de um polímero sem impurezas, por um processamento ultra limpo, também poderia retardar a formação de trincas, porém comercialmente este tipo de processamento ainda é impraticável. (58–60, 63)

Outra possibilidade, para reduzir a fragilidade destes polímeros, é o uso de plastificantes, que reduzem a tensão interfacial entre as impurezas e as microfibrilas, além de melhorar a adesão das impurezas ao polímero. Assim, reduz a taxa de formação e propagação das trincas e gera microfibrilas mais finas e uniformemente divididas, aumentando a tenacidade do polímero, como será discutido a seguir. (58–60, 63)

5.2. Tenacificação por Plastificante

Plastificantes são aditivos adicionados aos polímeros para melhorar a flexibilidade e a processabilidade, aumentar a capacidade de deformação e reduzir o módulo de elasticidade, além disso, podem reduzir a viscosidade e a T_g . Estas mudanças podem ser explicadas pelas teorias da lubricidade, do gel e do volume livre, mostradas na Figura 18. (53, 64, 65)

Figura 18 - Esquema dos mecanismos de tenacificação por plastificante

Fonte: (65).

Segundo a “Teoria da Lubricidade”, o plastificante atua como um lubrificante entre as macromoléculas do polímero, reduzindo o atrito entre as cadeias e a resistência interna ao escorregamento, o que confere maior mobilidade e melhor processabilidade ao polímero.(64, 66–68)

A “Teoria do Gel” é uma continuação da teoria da lubricidade, porém aqui o polímero é considerado como uma estrutura tridimensional em forma de colmeia, onde ocorrem interações fraca, forças de van der Waals, entre as moléculas. Então, ao adicionar plastificante, ele atuará nestes pontos de ligações entre as cadeias, seus grupos polares reagem com os grupos polares do polímero, enquanto seus grupos apolares atuam como espaçadores entre as cadeias evitando que elas voltem a se ligar. Neste momento é formado um gel, que confere mobilidade as macromoléculas, alterando as propriedades do polímero.(64, 69, 70)

A “Teoria do Volume Livre” explica como ocorre a redução na T_g quando plastificantes são adicionados em polímeros amorfos. O volume livre é o espaço não ocupado pelas cadeias poliméricas, que aumenta com o aumento da temperatura e fornece mobilidade ao polímero. Aquecendo o polímero a partir do zero absoluto (0 Kelvin), ocorre um aumento brusco no volume livre quando a T_g é atingida, aumentando a flexibilidade e tenacidade. Em polímeros frágeis, como o PS, a T_g está acima da temperatura ambiente. Então, ao adicionar um plastificante ao polímero é desejável que a T_g seja reduzida, para obtenção de um polímero mais flexível a temperatura ambiente. Segundo esta teoria, os plastificantes aumentam o volume livre do material, mantendo-o à medida que o polímero é resfriado a partir do fundido, ou de

temperaturas de processamento, ou seja, as moléculas de plastificantes que não atuaram segundo as teorias da lubrificação e do gel, preenchem o volume livre do polímero e impedem a formação da rede rígida durante o resfriamento dos polímeros, aumentando sua tenacidade.(64, 71, 72)

Porém, para que os mecanismos descritos acima atuem no polímero plastificando-o, é necessário que o plastificante seja compatível com o polímero. Segundo testes empíricos realizados por Moorshead (1962), a energia de coesão que une as moléculas do polímero deve ser na mesma ordem de grandeza da coesão do plastificante. Quando a força de coesão do polímero é maior, o plastificante não consegue penetrar entre as moléculas e apresentará morfologia em gotículas na matriz polimérica, não atingindo tão significativamente o efeito plastificante esperado.(73)

Além disso, a polaridade do plastificante e do polímero, também devem ser compatíveis, para que os grupos similares possam interagir. A compatibilidade entre o plastificante e o polímero pode ser estimada pelo parâmetro de solubilidade, quanto mais próximos os valores do solvente e do soluto mais fácil será a dissolução, portanto mais provável de ocorrer a tenacificação por adição de plastificante. Caso o plastificante não seja compatível com o polímero, ou se a mistura não for realizada corretamente, pode ocorrer exsudação do plastificante.(53, 64, 65)

5.2.1. Glicerol

Um dos plastificantes utilizados para o PS é o glicerol. Estudos anteriores mostraram que o glicerol, além de atuar como plastificante reduzindo a T_g , também atua inibindo o crescimento da trinca durante a deformação plástica. Pois, a alta condutividade térmica do glicerol arrefece a trinca, reduzindo a energia interna disponível para que ocorra a deformação plástica. Este fenômeno é amplificado por forças capilares que atuam na interface da trinca com o polímero, fazendo com que o glicerol penetre e se distribua nessa região, aumentando a flexibilidade do polímero. O aumento de flexibilidade age como uma barreira para a trinca, dificultando seu crescimento e propagação. Consequentemente, ocorre o aumento da tenacidade do PS, pois para que ocorra a deformação plástica e ruptura do polímero, será necessário o emprego de uma energia maior.(59, 61, 74, 75)

Segundo os autores Sjoerdsma (1986) e Anderson (2005), o glicerol deverá apresentar dispersão homogênea na matriz polimérica, para que a plastificação seja uniforme em todo o polímero e, assim, retardar o crescimento da trinca de forma eficiente.(59, 61)

O glicerol, é um líquido viscoso, transparente, inodoro e com gosto adocicado. Pode ser produzido a partir do petróleo ou fontes naturais, como fermentação microbiana do álcool alílico, também é encontrado como subproduto do processo de produção de sabão, de ácidos graxos e, principalmente, do biodiesel. O resíduo da produção de biodiesel é a glicerina, composta com 80% de glicerol e impurezas como álcool, ácidos graxos, sais e água. Para obtenção do glicerol, com alto índice de pureza, a glicerina deve ser destilada, assim o glicerol pode ser aplicado em diversos segmentos, como tintas, cosméticos, indústrias farmacêutica e alimentícia, bem como na área automotiva e têxtil.(76–80) Apesar de todas essas aplicações, a quantidade de glicerina produzida, durante a produção do biodiesel, é muito maior que a quantidade utilizada nas indústrias, havendo alta disponibilidade de glicerol no mercado.(81)

Para purificar a glicerina bruta, é realizada uma etapa de destilação sob vácuo, ou, alternativamente, é utilizado o processo de eletrodialise, seguido por filtragem em filtros com abertura nanométrica, obtendo-se um líquido transparente com baixo teor de sais. Porém, este segundo processo produz um glicerol com baixa pureza, que poderá ser submetido a troca iônica para obter um índice de pureza acima de 99,5%, obtendo-se a estrutura da molécula polar, conforme mostrado na Figura 19. (80, 81)

Figura 19 - Estrutura do glicerol

Fonte: (80).

Outras propriedades podem ser otimizadas pela adição de partículas micrométricas ou nanométricas na matriz dos polímeros, obtendo-se compósitos e nanocompósitos poliméricos, respectivamente.

6. COMPÓSITOS/NANOCOMPÓSITOS DE PS

Para a obtenção de um compósito polimérico, é necessário ao menos uma fase contínua (matriz polimérica) e uma fase dispersa (reforço ou enchimento, cargas, fibras ou partículas). É desejável que ocorra sinergismos entre as propriedades destas fases, combinando as melhores propriedades de cada uma delas. Para isto é necessário que a fase dispersa esteja uniformemente distribuída na matriz, caso contrário, aglomerados de partículas atuam como concentradores de tensão durante a aplicação de uma força externa e a ruptura do polímero ocorre antecipadamente.(82, 83)

Utilizando partículas de tamanho nanométrico, é possível a obtenção de um nanocompósito. Porém, o processamento deve garantir uma dispersão fina e homogênea das nanopartículas. Neste caso, uma pequena quantidade da fase dispersa, melhora significativamente as propriedades do material, de forma semelhante ou superior aos tradicionais compósitos.(84) Entretanto, as nanopartículas apresentam tendência a aglomerar, devido à alta energia de superfície e a alta área superficial. Uma solução para esse problema é a modificação das nanopartículas, como o caso das argilas, e a otimização do processamento, de forma a evitar aglomerados na morfologia.(85–88) Neste trabalho serão discutidos os efeitos causados no PS devido a interação com as partículas de gesso, argila e dióxido de titânio como fase dispersa.

6.1. Gesso

Visando a aplicação do EPS reciclado na construção civil, muitos estudos estão sendo realizados para o preparo e caracterização de compósitos envolvendo EPS pós consumo e resíduos de gesso provenientes da construção civil. Esses estudos são impulsionados pela quantidade de resíduos provenientes da mineração do gesso e também, dos resíduos da fabricação de artefatos de gesso, como esquadrias.

O maior produtor de gesso da América do Sul é o Brasil, o qual produziu 3300 toneladas no ano de 2016. Dados de 2013, mostram que o estado de Pernambuco é responsável por produzir 84,3% de todo o gesso produzido no Brasil, a região é nomeada de polo gesseiro do Araripe. A produção de gesso também é encontrada nos estados Maranhão (10,4%), Ceará (2,6%), Tocantins (1,1%), Amazonas (0,8%),

Pará (0,5%) e Rio Grande do Norte (0,3%). O maior produtor mundial de gesso é a China, produzindo 130 mil toneladas por ano, de um total de 265 mil toneladas produzidas mundialmente.(89–92)

Porém, a produção de gesso provoca muitos impactos ambientais, como contaminação da água subterrânea, desertificação da região, devido ao desmatamento para produção de energia necessário no processo de calcinação, poluição ao meio ambiente, devido ao descarte de minérios, e a suspensão de material particulado na atmosfera. Estas condições modificam o ecossistema, reduzem a vegetação da caatinga, diminuindo a biodiversidade e podendo causar desertificação da região. Além disso, ocorre a contaminação do lençol freático pela presença de sulfatos nos mananciais, que aumentam a acidez da água, o que contribui para proliferação de microorganismos prejudiciais à saúde humana.(6, 93–96)

Outro grande problema, para o Brasil, um país com dimensões continentais, é a logística. O gesso, produzido nas regiões norte e nordeste, é muitas vezes transportado para a região sul, a cerca de 3 mil quilômetros, aumentando o custo devido ao transporte e, novamente, gerando poluentes devido à queima de combustíveis utilizados em caminhões, o principal meio de transporte industrial no Brasil.(6)

O principal consumidor, desta produção em grande escala de gesso, é a construção civil, que busca a sustentabilidade em seus processos, para isto é preciso reduzir o uso de recursos naturais, de recursos energéticos e, também, reduzir a geração de resíduos, além de aumentar a reutilização e a reciclagem. Portanto, esta área é um eminente consumidor de produtos reciclados e também, o principal gerador de resíduos de gesso pós consumo.(6, 92, 97) A composição dos resíduos da construção civil no Brasil varia de acordo com a região, mas, em geral, há presença de 1 a 2% de gesso.(98)

O gesso é muito utilizado como revestimento de paredes e tetos, na fabricação de placas para forro, na fabricação de cimentos, como retardante do tempo de pega, e na fabricação de folhas de gesso cartonado (*“Drywall”*). Na área médica é utilizado em cirurgias e traumatologia. Na agricultura o gesso é usado para melhorar as condições do solo e reduzir a perda de nutrientes como o fósforo. Também é usado na indústria

cerâmica, metalúrgica e na indústria de plásticos para a confecção de moldes. (6, 92, 97, 99, 100)

Para que o gesso possa ser moldado com eficiência, as impurezas devem ser controladas, pois elas afetam negativamente as propriedades mecânicas, a viscosidade, o tempo de pega e a estabilidade do gesso. Essas impurezas podem ser silicatos, calcário, dolomito, argilo-minerais, halita, silvita, sais e montmorillonita. Em Pernambuco, as minas de gipsita, minério do qual provem o gesso, possuem um minério com impurezas inferiores a 0,5%, porém este valor é aceitável até 15%, se a presença de anidrita (sulfato de cálcio, CaSO_4) estiver entre 4 e 7%. (6, 89, 92, 101–103)

O processo de calcinação é utilizado durante a produção do gesso comercial, onde o minério gipsita, depois da britagem e trituração, é aquecido em fornos, sob pressão atmosférica, entre 140 e 180 °C, eliminando parte da água de cristalização, mudando a estrutura de sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), obtendo-se assim o gesso Paris ou gesso tipo β , utilizado na construção civil. Também é possível a obtenção de um gesso hemi-hidratado tipo α , utilizado na área hospitalar, quando a calcinação ocorrer sob pressão de vapor de água. O processo de calcinação está descrito na equação 1. (102–107)

Durante a aplicação na construção civil, o gesso hemi-hidratado é novamente hidratado com água, para apresentar maleabilidade e pega suficientes para que ele possa ser moldado, adquirindo novamente a estrutura di-hidratada, seu endurecimento ocorre entre 15 e 20 minutos com uma dilatação linear de 0,3%. O processo reversível de hidratação e desidratação do gesso é responsável por possibilitar a sua reciclagem pós-consumo. (100, 103, 108, 109)

Os problemas ambientais e logísticos incentivam a reciclagem do gesso no Brasil, principalmente após a mudança na resolução 307 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), que desde 2011 classifica o gesso como um produto reciclável. Assim, as indústrias geradoras desse tipo de resíduo são responsáveis por destiná-lo adequadamente, aumentando a quantidade de gesso reciclado no país desde então. Dentre as possíveis destinações do gesso pós consumo, pode ser destacada a

reutilização na indústria agrícola para a reparação do solo e também a reciclagem por calcinação para que o resíduo possa ser reutilizado novamente na indústria civil.(6, 89, 110)

Pinheiro (2011) reciclou o gesso pós-consumo em diversas temperaturas e concluiu que o tratamento a 150°C, por 1 hora, apresentou tempo de pega, resistência à compressão axial e consumo de energia similares ao do gesso comercial virgem, porém a fluidez do gesso reciclado foi menor.(6)

Bardella e Camarini (2006 e 2011), estudaram as propriedades do gesso reciclado proveniente dos resíduos de pasta de revestimento de obras, eles concluíram que a temperatura de reciclagem influencia no tempo de pega do material reciclado. Sendo que o tempo de início de pega foi mais curto para o gesso reciclado à temperatura de 160 °C. As propriedades mecânicas foram estudadas e os autores concluíram que o gesso reciclado pode alcançar os mesmos níveis do gesso comercial virgem. Os valores das propriedades ficaram mais próximos quando o gesso foi reciclado a 200 °C, possivelmente devido à redução da permeabilidade, porém o tempo de pega tornou-se maior quanto maior a temperatura utilizada para reciclagem.(111, 112)

Estudos recentes (2017 e 2018), apresentaram métodos de reciclagem de folhas de gesso cartonado ("*Drywall*"), separando o gesso das folhas de papel presentes no material. Erbs et al. (2018) misturaram gesso virgem e gesso reciclado de *Drywall* e atingiram uma resistência à ruptura acima dos valores encontrados para o gesso virgem puro. Eles atribuem, esse ganho de propriedade mecânica, ao melhor entrelaçamento de cristais e à redução de vazios, pois os cristais de gesso virgem são alongados, enquanto que os de gesso reciclado são mais curtos, obtendo-se uma melhor homogeneização.(100, 109)

Madariaga e Macia (2008) estudaram as propriedades de compósitos de gesso com EPS moído, com o objetivo de reduzir o peso de revestimento de acabamento, fabricados originalmente com gesso puro, e melhorar as propriedades de isolamento nas placas de EPS utilizadas para o isolamento térmico na construção civil. Analisando as placas para revestimento, obtidas com quantidades variadas de EPS e água, os autores verificaram que houve uma redução de densidade de até 44,5%, os

valores dos ensaios e a composição de cada amostra estão apresentados na Tabela 4.(113)

	Fórmulas Placas para Revestimento (% em massa)	Massa Específica (kg/m²)	Força de Flexão (N)
0	Gesso Tradicional	10	210,0
1	Gesso + Água 120% + EPS 2%	Redução de -38,0%	152,4
2	Gesso + Água 120% + EPS 3%	Redução de -44,3%	175,4
3	Gesso E + Água 120% + EPS 3%	Redução de -44,5%	189,4
4	Gesso + Água 80% + EPS 1,6%	Redução de -23,0%	234,0

Tabela 4 - Placas para revestimentos na construção civil

Fonte: Adaptado de (113).

Analizando as placas produzidas para isolamento térmico, a condutividade térmica do compósito C, composição apresentada na Tabela 5, foi de 0,065 W/mK enquanto que a condutividade do EPS é de 0,033 W/mK e do gesso é em torno de 0,40 W/mK, porém houve aumento na resistência a flexão e a compressão.(113)

	Composição das Placas para Isolamento Térmico (% em massa)	Resistência à Flexão (kPa)	Resistência à Compressão (kPa)
EPS	15kg/m ³	124,6	63,9
A	Gesso + Água500% + EPS Grosso 35,1%	31,4	-
B	Gesso + Água300% + EPS Grosso 14,4%	180,2	48,2
C	Gesso + Água200% + EPS Grosso 8,1%	319,9	79,8
D	Gesso + Água120% + EPS Fino 6,4%	154,4	86,5

Tabela 5 - Placas para isolamento térmico na construção civil

Fonte: Adaptado de (113).

Também pode-se citar o trabalho realizado pelo autor Machado (2016), ele obteve um nanocompósito de PS reciclado, obtido por solução e evaporação do acetado de etila, reforçado com argila bentonita sódica e gesso. Os corpos de prova foram injetados e alguns ensaios foram realizados. Os resultados mais expressivos ocorreram nos ensaios de resistência ao impacto, que mostraram um aumento de 293%, quando comparado ao nanocompósito composto por 3% de argila, juntamente com 3% de gesso, com o PS de uso comum, um aumentou de 14,9 J/m para 43,7 J/m, conforme apresentado na Tabela 6.(114)

	Resistência à Flexão (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
GPPS	136,3	28,6	2,1	14,9
HIPS	78,4	24,7	93,2	129,1
3% Argila/3% Gesso	99,9	25,7	38,4	43,7
5% Argila/5% Gesso	91,9	27,3	16,8	18,3
7% Argila/7% Gesso	100,4	28,2	36,3	34,5

Tabela 6 - Ensaio mecânicos em compósito de PS Reciclado, Gesso e Argila

Fonte: Adaptado de (114).

Estes trabalhos mostraram que é possível reciclar o PS e o EPS, e também é possível reutilizar o EPS para produção de compósito com gesso e assim, obter propriedades mecânicas comparáveis as propriedades das matrizes virgens e, algumas vezes, até superior.

Porém, para aplicações na construção civil, principalmente para utilização como revestimento interno, é necessário que a propagação de chamas do compósito esteja dentro dos limites previstos em normas. Na literatura atual, não foi possível encontrar dados relevantes sobre a influência de partículas de gesso na propagação de chamas no PS. Entretanto, sabe-se que a adição de argila e dióxido de titânio podem conferir este efeito a matriz polimérica, além de melhorar outras propriedades como resistência à tração e estabilidade térmica.(88, 115–121)

6.2. Argila

As argilas ou argilominerais são rochas sedimentares que podem ter em sua composição silício (S), alumínio (Al), oxigênio (O), água, ferro (Fe), metais alcalinos, como o sódio (Na), e alcalino-terrosos, como magnésio (Mg) e cálcio (Ca). Elas podem ser classificadas de acordo com a composição química e/ou de acordo com a estrutura cristalina, como apresentado na Tabela 7. As estruturas mais simples possuem organização 1:1, em que uma folha tetraédrica de sílica está ligada, pelo compartilhamento de oxigênio, a uma folha octaédrica de alumínio. Porém, as argilas mais utilizadas para preparação de nanocompósitos poliméricos possuem uma estrutura 2:1, como a montmorillonita (MMT), na qual uma camada, com aproximadamente 1 nm de espessura, é formada por uma folha octaédrica (O-Al(Mg)-O) posicionada entre duas folhas tetraédricas (O-Si-O), conforme mostrado na Figura 20.(88, 122)

Família	Grupo	Argilominerais
1:1	Caulinitas	Caulinita e Halóisita
1:1	Serpentinas	Amianto, Crisotila e Antigorita
2:1	Esmeectitas	Montmorilonita, Saponita e Hectorita
2:1	Talco-Pirofilita	Talco e Pirofilita
2:1	Micas	Ilita, Mica Moscovita, Sericita e Lepidolita
2:1	Vermeiculitas	Macro-vermiculitas
2:1	Cloritas	Clorita

Tabela 7 - Classificação das argilas

Fonte: Adaptado de (122).

Figura 20 - Estrutura 2:1 da argila montmorilonita

Fonte: (87).

Na Figura 20 são mostrados os cátions trocáveis posicionados entre as camadas da MMT. Estes cátions podem ser Na^+ , Ca^{2+} e Li^+ dependendo do tipo de argila MMT. Se o cátion presente é o Na^+ a argila é chamada de bentonitas sódicas e possui uma característica importante, ela inchará quando em contato com a água, resultando em um aumento da distância entre as camadas da argila MMT, ou seja, aumentando o espaçamento basal entre as camadas. Já as argilas MMT que possuem os íons trocável Ca^+ ou Mg não incham em água e são classificadas como de bentonitas cálcicas.(85–87, 115, 123)

O aumento da distância entre as camadas da MMT melhora a dispersão das partículas na matriz polimérica, pois devido a alta energia superficial intrínseca da alta razão de

aspecto (relação comprimento/espessura acima de 1000), as MMT têm tendência a aglomerar (segregar). Estudos anteriores mostram que ao adicionar MMT, corretamente dispersa, em uma matriz polimérica ocorre a melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e químicas, além da redução de peso e custo do material final.(85–87, 115, 123)

Entretanto, muitas argilas MMT brasileiras não possuem o cátion Na^+ em sua estrutura, sendo necessário fazer a organofilização da argila, o que reduz a energia superficial, transformando a argila originalmente hidrofílica, em organofílica, tornando-a mais compatível com os polímeros e, ainda, aumentando o espaçamento basal entre as camadas 2:1, todas essas características facilitam a intercalação das cadeias poliméricas com as camadas de argila. O processo de organofilização será discutido a seguir.(85–88, 120)

6.2.1. Organofilização da Argila Montmorilonita

Para transformar uma argila MMT hidrofílica em MMT organofílica, primeiramente deve-se fazer a troca catiônica, substituindo os cátions presentes na estrutura por íons Na^+ e, em seguida, fazer a modificação de superfície com um surfactante catiônico orgânico, que poderá ser um sal quaternário de amônio. Em uma argila MMT organofilizada, o surfactante reage com a argila possibilitando a adsorção de compostos orgânicos, como os polímeros. A capacidade de troca catiônica das argilas pode ser medida em miliequivalentes (meq) e a MMT apresenta valores elevados, entre 80 a 150 meq a cada 100 g de argila.(87, 115)

A troca catiônica possibilita o inchamento da argila MMT em água de até 20 vezes o volume inicial, facilitando a entrada do surfactante entre as camadas da argila. Quando o surfactante consegue se ligar à superfície da argila, ocorre o aumento do espaçamento entre as camadas, ou espaçamento basal, facilitando a exfoliação da argila em polímeros, pois as macromoléculas terão espaço suficiente para se acomodarem entre as camadas da argila. A organofilização é mostrada na Figura 21.(87, 115)

Figura 21 - Obtenção de argilas organofílicas. (a) estrutura de argila policatiónica; (b) Estrutura de argila monocatiónica; (c) argila organofílica

Fonte: (124).

O aumento do espaçamento basal pode ser confirmado pelo ensaio de difração de raios X (DRX), que detecta mudanças no ângulo de difração da argila original em comparação com a argila organofílica, devido ao aumento do espaçamento basal do plano d_{001} . De acordo com a lei de Bragg pode ser calculada a distância entre as camadas de argila, antes e após a organofilização, conforme a equação 2.(123–125)

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

Em que:

n representa a ordem de reflexão,

λ é o comprimento de onda,

d_{hkl} é a distância entre dois planos adjacentes (001 para as MMT),

θ é o ângulo de difração.

6.2.2. Exfoliação da Montmorilonita em Nanocompósitos Poliméricos

O processamento de nanocompósitos de argilas organofilizada com polímero deve garantir uma morfologia fina e homogeneia das nanopartículas para que o garantir o desempenho desejado nas propriedades do nanocompósito. Na Figura 22, são mostradas as possíveis morfologias de nanocompósitos processado com polímero e argila.

Figura 22 - Morfologia de compósitos de acordo com a interação das camadas de argila com as cadeias poliméricas.

Fonte: Adaptado de (126).

De acordo com a Figura 22 (a) as fases de polímero e argila estão separadas, assim as propriedades do material serão as tradicionais de microcompósitos. O polímero também pode estar intercalado com as partículas de argila, como mostrado na Figura 22 (b), em que a argila ainda mantém uma certa ordem dentro da matriz polimérica. Mas quando a argila está esfoliada no polímero (Figura 22 (c)), é que o material apresentará as melhores propriedades devido a melhor interação entre a argila e as cadeias poliméricas.(85, 88, 115, 126)

Após o processamento do nanocompósito, a esfoliação da argila na matriz polimérica pode ser comprovada, entre outras análises, pela análise dos espectros de DRX, onde o compósito com morfologia esfoliada não apresentará o pico característico da argila, conforme mostrado na Figura 23.(126)

Figura 23 - Curvas de DRX de a) microcompósito com fase separada; b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado.

Fonte: Adaptado de (126).

O pico original da argila, mostrado na Figura 23, aparece no espectro em 2θ igual a 2,2 nm, quando o compósito apresenta fases separadas de argila e polímero não há alterações no posicionamento do pico. Quando a argila está intercalada com o polímero ocorre um deslocamento do pico de 2,2 para 3 nm, mostrando que houve um aumento no espaçamento basal da argila. Mas quando a argila está esfoliada na matriz polimérica não é possível identificar a organização cristalina da argila.(126)

Quando um nanocompósito de PS e argila MMT é obtido de forma esfoliada, algumas propriedades são significativamente aumentadas, como a resistência mecânica, degradação térmica e propagação de chamas, que serão discutidas a seguir.(88, 115–121)

6.2.3. Influência da Argila na Estabilidade Térmica do PS

A degradação térmica de um nanocompósito pode ocorrer durante o processamento, aplicação ou em caso de incêndio, onde o material será submetido à temperaturas capazes de quebrar ligações químicas e reduzir o tamanho da cadeia polimérica. A adição de argila MMT pode retardar o início da degradação térmica, se houver uma alta interação das cadeias poliméricas com a argila, que pode ser garantido pela organofilização da argila MMT.(117)

Bourbigot e colaboradores (2004) realizaram o estudo da degradação térmica de nanocompósito de PS com 3% em massa de argila MMT, através da análise termogravimétrica (TG) foi constatado uma perda de 1,5% em massa antes dos 200°C, que foi atribuída à degradação do surfactante utilizado para organofilização da argila. A temperatura de início da degradação (T_d) do PS puro ocorreu em 320°C, enquanto que no nanocompósito houve um aumento de 50°C, chegando a 370°C.(127)

A degradação térmica do PS ocorre devido ao mecanismo de cisão térmica da cadeia polimérica. Na primeira etapa da degradação, em temperaturas baixas, ocorre a pirólise do PS e há produção de monômeros de estireno, oligômeros de estireno voláteis e hidroperóxidos. Na segunda etapa, ocorre a desidrogenação oxidativa dos hidroperóxidos e são formadas ligações duplas entre carbonos, produzindo estruturas carbonizadas aromatizadas que são termicamente estáveis e degradam à temperaturas muito altas. Essas reações produzem fragmentos voláteis com a massa molar variado de acordo com o ion gerado, identificados como “Mx” na Figura 24, a qual apresenta o possível processo de degradação térmica do PS.(115, 117, 127, 128)

Figura 24 - Reações devido a degradação térmica do PS

Fonte: (128).

A presença de argila MMT, reduz a energia da reação de despolimerização do PS e aumenta a energia de decomposição dos hidroperóxidos, ou seja, nos

nanocompósitos com MMT, a reação de degradação acontece predominantemente durante a segunda etapa, aumentando assim o resíduo carbonáceo após a degradação do nanocompósito e retardando a taxa de degradação do material. Então, a argila gera produtos carbonáceos mesmo em polímeros que não apresentam tendência a formação destes resíduos, como o PS. Além disso, esses subprodutos carbonáceos são menos combustíveis e o material tende a queimar com menor liberação de calor. Também ocorrem mudanças na coloração durante a degradação do nanocompósito de PS/MMT, conforme o teor de argila aumenta mais escuro se torna o resíduo da degradação, sendo outro indício de que a argila aumenta a carbonização do material.(115, 117, 127)

6.2.4. Influência da Argila nas Propriedades Mecânicas do PS

A adição de argila em polímeros também melhora a resistência mecânica do nanocompósito, devido a interação das camadas da argila com as cadeias poliméricas, aumentando a resistência à tração e à elongação, pois esta interação restringe a mobilidade da cadeia polimérica formando ligações de Van der Waals entre a superfície organofilizada da argila e a matriz polimérica. Este comportamento pode ser observado, desde que não haja aglomerados de argila. Conforme a quantidade de argila adicionada na matriz polimérica é aumentada, as propriedades podem ser também aumentadas, até uma quantidade crítica de argila, que a partir deste valor formará aglomerados no nanocompósito, os quais reduziram as propriedades mecânicas, devido a concentração de tensão introduzida por conta da região de aglomerados de argila.(129–133)

Os autores Rapacz-Kmita, et al. (2017), analisaram a influência da quantidade de argila MMT nas propriedades do poli(ácido láctico) (PLA). Foram adicionados 0, 3, 5 e 10% em massa de MMT. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que a resistência à tração pode ser aumentada em, aproximadamente, 20% quando são adicionados 3% de MMT. Acima dessa quantidade a resistência à tração é reduzida. Confirmando que o aumento na quantidade de argila aumenta a dureza e a rigidez da matriz polimérica. No entanto, ao exceder a porcentagem máxima de partículas que podem ser incorporadas na matriz polimérica, ocorrerão aglomerações as quais resultam em pontos de concentração de tensão, tornando o material mais frágil com menor resistência à tração.(133)

Outro trabalho mostra que alguns parâmetros podem afetar o comportamento mecânico do nanocompósito com argila MMT. Liu, et al. (134) analisaram nanocompósitos de PS/MMT, os resultados mostraram que o tipo de surfactante utilizado durante a organofilização da MMT pode afetar as propriedades no nanocompósito obtido. Os autores utilizaram surfactantes com quantidades diferentes de carbono em sua estrutura (4, 10 e 18 carbonos) para modificação da MMT e obtiveram nanocompósitos utilizando uma blenda de PS/PP com 1,5% em massa de MMT. Os ensaios mecânicos de tração mostraram que a maior quantidade de carbono é capaz de aumentar a resistência à tração em aproximadamente 30% enquanto a elongação aumentou em 700%.(134)

O comportamento mecânico de nanocompósito de PS/MMT também foi estudado por Huang, et al. (135) onde a adição de 5% de argila para obtenção de filmes bi-orientados aumentou 33% o módulo de elasticidade com uma redução de apenas 8% na elongação. Isso ocorreu, porque a adição de argila tende a aumentar a resistência à tração, porém torna o material mais frágil. Além disso, a orientação e esfoliação da MMT, induzida pelo estiramento biaxial do filme, melhoraram a resistência à tração em 11%, devido ao aumento da área de interface entre a MMT e o PS.(135)

6.3. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) está sendo muito utilizado em vários setores como em produtos alimentícios, médicos e biológicos. Quando adicionado em matriz polimérica pode conferir propriedades ao material como redução da atividade antimicrobiana e aumento da resistência mecânica, bem como redução na propagação de chamas e aumento na estabilidade térmica. Além disso é um material atóxico, não poluente, possui alto poder de oxidação, é quimicamente inerte e possui alta estabilidade à luz UV. As estruturas cristalinas mais comuns do TiO_2 são anatase, rutilo e brookita, sendo somente anatase e rutilo que possuem aplicações e interesse comercial, industrial e científico. As estruturas e o formato da partícula são formados de acordo com a técnica de obtenção do TiO_2 .(136–141)

6.3.1. Influência do TiO_2 na Estabilidade Térmica do PS

Estudos diversos mostraram que a estabilidade térmica do PS pode ser melhorada pela adição de partículas de TiO_2 . Pashaei e colaboradores (2017), analisaram a estabilidade térmica de nanocompósitos contendo 0,5 e 1% de TiO_2 em matriz de PS.

As curvas obtidas pelas análises de TG mostraram que as T_d foram de 440, 455 e 460°C para o PS puro, com 0,5 e com 1% de TiO_2 , respectivamente.(142)

Outro estudo variou a concentração de TiO_2 entre 3 e 15% em matriz de PS, no qual as análises TG mostraram que não houve variação significativa entre as amostras contendo TiO_2 , entretanto houve um aumento significativo comparando o PS puro, com $T_d=217^\circ C$, e as amostras de nanocompósito com $T_d=255^\circ C$.(143)

Segundo a literatura, a presença de TiO_2 aumenta a estabilidade térmica do nanocompósito devido a dois fenômenos. Primeiramente, este fenômeno pode ser atribuído ao sinergismo das propriedades das partículas, que possuem maior estabilidade térmica, e da matriz polimérica.(142) O aumento da estabilidade térmica também pode ser atribuído a interação entre as partículas de TiO_2 e as moléculas do polímero. Essa interação dificulta o movimento das cadeias poliméricas, aumentando a rigidez e a energia necessária para a movimentação e para a quebra das cadeias de PS, melhorando as propriedades térmicas dos nanocompósitos e retardando a sua degradação.(144) Estes mecanismos também explicam o aumento na resistência mecânica do PS ao ser adicionado partículas de TiO_2 e também o aumento da T_d .(142–144)

6.3.2. Influência do TiO_2 nas Propriedades Mecânicas do PS

A adição de TiO_2 em matriz polimérica de PS aumenta o módulo de elasticidade do nanocompósito conforme o teor de partículas é aumentado. Rehim, et al. (2015), estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PS/ TiO_2 com até 12% de partículas e constataram que o módulo de elasticidade, assim como a elongação aumentaram bruscamente para teores de 3%, e continuaram aumentando mais suavemente até 12%.(143) Porém, para alcançar esses resultados é necessário que as partículas não formem aglomerados na matriz polimérica. Outros trabalhos mostraram que acima de 0,75% o TiO_2 provoca uma redução significativa da resistência mecânica e do alongamento devido a dispersão ruim das partículas, que tendem a se aglomerar quando maiores porcentagens são utilizadas.(145, 146) Entretanto, com quantidades tão baixas de partícula não é possível notar uma melhora significativa na estabilidade térmica, tampouco na redução de propagação de chamas.(128, 146–148)

6.4. Propagação de Chamas no EPS e em seus Compósitos

Como, praticamente todos os materiais orgânicos, o poliestireno expandido é combustível. No entanto, o seu comportamento de queima depende das condições em que é utilizado, bem como da presença de aditivo retardante de chama. Para algumas aplicações, como por exemplo na construção civil, é obrigatório que o EPS não propague as chamas em caso de incêndio.(149, 150) Para que essa propriedade seja alcançada, é necessário a adição de aditivos durante a fabricação do EPS e posteriormente o material seja caracterizado. A norma brasileira ABNT NBR 11948 descreve o método de ensaio para determinação de flamabilidade do EPS.(151, 152)

Os retardantes de chama atuam durante o processo de combustão dos polímeros, em que primeiramente ocorre o aquecimento do material. Ao atingir temperatura suficiente, inicia-se a pirólise ou processo de degradação ativado pela temperatura ocasionando quebra de cadeia polimérica. Se houver uma fonte externa de calor ou as temperaturas dos gases forem suficientemente altas ocorre a ignição do polímero. Então, as chamas entram no regime de propagação, consumindo todo o material combustível até serem extintas. Durante a propagação de chamas, partes do polímero que ainda não passaram pelo processo de pirólise e ignição serão aquecidas e realimentarão a combustão. A reação química de pirólise é bastante exotérmica e também aquece o material e realimenta o processo de ignição. A extinção das chamas ocorre quando o calor liberado pela combustão não é mais suficiente para queimar o polímero.(153, 154) Na Figura 25 é mostrado o processo de combustão de um polímero em função da temperatura e do tempo.

Figura 25 - Estágios do processo de combustão de um polímero em função de tempo e temperatura

Fonte: Adaptado de (153).

Para reduzir a flamabilidade dos polímeros podem ser utilizados agentes retardantes de chama reativos os quais reagem quimicamente com a cadeia polimérica, agentes retardantes de chama aditivos que atuam durante a combustão dos polímeros, revestimentos antichama que protegem o substrato do calor e da chama em caso de incêndio, e também podem ser combinados vários desses métodos.(153)

Os materiais para construção civil podem ser classificados de acordo com a propagação de chamas, conforme teste descrito pela norma ASTM E84 - *standard test method for surface burning characteristics of building materials*. Os materiais Classe I apresentam índice de propagação de chamas entre 0 e 25, na classe II este valor pode variar entre 26 e 75 e na classe III os índices de propagação de chamas podem chegar a 200.(155) Para que o EPS possa ser utilizado internamente em residências, comércios e indústrias, é preciso que ele atenda os requisitos de classe II quanto a propagação de chamas, para isso são adicionados agentes retardantes de chama aditivos como o hexabromociclododecano (HBCD).(121, 149–155) O EPS usado neste trabalho, segundo o fabricante, é classificado como classe II, apresenta chama auto extingüível e é adicionado retardador de chama HBCD em sua composição.

6.4.1. Retardante de Chama Hexabromociclododecano (HBCD)

O HBCD é um retardante de chama halogenado do tipo aditivo, ou seja, não está quimicamente ligado a cadeia polimérica. Sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 26. É usado, principalmente, em espumas e resinas de poliestireno, e também na indústria de móveis estofados, interiores de veículos, embalagens e equipamentos

elétricos. No poliestireno expandido, extrudado e no HIPS, é utilizada uma porcentagem entre 0,3 a 0,7% de HBCD para que este material possa ser utilizado na construção civil atendendo normas brasileiras e internacionais.(153, 154, 156, 157)

Figura 26 - Estrutura do HBCD

Fonte: Adaptado de (156).

As substâncias halogenadas possuem fórmula geral RX , em que R é um radical orgânico e X é um halogênio, que pode ser fluor (F), cloro (Cl), bromo (Br) e iodo (I). Em retardante de chama são usados o Cl ou Br, que são eficientes no combate às chamas, pois durante a decomposição do retardante em R e X , geram o ácido halogenídrico devido à combinação do radical halogenado X com as ligações C-H do polímero, este ácido reage com os radicais de alta energia formados durante a combustão (OH e H) que estariam livres para continuar a queima do polímero, mas agora estão quimicamente ligados ao ácido e não alimentarão o processo de combustão, retardando a propagação de chamas. Então, o ácido é regenerado por reação do radical halogenídrico com uma nova ligação C-H do polímero. Os radicais OH e O, de alta energia, são substituídos pelos radicais halogenídricos X , de baixa energia. Sendo assim, o ácido halogenídrico é o responsável pelo efeito de retardar a propagação de chamas no material polimérico. Essas reações estão esquematizadas na Figura 27.(153)

Figura 27 - Reações do agente halogenado para combate a propagação de chamas

Fonte: Adaptado de (153).

Porém, os retardantes de chama halogenados apresentam elevada toxicidade, podendo causar câncer, afetar o funcionamento do sistema hormonal e hepático, causar impactos sobre a fertilidade em mamíferos e desregulação hormonal da tireoide, além de ser cumulativo no meio ambiente por ser transportado pelo ar a longas distâncias. Sendo assim, o HBCD foi incluído como produto proibido na convenção de Estocolmo de 2013. Porém, como uma exceção, ainda é permitido o uso em poliestireno expandido.(156–158) Entretanto, muitas pesquisas estão sendo realizadas para implantação de um agente ambientalmente correto e seguro para saúde humana, que possa retardar a propagação de chamas de forma eficiente. As argilas e o dióxido de titânio vêm se mostrando agentes promissores neste quesito.

6.4.2. Efeitos na Propagação de Chamas Devido a Adição de Argila em PS

Uma das argilas que podem retardar a propagação de chamas no PS é a argila MMT organofilizada, desde que essa apresente estrutura esfoliada ou intercalada com o polímero, formando um nanocompósito.(115–120)

Quando um nanocompósito de PS/MMT é exposto a uma chama, ocorre a degradação do surfactante utilizado para a modificação da argila, tornando a MMT mais hidrofílica. Então, as partículas são separadas da matriz polimérica e migram para a superfície do material. Os carbonos provenientes da degradação do surfactante reagem com os silicatos presentes na estrutura da MMT, formando uma estrutura de sílica carbonosa de múltiplas camadas na superfície do nanocompósito que protege o substrato do calor e do oxigênio, retarda a fuga de voláteis inflamáveis gerados durante a degradação do polímero, reduzindo taxa de liberação de calor do nanocompósito comparado com o polímero puro e reduzindo também a taxa de perda de massa.(115–120)

A estrutura de sílica carbonosa de múltiplas camadas também reduz a difusão das moléculas de fumaça, reduzindo a quantidade e a toxicidade da fumaça gerada. Uma quantidade grande de fumaça pode impedir das pessoas terem visibilidade do ambiente em caso de incêndio. Já a toxicidade, medida pela quantidade de CO ou CO₂ liberados durante a queima do material, pode causar morte por intoxicação.(115, 120, 159)

Porém, para que os efeitos sejam observados, a camada carbonácea deve ser uniforme e é favorecida pela alta viscosidade dos nanocompósitos, que pode ser influenciada pela quantidade e pela razão de aspecto da argila, bem como pela massa molar do polímero. A argila restringe a mobilidade das cadeias poliméricas, pois atua como sítios de reticulação física, aumentando a viscosidade conforme aumenta o teor de partículas.(115, 118, 120, 127, 160)

Durante a formação da camada carbonácea, as argilas migram para a superfície do polímero juntamente com as bolhas formadas durante a fusão da matriz polimérica. Se a viscosidade do nanocompósito não for controlada, a ebulição é intensa, formando muitas bolhas que estouram e impedem a formação de uma camada carbonácea uniforme.(115, 118, 120, 127, 160)

Além disso, a alta viscosidade contribui para redução da liberação de calor e impede a fuga dos gases da decomposição dos materiais, reduzem o gotejamento do material durante a combustão, que deve ser prevenido pois as gotas quentes de polímero podem alastrar o incêndio.(115, 118, 120, 127, 160) Estudos mostraram que 0,1% de argila em matriz de PS já reduz a liberação de calor, mas 5% em massa é a quantidade ideal para que o efeito seja significativo.(115, 119, 127, 159, 161)

A alta viscosidade dificulta a difusão térmica e aumenta rapidamente a temperatura na superfície do nanocompósito, o que torna a ignição mais rápida nos nanocompósitos com a argila MMT que nos polímeros puros. Além disso, os gases voláteis gerados durante a decomposição do surfactante também podem acelerar a ignição do material.(115, 116, 161)

Para retardar a ignição, evitar o uso de grandes quantidades de argila, que gera aglomerados na material e perdas nas propriedades mecânicas, e promover a auto extinção da chama, é recomendado o uso de outros retardantes de chamas juntamente com a argila, como o HBCD e o dióxido de titânio, a fim de desenvolver sistemas sinérgicos com alta eficiência e impacto ambiental aceitável. Assim, a argila pode fornecer a redução na flamabilidade e o retardante de chamas secundário pode fornecer a resistência à ignição.(115–120)

Wang e colaboradores (2005) estudaram o efeito da adição de um retardante de chamas bromado e argila organofilizada na propagação de chamas no PS. Os

resultados mostraram que a combinação utilizada aumentou a temperatura de início de degradação térmica, reduziu o calor liberado durante a queima e também reduziu o tempo de ignição do material quando submetido a uma chama. Porém, algumas composições ensaiadas, apresentaram auto extinção instantânea quando a chama externa foi extinguida.(162)

6.4.1. Efeitos na Propagação de Chamas Devido a Adição de TiO_2 em PS

A propagação de chamas no PS pode ser influenciada pela taxa de liberação de gases durante a combustão. Os gases voláteis são formados durante a degradação do PS, pois há formação de moléculas pequenas de radicais livres devido a despolimerização da cadeia, como mostrado na Figura 24. A presença de TiO_2 com alta área superficial na matriz de PS é capaz de absorver essas moléculas antes de sua volatilização, reduzindo a liberação de gases. Este fenômeno é intensificado pela liberação de vapor d'água, proveniente da desidratação das partículas de TiO_2 . A redução da liberação desses gases e a desidratação do TiO_2 , reduzem a taxa de liberação de calor que reduz a propagação de chamas no material.(128, 147, 148)

Para que o efeito na redução da propagação de chamas seja significativo, as partículas de TiO_2 devem apresentar tamanho nanométrico afim de garantir a alta área superficial e as reações com os gases voláteis. Um estudo recente compara a eficiência de partículas micrométricas com nanotubos de TiO_2 na redução da liberação de calor durante a combustão do PS, os resultados mostram uma redução de 11 e 33%, respectivamente, comparando ambos com o PS puro.(128)

Dados da literatura mostram que conforme aumenta a quantidade de TiO_2 nanométrico na matriz de PS, menor será a taxa de máxima de liberação de calor, a liberação de gases e a propagação de chamas.(128, 147, 148)

Sendo assim, os mecanismos apresentados podem ser utilizados para melhorar a resistência do EPS reciclado perante uma chama e aplicações que exigem essa propriedade poderão ser sugeridas após caracterizações do material obtido neste trabalho.

6.5. Impressão 3D de Polímeros e Compósitos

Dentre as aplicações possíveis para o EPS reciclado, a impressão tridimensional (3D) é uma possibilidade que utiliza novas tecnologias de manufatura aditiva (AM). No entanto, os custos para o correto descarte de resíduos poliméricos, bem como para sua reciclagem, são altos e podem tornar economicamente inviável o uso do material reciclado. Para possibilitar ganhos econômicos, é necessário que o material reciclado seja valorizado durante sua comercialização, e a fabricação de filamentos para impressão 3D é uma forma de valorização do resíduo de EPS.(163–167)

Com essa tecnologia é possível produzir formas complexas em apenas uma etapa de fabricação, por meio de projetos desenvolvidos com auxílio de *softwares* computacionais, que se comunicam com a impressora pela linguagem de programação. A impressão 3D de polímeros é, geralmente, realizada pelo método FDM (Modelagem de Deposição Fundida), onde um filamento de polímero é aquecido até sua fusão e então é depositado em uma mesa, ou área de impressão, camada sobre camada, de acordo com a geometria da peça que foi projetada, dando origem ao objeto tridimensional.(168)

Assim é possível fabricar economicamente protótipos, componentes complexos e personalizados, em pequenas quantidades. Esse processo de produção ainda é lento para ser usado em grandes produções, mas pode acelerar a obtenção de pequenas quantidades, pois com a impressão 3D é possível eliminar algumas etapas dos processos convencionais, como desenvolvimento de moldes e matrizes, montagem e configuração de máquinas.(167, 169)

Alguns problemas podem ocorrer durante a impressão 3D, mas normalmente podem ser corrigidos configurando os parâmetros de impressão, como temperatura do filamento e velocidade de deposição. Defeitos na peça impressa também podem aparecer devido à qualidade do filamento. O filamento deve estar livre de umidade, ter diâmetro constante com pequeno desvio padrão, baixa viscosidade e alto índice de fluidez. Portanto, ao fabricar um filamento com polímero reciclado, é necessário conhecer as características do material obtido, evitando falhas e muitas tentativas de impressão. Também é necessário que o diâmetro do filamento fabricado seja constante, com pequeno desvio padrão.(167, 170, 171)

Estudos mostram que é possível reciclar polímeros e obter filamentos com propriedades semelhantes às dos filamentos comerciais. Zander e colaboradores (2019), fabricaram filamentos para impressão 3D usando blendas de polipropileno (PP) com tereftalato de polietileno (PET) e PS, juntamente com compatibilizantes, na tentativa de simular os principais polímeros presentes em resíduos de embalagem e possibilitar uma reciclagem sem a separação destes materiais. Então, corpos de prova para ensaio de tração foram impressos em 3D e o ensaio mecânico mostrou que as blendas possuíam resistência à tração de aproximadamente 25 Mpa, comprovando a possibilidade de impressão 3D de filamentos de blendas recicladas.(164)

A impressão 3D de compósitos e o número de ciclos de reciclagem foram estudados por Spoerk e colaboradores (2019). Primeiramente, eles produziram um compósito de PP com 15% de carga mineral, em extrusora dupla rosca. Em seguida, os filamentos foram processados em extrusora monorosca e então as peças foram impressas em 3D. Posteriormente, eles reciclaram as peças e fizeram novos filamentos, esse ciclo foi repetido 15 vezes para estudar a degradação térmica devido ao reprocessamento de peças impressas em 3D. Apesar de 15 ciclos de reciclagem, as cargas e a matriz polimérica ainda apresentavam uma forte interface e o filamento ainda apresentava diâmetro estável. Porém, a resistência à tração foi reduzida em 20%, devido à cisão das cadeias poliméricas, ocasionada pela degradação térmica. Contudo, a deformação elástica, a resistência ao impacto, as características reológicas, morfológicas e térmicas, permaneceram inalteradas mesmo após 15 ciclos (167), comprovando a possibilidade da impressão 3D de materiais compósitos.

Sendo assim, este trabalho propõe a fabricação de filamentos para impressão 3D de compósitos formados com matriz de EPS reciclado, como será apresentado no item 7 a seguir.

7. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho propõe rotas de reciclagem para o poliestireno expandido com solvente e, rotas de reaproveitamento, para o gesso pós consumo. Foram desenvolvidos compósitos com matriz de poliestireno expandido reciclado e fases dispersas de gesso calcinado, MMT organofilizada e TiO_2 nanométrico. Durante a dissolução do EPS foram adicionados 2% de glicerol para tenacificar a matriz polimérica.

7.1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados para obtenção dos compósitos são apresentados na Tabela 8.

Materiais	Características
EPS <i>Isopor</i>	Resíduos de Poliestireno Expandido - Classe II A - <i>Knauf</i>
Gesso	Resíduos de Sulfato de cálcio di-hidratado - JR Gesso
Acetato de Etila	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ - Química Moderna
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ – <i>Synth</i>
Argila Branca	Bentonítica cálcica (MMT) de Pernambuco
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3 – <i>Synth</i>
Cloreto de Cetil Trimetil Amônio	Sunquart CT50 - Polytechno - Sal quaternário de amônio 50%
Dióxido de Titânio	TiO_2 - esferas com diâmetro de 30nm - Degussa AG

Tabela 8 - Materiais utilizados

Fonte: Autor.

O polímero utilizado como matriz neste trabalho é nomeado, comercialmente, de poliestireno expandido (EPS), registrado como *Isopor*® pela fabricante *Knauf*. Os resíduos da produção de forros de *Isopor*® foram coletados na fábrica da *Knauf* em Atibaia. De acordo com o fabricante as amostras possuem densidade de 11 a 12 kg/m^3 , coeficiente de condutibilidade térmica de 0,034 W/(m.k) e classificação quanto à reação ao fogo e emissão de fumaça Classe II A, permitindo seu uso em todos os tipos de edificações, conforme normas nacionais, estaduais e internacionais.(121, 149–151) As amostras de EPS foram coletadas na empresa nos anos de 2017 e 2019. Segundo informações do fabricante, durante a produção do EPS em 2017 (lote 1) o retardante de chamas (HBCD) utilizado na fabricação do material não era encapsulado, o que passou a ocorrer no lote 2 produzido em 2019, o que pôde ser comprovado pelas micrografias obtidas por MEV e mostradas no item 8.4.5 deste trabalho.

Para reciclagem do EPS, foi utilizado acetado de etila, um solvente biodegradável, fabricado pela empresa Química Moderna. Segundo o fabricante o solvente apresenta densidade de $0,902 \text{ g/cm}^3$ a 20°C e possui uma pureza de 99,5%. Possui aspecto líquido aquoso, incolor com odor frutado. Outras características estão apresentadas na Tabela 9.

Massa Molar	88,11 g/mol
Temperatura de Ebulição	77°C
Temperatura de Fusão	$-82,4^\circ\text{C}$
Pressão de Vapor	100 mmHg a 27°C
Calor latente de vaporização	87,6 cal/g
Viscosidade	0,45 cP
Solubilidade na água	8,7 g / 100 ml de água a 20°C
Massa Específica	$0,902 \text{ g/cm}^3$ a 20°C

Tabela 9 - Propriedades físico-químicas do acetato de etila

Fonte: Adaptado de (46).

O glicerol, da marca Synth, foi adicionado durante o processo de reciclagem do EPS, segundo o fabricante possui aspecto líquido, incolor ou amarelado, pH de aproximadamente 5, densidade de $1,26 \text{ g/cm}^3$ e não possui componentes perigosos em sua composição. Outras propriedades estão apresentadas na Tabela 10.

Massa Molar	92,09 g/mol
Temperatura de Ebulição	290°C
Temperatura de Fusão	$17,8^\circ\text{C}$
Temperatura de Fulgor	176°C
Pressão de Vapor	$< 1 \text{ mmHg}$ a 27°C
Solubilidade na água	solúvel
Solubilidade em etanol	solúvel
Solubilidade em clorofórmio	insolúvel
Massa Específica	$0,902 \text{ g/cm}^3$ a 20°C

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do glicerol

Fonte: Adaptado de (172).

O gesso, utilizado como fase dispersa neste trabalho, foi calcinado a partir de resíduos da fabricação de roda tetos, da empresa JR Gesso, localizada em Barueri, SP. A empresa forneceu, gratuitamente, amostras dos resíduos da produção, ou seja, sulfato de cálcio di-hidratado, assim como amostras do gesso virgem, quimicamente nomeado de sulfato de cálcio hemi-hidratado.

A argila utilizada é proveniente do estado de Pernambuco, Brasil. É classificada como MMT, sendo uma bentoníta cálcica, nomeada de argila branca devido a sua coloração, conforme mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Argila branca, bentonítica cálcica

Fonte: Autor.

O TiO_2 em pó, fabricado pela Degussa AG, em Dusseldorf, na Alemanha, apresenta tamanho médio de partícula de 30 nm, segundo dados do fabricante.

7.2. Reciclagem do EPS

Para realizar a reciclagem do EPS, primeiramente foi realizada a solubilização da espuma no solvente biodegradável acetato de etila, na proporção 0,5 g/1ml. Para realizar esse processo, foi colocado 1 litro de solvente em um béquer e então, foram adicionados, aos poucos, 500 g de EPS moído, que ao entrar em contato com o solvente, se dissolveu instantaneamente, liberando o ar e reduzindo o seu volume. Os resíduos de EPS são mostrados na Figura 29.

Figura 29 - Resíduos de EPS

Fonte: Autor.

O aumento da concentração de EPS na solução, aumentou também a viscosidade, então, um agitador mecânico foi utilizado para misturar a solução de EPS e acetado de etila por 30 minutos, uniformizando a solução e dissolvendo todo o EPS.

Em seguida, a solução foi vertida em recipientes de vidro e mantida em repouso em capela, até que todo o solvente tivesse sido evaporado, cerca de 7 dias. Obtendo-se placas rígidas que foram moídas em moinho de facas (fabricante Marconi modelo MA680). Para controlar a granulometria, os grãos de REPS foram peneirados em peneira Granutest com abertura de 6,35 mm. Assim, foram obtidas as primeiras amostras de EPS reciclado. O processo de solubilização está mostrado na Figura 30.

Os grãos rígidos obtidos foram processados em extrusora para obtenção do poliestireno expandido reciclado (REPS).

Figura 30 - Processo de dissolução do EPS com uso de acetato de etila

Fonte: Autor.

7.3. Tenacificação do REPS

O próximo passo do trabalho foi adicionar o glicerol para tenacificar o polímero, durante a solubilização. Para isso, todo o processo de solubilização descrito anteriormente foi repetido, passados os 30 minutos sob agitação e antes de verter a mistura de EPS com solvente em recipientes de vidro, foram adicionadas porcentagens diferentes de glicerol, para estudo da eficiência da tenacificação. Foram adicionados 1, 2, 3, 4 e 5% em massa de glicerol, em amostras diferentes, que foram agitadas por 2 horas para garantir a homogeneização da solução. Novamente, o solvente foi evaporado e as amostras foram moídas.

Ao retirar as amostras de REPS com glicerol dos recipientes de vidro, foi constatado que acima de 2% havia resíduo de glicerol não absorvido pelo polímero, fenômeno de

exsudação. Por meio desta constatação, foi escolhida a quantidade de 2% para continuidade do trabalho, pois, em um processo industrial, é necessário evitar a geração de mais um resíduo.

7.4. Calcinação e Moagem do Gesso

O gesso pós consumo é um material que foi hidratado, para adquirir as propriedades de moldabilidade, exigidas pelo processo de fabricação de roda tetos. Como visto na revisão bibliográfica, o gesso após hidratado, muda sua estrutura cristalina, absorvendo a água. Esta água estrutural pode ser removida pelo aquecimento do gesso, obtendo-se o gesso calcinado (GR), que poderá ser novamente hidratado para reaplicações na construção civil.

Para determinar um método de eliminação adequado desta água estrutural, amostras de gesso pós-consumo (GU) foram levadas a estufa durante 3 horas, a 100°C e então, foram moídas num moinho de bolas à temperatura ambiente por 4 horas, obtendo-se um pó fino e homogêneo. Em seguida, estas amostras foram novamente levadas a estufa com passagem de ar seco, a 100 e 150°C. Uma terceira amostra foi levada a um forno, aquecido a 200°C, por 2 horas, resultando, em 3 amostras de gesso calcinado. As amostras obtidas nesse processo estão detalhadas na Tabela 11 e na Figura 31. Segundo os resultados, que serão discutidos neste trabalho, a temperatura de 100°C foi suficiente para remover a água do gesso, mudando sua estrutura de di-hidratado para hemi-hidratado.

Amostras	Processo de Calcinação			
	Temperatura Ambiente	100°C por 2 horas	150°C por 2 horas	200°C por 2 horas
Gesso Virgem	GV			
Gesso Pós Consumo	GP	GR100°C	GR150°C	GR200°C

Tabela 11 - Amostras e processos de calcinação do gesso calcinado

Fonte: Autor.

Amostras de gesso pós consumo

Moinho de Bolas utilizado para obter homogeneidade

Gesso após moagem

Amostras foram secas em estufa por 2 horas à 100 e 150°C.

Uma das amostras foi seca em forno por 2 horas à 200°C.

Figura 31 - Processo de calcinação e moagem do gesso

Fonte: Autor.

7.5. Organofilização da Argila

A argila branca é uma MMT, bentonítica cálcica que precisa ser organofilizada, antes de serem preparados os nanocompósitos poliméricos. Este procedimento aumenta o espaçamento basal da argila, possibilitando melhor acomodação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila, para obtenção de um nanocompósito esfoliado. A organofilização da argila foi baseada nos trabalhos (124) e (173).

Primeiramente, a argila branca foi submetida a troca catiônica por sódio. Essa troca foi necessária por se tratar de uma argila brasileira “cálcica”, então é necessário trocar os cátions de cálcio por sódio para que, em seguida, possa ocorrer a troca com o sal quaternário de amônio, o qual aumenta a delaminação da argila.

Para a troca catiônica, foi preparada uma dispersão aquosa com 4% em massa de argila, a temperatura ambiente, sob agitação mecânica por 20 minutos e agitação com o equipamento “*Ultra-Turrax T50 basic*” da marca IKA WERKE, com rotação de 4000 RPM durante 5 minutos. Para preparar essa dispersão, a porcentagem de umidade da argila foi determinada anteriormente, secando 3 alíquotas de argila em estufa, a 80°C, por 24 horas. A porcentagem de umidade encontrada, foi utilizada para calcular a quantidade de argila necessária para o preparo da dispersão aquosa, garantindo a concentração necessária. Em seguida, foram adicionados 110 meq de carbonato de sódio, em solução aquosa, com concentração de 20 g / 100 ml, para cada 100 g de argila. Então, a mistura foi agitada por 20 minutos a temperatura ambiente.

O próximo passo foi a modificação com sal quaternário de amônio. Para isso, a cada 100 g de argila foram adicionados 100 meq de cloreto de cetil trimetil amônio, em solução alcoólica com concentração de 50%, sob agitação mecânica por 20 minutos. A solução foi tampada e mantida em repouso por 24 h, a temperatura ambiente, como mostra a imagem (a) da Figura 32.

Figura 32 - Organofilização da argila branca

Fonte: Autor.

A seguir, a dispersão foi filtrada à vácuo e lavada com água até que todo o excedente do sal quaternário fosse eliminado, como mostra a imagem (b) da Figura 32. Para que a argila fosse seca em estufa à 60°C e desagregada em almofariz (item (c) da Figura 32), até passagem completa na peneira ABNT nº 200.

O processo foi realizado em bateladas de 40 g de argila, utilizando as seguintes quantidades de reagente:

- 40 g de argila para 960 ml de água. Porém, antes da inclusão da água, mediu-se a umidade da argila, para considerar no cálculo. Foi contatado que a cada 1 kg de argila havia a presença de 2,10 g de umidade. Então, foram adicionados 40,1 g de argila em 960 ml de água.
- 11,5 ml de solução de carbonato de sódio (solução com 20 g de carbonato a cada 100 ml de água).
- 25,6 ml de solução alcoólica de sal quaternário (solução, fornecida pelo fabricante, com 50% de sal e 50% de álcool).
- Lavagem com 2 L de água.

7.6. Processamento dos Compósitos

Os grãos de poliestireno expandido reciclado com 2% de glicerol, o gesso calcinado a 100°C, a argila branca organofilizada e o TiO₂ desumidificado, foram utilizados para a obtenção de compósitos. Para este trabalho foram utilizados dois lotes diferentes de resíduos de EPS e as amostras foram identificadas considerando essa variação, pois segundo o fabricante o retardante de chamas utilizado no lote 1 não era encapsulado como o utilizado no lote 2.

7.6.1. Extrusão

Os compósitos e nanocompósitos foram obtidos pelo processamento em extrusora dupla rosca da marca Maplan. As temperaturas de processamento configuradas foram 100/105/110/115/120 °C e a rotação foi de 30 rpm. Ao sair da extrusora, o material foi resfriado ao ar e picotado. Esse ciclo de processamento se repetiu para que a dispersão das partículas fosse mais eficiente e homogênea. Na Tabela 12 é apresentada a nomenclatura e a composição das amostras.

Amostra	Descrição	Glicerol (%)	Gesso 100°C (%)	Argila Branca (%)	TiO ₂ (%)
PS	PS Virgem				
REPS1	EPS lote 1, reciclado com processamento em extrusora				
REPS2	EPS lote 2, reciclado com processamento em extrusora				
REPS1-G-S	EPS lote 1, reciclado sem processamento sem extrusora	2			
REPS1-G	EPS lote 1, reciclado com processamento em extrusora	2			
REPS2-G	EPS lote 2, reciclado com processamento em extrusora	2			
REPS1-G-5G	EPS lote 1, reciclado com processamento em extrusora	2	5		
REPS1-G-10G	EPS lote 1, reciclado com processamento em extrusora	2	10		
REPS1-G-15G	EPS lote 1, reciclado com processamento em extrusora	2	15		
REPS2-G-5G-5A	EPS lote 2, reciclado com processamento em extrusora	2	5	5	
REPS2-G-5A	EPS lote 2, reciclado com processamento em extrusora	2		5	
REPS2-G-2,5A-2,5T	EPS lote 2, reciclado com processamento em extrusora	2		2,5	2,5

Tabela 12 - Nomenclatura e composição das amostras
Fonte: Autor.

7.6.2. Injeção

Após a extrusão, os grãos dos compósitos foram moldados usando uma injetora da marca YJ Brasil, modelo YJS700, em corpos de prova para ensaios mecânicos. A temperatura de injeção foi de 200°C, temperatura do molde 40°C e tempo de resfriamento de 5 s. A amostra REPS1-G-S foi obtida sem o processamento em extrusora, os grãos foram injetados após a moagem do material previamente dissolvido em acetado de etila.

7.6.3. Fabricação do filamento para impressão 3D

As amostras REPS1, REPS1-G e REPS1-G-10G foram selecionadas para a fabricação do filamento. Os grãos picotados após a extrusão dos compósitos (item 7.6.1), foram submetidos a uma nova extrusão para modelagem do filamento. Porém, em uma extrusora dupla rosca menor, modelo HAAKE Rheomex P332, com diâmetro

de rosca de 16 mm e relação $L/D = 25$, marca Thermo Scientific. As temperaturas foram 90/95/100/105/110/115 °C. Ao sair da extrusora, o filamento foi resfriado e enrolado com a ajuda de um rolo de tração, produzindo filamento com um diâmetro de aproximadamente 1,75 mm.

7.6.4. Impressão 3D

A impressão 3D do filamento foi realizada em uma impressora Gi3 da marca Voolt3D, a velocidade de impressão foi de 15 mm / s, a temperatura da mesa de impressão foi de 90°C, a temperatura do bico de 200°C, a espessura do bico de 0,4 mm e a espessura da camada de impressão foi de 0,2 mm. A porcentagem de preenchimento usada para a impressão das amostras foi de 100% e o ângulo de impressão foi invertido em 45 ° para cada camada, além disso uma borda linear foi impressa nas amostras. Cinco amostras, de cada composição, foram impressas em 3D, de acordo com a ASTM D638.

O filamento REPS1 se comportou de maneira frágil, quebrando durante a extrusão do filamento e durante a impressão da amostra. A adição de glicerol melhorou a resistência mecânica do material, mas a estabilidade dimensional do diâmetro do filamento foi prejudicada devido ao aparecimento de bolhas. As partículas de gesso tornaram o diâmetro do filamento mais constante, com isso foi possível imprimir mais rapidamente, sem falhas e interrupções. O gesso impediu a expansão do EPS reciclado durante a impressão e o glicerol facilitou a formação de bolhas devido ao aquecimento do material contendo agente de expansão do EPS. Na Figura 33 são mostradas as amostras impressas em 3D e as injetadas.

Figura 33 - Amostras impressas em 3D (a, b, c) e injetadas (d, e); sendo (a) REPS1; (b, d) REPS1-G e (c, e) REPS1-G-10G

Fonte: Autor.

7.7. Caracterizações

7.7.1. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As partículas de gesso calcinado e as amostras poliméricas, foram analisadas pelo FTIR, utilizando um espectrômetro NICOLET-ID5-ATR, no modo transmitância, com faixa de número de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} , do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (PMT-USP). Os resultados foram plotados em função do número de onda (cm^{-1}) e da transmitância (u.a.). Para realizar o FTIR das amostras poliméricas, foram preparados filmes finos, dissolvendo 1,3 g de cada amostra em 15 ml de acetado de etila e deixado em repouso até a formação do filme.

7.7.2. Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas nas partículas e nas amostras poliméricas, utilizando um difratômetro marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação $K\alpha$ de cobre (Cu), de comprimento de onda de 1,54 Å, gerada com tensão de 30 kV e corrente de 10 mA, no Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) da Universidade de São Paulo e também no Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CETER-IPEN). O ângulo de varredura, 2θ , variou conforme a necessidade das amostras, entre 2 e 120 °, com passo de 0,02 °/min.

7.7.3. Distribuição de Tamanho das Partículas de Gesso Calcinado

Para determinar a distribuição do tamanho das partículas de gesso calcinado, foi utilizada a técnica de dispersão de laser em uma solução de gesso e etanol. Para isso foi utilizado o equipamento da marca Malvern modelo Mastersizer 2000, versão 5.154, pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

7.7.4. Análise Termogravimétrica (TG)

Os ensaios de TG foram realizados em todas as amostras, em equipamento modelo TGA Q500, da marca TA Instruments, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. O ensaio foi realizado em cadinho de alumina, desde a temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min.

7.7.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Novamente os filmes finos das amostras poliméricas foram utilizados, desta vez para realização do DSC em um equipamento modelo DSC Q20 da marca TA Instruments, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Primeiramente, eliminou-se o histórico térmico de cada amostra submetendo-as ao primeiro ciclo de aquecimento, de 25 a 250 °C. Em seguida as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente (ciclo de resfriamento), para então realizar o segundo ciclo de aquecimento das amostras, de 25 a 250 °C. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/min.

7.7.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

Imagens de MEV-FEG foram realizadas nos corpos de prova dos compósitos obtidos por injeção e também nas partículas. As amostras poliméricas foram fraturadas em nitrogênio líquido, a região da fratura foi recoberta com ouro e observada no MEV. As imagens foram obtidas em equipamento da marca Phillips, modelo XL-30 MEV-FEG, do PMT-USP. As amostras impressas em 3D foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Hitachi, modelo TM3000, da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba.

7.7.7. Propagação de Chamas

Os testes de propagação de chamas dos compósitos foram realizados nos corpos de prova de tração injetados de acordo com a norma ASTM D635.(173) Inicialmente os corpos de prova foram submetidos ao contato de uma chama por 30 s. Após este tempo a chama foi automaticamente apagada e então, o tempo de propagação de chamas foi cronometrado, até que a chama atingisse a marca de 100 mm de comprimento queimado de amostra ou até que ela fosse auto extinguida pelo material. Para isso foi utilizado um equipamento da marca SKZ Industrial, modelo SKZ180A *horizontal textiles burning behavior tester*, nas dependências da empresa Styroplast Espumas Industriais.

7.7.8. Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em duas máquinas universais diferentes. Parte das amostras foram caracterizadas pela máquina da marca Instron, modelo 5564, do CETER-Ipen. Outra parte foram caracterizadas usando a máquina da marca Time Group, modelo WDW20-E, da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (FATEC-SO). Os ensaios foram realizados seguindo a norma ASTM D638, a velocidade do ensaio foi de 50 mm/min, a distância entre as garras foi de 90 mm, o comprimento útil dos corpos de provas foi de 80 mm.(174). Foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição para obtenção das curvas e dados médios, bem como seus desvios padrões.

7.7.9. Ensaio de Resistência à Flexão

O ensaio de resistência à flexão foi realizado utilizando apoio em 3 pontos do corpo de prova, com espessura de 3,2 mm, largura de 12,7 mm e comprimento de 63,3 mm, submetido a forças de flexão até a ruptura. Na Figura 34 é mostrado como foi realizado o ensaio e as dimensões dos corpos de prova. O ensaio foi realizado em máquina de ensaio universal Time Group, modelo WDW100E, da FATEC-SO, com velocidade de 2 mm/min e distância entre apoios de 40 mm, de acordo com a norma D790.(175) Foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição para obtenção das curvas e dados médios, bem como seus desvios padrões.

Figura 34 - Ensaio de resistência à flexão em 3 apoios e dimensões do corpo de prova

Fonte: Autor.

7.7.10. Ensaio de Dureza Shore D

Os ensaios de dureza na escala Shore D foram realizados em um durômetro Zorn Stendal modelo DDR8033, da FATEC-SO, de acordo com a norma DIN53505 e ASTM D2240.(176, 177) Foram realizadas 5 leituras de dureza em cada uma das amostras, utilizando 4 corpos de prova sobrepostos, de cada amostra, com espessura de 3,2 mm.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. Resultados da Caracterização das Partículas de Gesso Calcinado

O método de calcinação do gesso foi avaliado pelos ensaios de FTIR e DRX. Analisando os resultados foi definido que a temperatura de 100°C seria suficiente para desidratar o gesso. Então, essa foi a temperatura escolhida para realizar a calcinação do gesso neste trabalho. Em seguida, o gesso calcinado a 100°C foi caracterizado também por TG, MEV-FEG e a granulometria foi medida por dispersão de laser. Esses resultados serão discutidos a seguir.

8.1.1. FTIR

Na Figura 35 são mostrados os espectros de FTIR obtidos para as amostras GV, GR100°C, GR150°C e GR200°C. A análise dos grupos funcionais presentes, mostra que estas amostras são compostas por sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). As bandas que aparecem em 3606 e 3550 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da ligação O-H. A banda em 1620 cm^{-1} é atribuída a flexão da ligação H-O-H a partir de moléculas de água de cristalização, esta banda está presente no sulfato de cálcio hemi-hidratado.(104, 105, 178–180) Os grupos sulfato (SO_4^{2-}) foram identificados pelas bandas em 1120, 1080 e 1010 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico e pela banda em 660 cm^{-1} atribuída a dobra assimétrica do íon sulfato.(104, 179)

Figura 35 – a) Espectros de FTIR das amostras de gesso virgem (GV), e gesso calcinado a diferentes temperaturas (GR100°C, GR150°C e GR200°C); b) destaque da região entre 1700 e 1600 cm^{-1}

Fonte: Autor.

No espectro de FTIR da amostra GP, mostrado na Figura 36, pode-se constatar que o sulfato de cálcio hemi-hidratado e di-hidratado estão presentes, devido ao

aparecimento das bandas em 1680 e 3403 cm^{-1} . A primeira é atribuída à flexão da ligação H-O-H das moléculas de água e está presente apenas no $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A segunda é atribuída ao estiramento da ligação OH.(104, 105, 178–180) Os grupos sulfato (SO_4^{2-}) foram novamente identificados pelas bandas em 1120, 1080 e 1010 e 660 cm^{-1} .(104, 179)

Figura 36 - Espectro de FTIR das amostras de gesso pós consumo (GP)

Fonte: Autor.

8.1.2. DRX

Na Figura 37 são mostradas as curvas de raios X, obtidos para as amostras formadas por $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Os picos encontrados são típicos de bassanita ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ou gesso β) e anidrita (CaSO_4), subproduto do processo de calcinação.(104, 179)

Figura 37: Curvas de raios X (DRX) das amostras de gesso virgem (GV), e gesso calcinado a diferentes temperaturas (GR100°C, GR150°C e GR200°C).

Fonte: Autor.

Na Figura 38 é mostrada a curva de DRX obtida para a amostra GP, formada por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Os picos encontrados são típicos do sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e, novamente, da anidrita (CaSO_4), um subproduto da calcinação da gipsita. (104, 179) O pico a 2θ igual a 12 é característico da estrutura di-hidratada e de fácil constatação devido a sua elevada amplitude, a sua ausência nas amostras de gesso calcinado, como mostrado na Figura 37, comprova que o tratamento térmico de calcinação foi eficiente para a eliminação de água do gesso.

Figura 38 - Curva de raios X (DRX) da amostra de gesso pós consumo (GP)

Fonte: Autor.

As análises de DRX corroboram os espectros de FTIR e confirmam que as amostras GV, GP, GR100°C, GR150°C e GR200°C são formadas apenas por sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e a amostra GR é formada pela mistura de sulfato de cálcio hemi-hidratado e di-hidratado.

Além disso, as análises de FTIR e XRD realizadas nas amostras, mostram que o material estudado possui alta pureza e é basicamente formado por sulfato de cálcio, o que foi confirmado pela análise dos grupos funcionais relacionados nos resultados. Os resultados confirmaram que o processo de hidratação e desidratação do gesso comercial é reversível, pois a amostra de gesso virgem apresentou estrutura desidratada, a amostra de gesso pós consumo apresentou estrutura hidratada e, quando o gesso pós consumo foi aquecido, tornou-se hemi-hidratado, como o gesso virgem. Todos os processos de calcinação aqui propostos, demonstram serem eficientes para a eliminação de água do gesso, então este trabalho utilizou 100°C para a calcinação do gesso, temperatura mais baixa, visando a economia energética.

8.1.3. Distribuição de Tamanho das Partículas de Gesso Calcinado

Na Figura 39 é mostrado o resultado da distribuição de tamanho das partículas obtida por dispersão a laser. É possível concluir que as partículas possuem uma faixa de

A redução do tamanho das partículas é importante, pois influencia na densidade aparente do gesso usado para revestimento na construção civil.(109) A norma NBR13207 determina a distribuição de tamanho das partículas para aplicações em revestimento (passagem de 90% das partículas ou mais em peneira com abertura de 0,21 mm) e para aplicações em fundição (passagem de 90% das partículas ou mais em peneira com abertura de 0,29 mm). Assim, devido a distribuição de tamanho, o gesso calcinado obtido neste trabalho estaria apto para, pelo menos, estas duas aplicações.(109, 181)

8.1.4. TG

A análise de TG foram realizadas no gesso calcinado para avaliar sua estabilidade térmica. Na Figura 40 estão mostradas as curvas termogravimétricas obtidas após aquecimento da amostra até 800°C. Depois do processo de calcinação, a amostra de gesso foi armazenada em saco plástico e após alguns dias foi realizada a análise. De acordo com a curva de TG, é possível notar que a amostra absorveu umidade enquanto estava armazenada, pois ocorreu um decaimento de massa por volta dos 100°C, sendo assim, as partículas de gesso foram secas em estufa antes do processamento dos compósitos.

De acordo com a curva de DTG, a temperatura de início da degradação térmica foi de 640°C, viabilizando o processamento do gesso com PS, quando a temperatura máxima utilizada foi de 200°C.

Figura 40 - Curvas de TG e DTG do gesso calcinado a 100°C

Fonte: Autor.

8.1.5. MEV-FEG

Na Figura 41 são mostradas as micrografias com aumento de 5.000x e 20.000x das partículas de gesso calcinado. É possível notar que a maioria das partículas apresentam forma retangular de tamanhos variados, conforme avaliado pelo ensaio de tamanho de partículas por dispersão a laser apresentado no item 8.1.3.

Figura 41: Micrografias de partículas de gesso calcinado obtidas por MEV-FEG.

Fonte: Autor.

8.2. Resultados das Caracterizações da Argila

8.2.1. DRX

As curvas de DRX de argila branca original cálcida e da argila branca organofilizada estão mostradas na Figura 42, e apresentam os picos característicos da argila montmorilonita. Sendo, na amostra de argila original, os principais picos em $2\theta = 5,64^\circ$ (d001), correspondente ao espaçamento basal da montmorilonita, $2\theta = 12,3^\circ$, correspondente à caulinita e a $2\theta = 26,5^\circ$, correspondente ao quartzo. Após a organofilização da argila, o pico referente ao espaçamento basal da argila sofreu um deslocamento para a esquerda de $2\theta = 5,64^\circ$ para $2\theta = 3,84^\circ$, esse deslocamento ocorre devido ao aumento da distância entre as camadas da argila, que pode ser calculado de acordo com a Lei de Bragg, regida pela equação 2.(125, 136)

Figura 42 - Curvas de DRX da argila branca original cálcica e da argila branca organofilizada

Fonte: Autor.

Utilizando a equação 2, foram calculados os espaçamentos interplanares das argilas branca original e organofilizada, os valores encontrados foram de 7,83 e 11,50 Å, respectivamente. Este aumento no espaçamento basal confirma a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaçamentos interlamelares da argila. Porém, para que os efeitos da argila sejam eficientes no nanocompósito polimérico, é preciso que a argila esteja esfoliada na matriz, então alguns ensaios foram realizados no material para confirmar essa esfoliação, com DRX e MEV.(85, 125, 136)

8.2.2. TG

A estabilidade térmica dos cátions orgânicos, presentes na argila branca organofilizada, deve ser suficientemente alta para que a argila possa ser utilizada na preparação de nanocompósitos esfoliados por fusão, obtidos por processamento em extrusão. Para isso foi realizado a TG da argila branca organofilizada. Na Figura 43 são mostradas as curvas de perda de massa em função da temperatura e também as suas derivadas, para as amostras de argila.

Figura 43 - Curvas de TG e DTG das argilas brancas original cálcica e organofilizada, destacando os valores de temperatura nos picos endotérmicos

Fonte: Autor.

O primeiro pico endotérmico, mostra a perda de massa que ocorre até 200°C, que pode ser atribuída a presença de água adsorvida ou ligada quimicamente às argilas, tanto em sua superfície, como entre as suas camadas. Os dados coletados das curvas de TG estão apresentados na Tabela 13, sendo que a argila branca original perdeu 8,1% de massa (água) até 200°C e a argila branca organofilizada perdeu 3,7% na mesma temperatura. Sendo que a temperatura de desidratação foi de 45 e 35°C, respectivamente. Este comportamento, redução na temperatura de desidratação e redução na água eliminada, é devido ao aumento do caráter hidrofóbico da argila organofilizada.(182, 183)

Argila Branca	Perda de Massa (%)	
	Até 200°C	Até 800°C
Original	8,1	18,4
Organofilizada	3,7	28,9

Tabela 13 - Perda de massa durante as análises TG das amostras de argila

Fonte: Autor.

A quantidade, em porcentagem de massa, de cátions orgânicos presentes na amostra de argila branca organofilizada, pode ser estimada subtraindo a perda mássica até

800°C da argila original a partir da perda mássica da argila organofilizada. Assim, 18,4 subtraídos de 28,9 é igual a 10,5, ou seja, há 10,5% de cátions orgânicos na amostra organofilizada.(182, 183)

O sal quaternário de amônio usado neste trabalho para modificar a argila foi o cloreto de cetil trimetil amônio. Segundo a literatura é comum que ocorra a decomposição da argila organofilizada com esse sal em 4 etapas, representadas na curva de DTG pelos picos entre 250 e 475°C. O pico em torno de 650°C, das duas amostras, surge devido ao processo de desidroxilação da argila.(182–185)

Então, as temperaturas de processamento do compósito, máxima de 200°C, não atingem a temperatura de início de degradação térmica da argila branca organofilizada, viabilizando a sua aplicação.

8.2.3. MEV-FEG

A morfologia da argila branca original e da argila branca organofilizada foram avaliadas por imagens de MEV, mostradas na Figura 44.

Figura 44 - Micrografias da argila branca original (a, b) e argila branca organofilizada (c,d) com 5.000 e 20.000x de aumento, respectivamente

Fonte: Autor.

As imagens mostram a forma de camadas sobrepostas das argilas, sendo que a argila organofilizada apresenta camadas mais soltas do que a argila não modificada.

Os resultados de DRX, TG e MEV mostram que a organofilização da argila ocorreu de forma satisfatória, aumentando o espaço entre as camadas da argila, o que facilita a esfoliação destas partículas em uma matriz polimérica.(185)

8.3. Resultados das Caracterizações do TiO_2

8.3.1. DRX

O DRX foi realizado para identificar a estrutura do dióxido de titânio utilizado nesse trabalho, entre as estruturas rutilo, brookita e anatase. O rutilo é a fase de equilíbrio e a estrutura mais comum do TiO_2 . De acordo com a curva de DRX mostrada na Figura 45, os picos em torno de 2θ igual a $25,4^\circ$, $37,8^\circ$, $48,1^\circ$, $54,0^\circ$, $55,0^\circ$ e $62,7^\circ$, podem ser relacionados aos planos (101), (004), (200), (105), (211) e (204) característicos do TiO_2 anatase, e os picos em torno de $27,4^\circ$, $36,1^\circ$, $41,2^\circ$ and $54,3^\circ$, correspondentes aos planos (110), (101), (111) e (211), característicos do TiO_2 rutilo.(136, 186, 187)

Figura 45 - Curvas de DRX das partículas de TiO_2

Fonte: Autor.

8.3.2. TG

A análise termogravimétrica foi realizada nas partículas de TiO_2 , as curvas de perda de massa em função da temperatura e sua derivada, estão apresentadas na Figura 46.

Figura 46 - Curvas de TG e DTG das partículas de TiO_2

Fonte: Autor.

Analisando os dados obtidos, nota-se dois picos endotérmicos presentes na curva de DTG, o primeiro entre 30 até 200°C é referente a perda de água adsorvida nas partículas. Já o segundo pico, em torno de 500°C, pode ser referente a aditivos aplicados durante o processo de fabricação das partículas.(188) Entretanto, de acordo com a curva de TG, a perda de massa foi muito baixa, apenas 1,15% até a temperatura de 800°C. Assim, as partículas de TiO_2 apresentam a estabilidade térmica necessária para o processamento do compósito.

8.3.3. MEV-FEG

Na Figura 47, são mostradas as micrografias das partículas de TiO_2 , com aumento de 50.000 (a) e 100.000 (b) vezes. Em sua maioria, as partículas apresentam forma esférica em tamanho nanométrico. É possível notar que as partículas se aglomeraram, isso acontece devido a alta área e energia de superfície, quanto menor a partícula maior a tendência ao aglomeramento.(136)

Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV-FEG das partículas de TiO_2 com aumento de 50.000 (a) e 100.000(b) vezes

Fonte: Autor.

Utilizando a micrografia 47 (b), o tamanho das partículas de TiO_2 foram medidas com auxílio do *software* ImageJ. Foram realizadas 15 medidas de diâmetro nas partículas que estavam no plano superior da imagem, a média desses valores foi de 35,6 nm com desvio padrão de 4 nm. Considerando o desvio padrão, o tamanho médio do diâmetro medido na imagem está de acordo com a especificação do fabricante de 30 nm.

8.4. Resultados da Caracterização dos Compósitos

8.4.1. FTIR

As análises de FTIR de filmes finos foram realizadas em todas as amostras para identificar os grupos funcionais presentes e possíveis alterações causadas pelo processamento e pela reciclagem. Na Tabela 14 são relacionadas as bandas encontradas nas amostras com as atribuições e suas referências bibliográficas.

Bandas (cm⁻¹)	Atribuições	Referências
538	Dobramento fora do plano do anel fenil	(190) (189)
500-700	Estiramento da ligação C-Br do retardante de chamas HBCD	(191) (189)
700	Dobramento fora do plano da ligação C-H do anel benzeno	(190) (189)
752	Dobramento da ligação C-C do anel benzeno	(190) (189)
906	Estiramento da ligação C-H do anel aromático	(190) (189)
841	Estiramento da ligação C-C do retardante de chamas HBCD	(191) (189)
942		
964		
980		
1001		
1027		
1046		
1068		
1112		
1152		
1180		
1197		
1238		
1310		
1328	Dobramento da ligação C-H do CH ₃	(192) (189)
1373	Dobramento simétrico da ligação H-C-H do metil	(190) (189)
1451	Estiramento da ligação C-C do anel benzeno (PS) e Dobramento do grupo CH ₂ (HBCD) e glicerol	(189)(190) (191)
1492	Estiramento da ligação C-C do anel benzeno	(190) (189)
1538	Vibração da ligação C-C do anel aromático	(189)
1580		(189)
1600	Estiramento da ligação C-C do anel benzeno	(190) (189)
2848	Estiramento simétrico da ligação C-H do CH ₂	(190) (189)
2920	Estiramento assimétrico da ligação C-H do CH ₂	(190) (189)
3024	Estiramento da ligação C-H do anel benzeno	(190) (189)
3060	Estiramento da ligação C-H do anel benzeno	(190) (189)

Tabela 14: Bandas de FTIR do PS e do HBCD

Fonte: Autor.

Na Figura 48a, são mostrados os espectros obtidos para comparar as amostras de poliestireno virgem (PS), de EPS reciclado do lote 1 (REPS1) e do lote 2 (REPS2). Observando os espectros das 3 amostras, é possível concluir que não há alterações significativas nos grupos funcionais presentes nas amostras, além disso, os picos presentes são característicos da matriz polimérica.(189–192) Porém, observando com maior destaque a região entre 1300 e 800 cm⁻¹ (Figura 48b), surgem as bandas em

1238, 1112, 980 e 880 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação C-C presente no HBCD, retardante de chamas, comprovando assim, que este foi o retardante utilizado durante a fabricação das amostras REPS1 e REPS2.(189, 191)

Figura 48 - a) Espectros de FTIR comparando o PS virgem e o EPS reciclado do lote 1 (REPS1) e do lote 2 (REPS2), b) Destaques para o surgimento das bandas referentes ao HBCD

Fonte: Autor.

Na Figura 49 são apresentados os espectros obtidos por FTIR das amostras recicladas sem glicerol (REPS1 e REPS2), com glicerol (REPS1-G) e com glicerol sem processamento em extrusora (REPS1-G-S), juntamente com a amostra do

polímero virgem (PS). Todas as bandas absorvidas estão de acordo com os dados encontrados na literatura .(189–192)

Figura 49 - Espectros de FTIR do PS e suas composições

Fonte: Autor.

Na Figura 50 são mostrados os espectros obtidos para as amostras contendo gesso em sua composição. O surgimento de picos em 1080, 660 e 590 cm^{-1} são referentes aos grupos presentes no gesso, conforme relatado no item 8.1.1. deste trabalho.(104, 105, 178–180)

Figura 50 - Espectros de FTIR dos compósitos com gesso em sua composição

Fonte: Autor.

Na Figura 51, são mostrados os espectros das amostras contendo argila em comparação com os espectros das amostras REPS1-G-5G e REPS2, pois a primeira contém a mesma porcentagem de gesso que a amostra REPS2-G-5A contém de argila e a segunda foi a matriz utilizada para o processamento destes compósitos com argila. Observando atentamente os espectros, não foi possível notar o surgimento de novas bandas, o que pode estar relacionado com a esfoliação da argila na matriz polimérica.

Figura 51 - Espectros de FTIR das amostras contendo argila

Fonte: Autor.

As bandas encontradas nas composições analisadas estão relacionadas com as ligações químicas e com as respectivas referências bibliográficas apresentadas na Tabela 14.

Observando a Figura 48 e a Tabela 14, nota-se que o espectro de FTIR do REPS apresentou picos característicos de PS, sendo eles em 538 cm^{-1} , correspondente ao dobramento fora do plano do anel fenil; em 700 cm^{-1} , devido ao dobramento fora do plano da ligação C-H do anel benzeno; em 752 cm^{-1} , relativo ao dobramento da ligação C-C do anel benzeno; em 906 cm^{-1} , relativo ao estiramento da ligação C-H do anel aromático; em 1373 cm^{-1} , relativo ao dobramento simétrico da ligação H-C-H do metil. A banda em 1328 cm^{-1} é devido ao dobramento da ligação C-H do CH_3 , que possivelmente está presente no final das cadeias poliméricas. As bandas em 1451 , 1492 e 1600 cm^{-1} , são correspondentes ao estiramento da ligação C-C do anel benzênico; em 1538 e 1580 cm^{-1} são referentes a vibração da ligação C-C do anel aromático; em 2848 e 2920 cm^{-1} , devido, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H referente ao grupo metileno (CH_2) e em 3024 e 3060 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C-H do anel benzeno. (189, 190)

Na região entre 500 e 700 cm^{-1} , há uma sobreposição de bandas referentes ao PS e ao estiramento da ligação C-Br do retardante de chamas, mas devido à baixa porcentagem de HBCD presente no REPS, não houve diferenças nas bandas absorvidas desta região.(189–191)

A absorção característica do glicerol em 1450 cm^{-1} , não pôde ser destacada, pois se sobrepõe as bandas do PS e do HBCD.(189–191, 193) Porém, após adição do glicerol houve o surgimento da banda em 3600 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação OH presente na amostra.(193)

Além disso, estes resultados mostraram que as amostras não possuem quantidades significativas de impurezas, pois não foi detectada nenhuma banda inesperada. Outra importante constatação é que não houve degradação do material devido a reciclagem e ao processamento, fato confirmado pela ausência da banda em 3440 cm^{-1} , referente a deshidrogenação do anel benzeno, que poderia ser visível nas amostras sem glicerol.(194)

8.4.2. DRX

Na Figura 52, são mostradas as curvas de DRX dos compósitos e das partículas, para que os picos presentes nas partículas possam ser comparados com os picos apresentados pelos compósitos de matriz REPS.

Figura 52 - Comparação das curvas de DRX dos compósitos e das partículas

Fonte: Autor.

A região destacada pelo retângulo azul mostra os picos de maior intensidade presentes no TiO_2 e também presentes no compósito REPS2-G-2,5A-2,5T, esses picos são referentes ao TiO_2 rutilo e anatase, como discutido na seção 7.3.1.(100, 105, 106)

Os retângulos verdes mostram os picos característicos do gesso, conforme discutido na seção 7.1.2 deste trabalho, presentes na partícula e também nos compósitos REPS1-G-5G, REPS1-G-10G, REPS1-G-15G e REPS2-G-5G-5A.(104, 179)

O pico destacado pelo retângulo vermelho, é referente ao espaçamento basal das camadas da argila branca organofilizada.(136) Comparando a intensidade desse pico na amostra de argila e nas amostras dos nanocompósitos REPS2-G-5A, REPS2-G-2,5A-2,5T e REPS2-G-5G-5A, pôde-se verificar que houve uma redução na intensidade. Este fenômeno indica que a argila está intercalada com a matriz polimérica, para confirmar esse comportamento serão apresentados a seguir os resultados dos ensaios mecânicos, teste de propagação de chamas e a morfologia por imagens de MEV-FEG. (85, 115, 125, 136, 159)

8.4.3. TG

As análises de TG foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos obtidos e a massa residual após aquecimento até 600°C . Nas figuras 53 e 54, são mostradas as curvas de perda de massa por temperatura e a derivada, respectivamente. A Figura 55 apresenta os detalhes das curvas de TG, de todas as composições, desde a temperatura ambiente até 250°C , partindo de 100% de massa a temperatura ambiente e variando entre 96,6 e 95% de massa a 200°C . Os valores de temperatura de início da degradação térmica (T_d) e a massa residual das composições, estão apresentadas na Tabela 15, assim como a perda de água até 200°C e a massa residual.

Figura 53 - Curvas de TG dos polímeros e compósitos

Fonte: Autor.

Figura 54 - Curvas de DTG dos polímeros e compósitos

Fonte: Autor.

Figura 55 - Detalhe das curvas de TG a 200°C

Fonte: Autor.

Amostra	Perda de água à 200°C (%)	Massa Residual à 600°C (%)	T _d (°C)
PS	2,7	0	363
REPS1	2,7	1,8	361
REPS2	2,9	0,6	422
REPS1-G-S	3,7	2,8	365
REPS1-G	4,2	2,8	374
REPS1-G-5G	3,0	6,4	374
REPS1-G-10G	3,9	9,0	371
REPS1-G-15G	3,2	20,0	378
REPS2-G-5G-5A	4,4	9,6	450
REPS2-G-5A	4,8	6,2	450
REPS2-G-2,5A-2,5T	4,0	3,8	444

Tabela 15 - Resultado das análises de TG

Fonte: Autor.

Observando os valores apresentados na Tabela 15, pode-se fazer algumas comparações entre as amostras. Comparando as amostras PS, REPS1 e REPS2 nota-se que a massa residual da amostra REPS1 é bem maior (300%) que a massa residual da amostra REPS2, essa diferença pode ser atribuída a quantidade de retardante de chamas adicionado, pois o PS, sem retardante, apresentou massa

residual de 0%. Além disso, a T_d da amostra REPS2 foi 15% maior, ou seja, o retardante de chamas utilizado no lote 2, mesmo em menor quantidade, foi capaz de aumentar a estabilidade térmica do material, devido ao encapsulamento do HBCD.

A adição de glicerol, ao processo de reciclagem do EPS, aumentou a estabilidade térmica de 363 para 365°C antes das amostras serem levadas a extrusora (amostra REPS1-G-S). Após o processo de extrusão (REPS1-G), a estabilidade térmica aumentou ainda mais pronunciadamente, atingindo T_d de 374°C. Além disso, pôde-se concluir que o processo de reciclagem não alterou a estabilidade térmica do material, indicio de que não houve degradação e de que a massa molar não sofreu alterações.(41)

A presença de 5 e 10% de gesso não influenciaram nas análises de TG, porém as amostras com 15% de gesso apresentaram um aumento de T_d para 378°C. Este aumento na estabilidade térmica devido a presença do gesso pode ser justificado observando análises de TG do gesso calcinado, apresentado na seção 7.1.4. Além disso, Zuhaimi et. al. (2015) mostraram que o gesso pós consumo aquecido até 1000°C não sofreu nenhuma degradação, apenas ocorreu perda de água, transformando a estrutura de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, resultando maior estabilidade térmica dos compósitos.(193)

De acordo com os valores de T_d da amostra REPS2 e das amostras com argila, é possível concluir que a adição de argila melhorou a estabilidade térmica do material, elevando a T_d de 422 para 450°C, segundo a literatura, apenas a argila esfoliada na matriz polimérica pode melhorar a estabilidade térmica do material. Além disso, observando as curvas de DTG, Figura 54, nota-se que a degradação ocorreu em apenas um estágio, pois há presença de apenas um pico endotérmico nas amostras, esse fenômeno indica que a argila organofilizada é compatível com o polímero.(115, 117, 159, 161)

A massa residual das amostras variou entre 0 e 20% e foi proporcional a quantidade de glicerol, gesso, argila, TiO_2 e HBCD presentes em cada composição, comportamento já esperado e relatado pela literatura.(117, 161, 195)

A ocorrência de perda de massa até 200°C, mostrada na Figura 55, pode ser associada a perda de umidade presente nas amostras analisadas. A quantidade de

água eliminada foi menor para as amostras que não continham partículas ou glicerol, isso ocorreu, pois o PS é um material hidrofóbico, este comportamento também foi observado nas análises de FTIR.(74, 75)

8.4.4. DSC

As análises de DSC foram realizadas para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) das composições. O primeiro ciclo de aquecimento fornece dados do histórico térmico devido ao processamento, onde as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 250°C. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura de 30°C (primeiro ciclo de resfriamento) e aquecidas novamente até 250°C (segundo ciclo de aquecimento). As curvas do segundo ciclo de aquecimento são mostradas na Figura 56 e os valores das T_g são apresentados na Tabela 16.

Figura 56 - Curvas de DSC, segundo ciclo de aquecimento

Fonte: Autor.

Amostra	T _g (°C)
PS	84,2
REPS1	87,9
REPS2	80,5
REPS1-G-S	93,0
REPS1-G	79,6
REPS1-G-5G	89,5
REPS1-G-10G	88,0
REPS1-G-15G	89,5
REPS2-G-5G-5A	78,8
REPS2-G-5A	82,5
REPS2-G-2,5A-2,5T	79,2

Tabela 16 - Temperatura de transição vítrea das composições

Fonte: Autor.

Comparando os valores apresentados na Tabela 16, pode-se notar que a amostra REPS1 possui T_g maior que a amostra PS e a amostra REPS2 apresentou T_g menor que o PS. A adição de glicerol ao EPS reciclado, sem processamento em extrusora, aumentou a T_g do REPS1 em 6%. Quando a amostra foi processada, a T_g teve uma redução de aproximadamente 10%. O comportamento da amostra com glicerol processada em extrusora foi característico de um material com plastificante intraestrutural, o qual reduz a T_g do polímero e aumenta a ductilidade, conforme mostrado nos ensaios mecânicos deste trabalho.(59, 60, 63, 74, 75). O acréscimo de gesso aumentou em 12% a temperatura de transição vítrea dos compósitos, porém a variação na quantidade de gesso presente nas amostras não afetou o comportamento vítreo de forma significativa. A adição de argila não alterou significativamente a T_g do material que variou entre 78,8 e 82,5°C.

Os picos endotérmicos, em torno de 200°C, mostrados na Figura 56, para as amostras contendo gesso, são referentes a perda da molécula de água do sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), principal componente do gesso calcinado. A ausência de um segundo pico endotérmico em torno de 150°C, comprovou a ausência de sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). (102–107, 196–198)

8.4.5. MEV-FEG

Por meio de micrografias obtidas por MEV-FEG foi possível visualizar a morfologia dos materiais e a dispersão das partículas na matriz polimérica, as imagens obtidas são mostradas nas figuras 57 a 61.

Na Figura 57, são mostradas micrografias do EPS reciclado do lote 1 sem glicerol (a,b), com glicerol sem processamento em extrusora (c,d) e com glicerol processado em extrusora (e,f). As matrizes poliméricas das figuras 57a, 57b, 57e, 57f apresentaram uma rugosidade em formato de pequenas esferas esbranquiçadas, as quais surgiram no material devido a formação de bolhas, causadas pela volatilização do agente de expansão, durante o aquecimento no processamento em extrusora.(36, 37) Na amostra REPS1-G-S (Figura 57c e 57d), não foi utilizado o processamento em extrusora, o que tornou a superfície da amostra mais lisa, porém a porosidade presentes na amostra, é maior se comparada com a amostra REPS1-G, a qual foi processada em extrusora. O tamanho dos poros foi medido com auxílio do programa Image J, e a média encontrada foi de $3 \pm 0,5$ e $1 \pm 0,2$ μm , respectivamente, ou seja, a extrusão reduziu o tamanho dos poros e uniformizou a distribuição do glicerol na matriz polimérica.

Figura 57 - Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras REPS1 (a, b), REPS1-G-S (c, d) e REPS1-G (e, f), com aumento de 5.000 e 25.000 vezes, respectivamente

Fonte: Autor.

Na Figura 58, são mostradas micrografias da amostra REPS2, sem glicerol, destacando a presença de HBCD encapsulado na matriz polimérica do REPS, como esferas brancas. Para obter estas imagens foi utilizada a técnica vCD, na qual o feixe de elétrons gera uma imagem em função do número atômico dos elementos presentes na amostra e não de acordo com a topografia, como ocorreu na técnica ETD, utilizada nas demais micrografias.

Figura 58 - Micrografias obtidas por MEV-FEG da amostra REPS2 destacando a presença de HBCD encapsulado, com aumento de 600 (a) e 5.000 (b) vezes

Fonte: Autor.

Na Figura 59, foi feita a comparação das micrografias das amostras obtidas com EPS do lote 2, na qual as micrografias 59a e 59b são referentes a amostra sem glicerol e as micrografias 59c, 59d e 59e são referentes a amostra REPS-G, com glicerol. Ambas foram processadas em extrusora, e, novamente, notou-se a morfologia rugosa na superfície devido à expansão durante o processamento. Além disso, também podem ser observados poros distribuídos na matriz polimérica. Nas figuras 59a e 59b, está destacada uma das regiões em que ocorreu o acúmulo de HBCD. Para confirmar a presença do retardante, foi realizada uma análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nessa região e o gráfico do resultado está mostrado na Figura 59. Nas regiões destacadas, nas micrografias 59c e 59e, é possível notar que os poros se concentraram, preferencialmente, na mesma região na qual há HBDC encapsulado, este fenômeno provavelmente foi o responsável pelo ganho, relativamente baixo, nas propriedades mecânicas, como apresentado no item 8.4.7.

Figura 59 - Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras REPS2 (a, b) e REPS2-G (c, d, e), com aumento de 5.000, 25.000 e 2.500 vezes, respectivamente. EDS da região destacada em (a) e (b)

Fonte: Autor.

Na Figura 60, são mostradas as micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras REPS1-G-5G (a, b), REPS1-G-10G (c, d) e REPS1-G-15G (e, f), com aumento de 2.500 e 15.000 vezes. Observando as micrografias, pôde-se notar que as partículas de gesso apresentaram formatos de bastão retangular, as quais estão isoladas e uniformemente distribuídas na matriz polimérica. Porém, é possível visualizar que as partículas não estão embebidas pelo polímero, ocasionando espaços vazios entre as partículas e a matriz polimérica. Além disso, muitas partículas se desprenderam durante a ruptura criogênica, deixando vazios na superfície analisada do compósito. Sendo assim, pode-se afirmar que a adesão das partículas de gesso com o REPS é fraca, corroborando com a perda de propriedades verificada nos ensaios mecânicos. Nas imagens também foi possível notar alguns vazios arredondados distribuídos homogeneamente na matriz polimérica.

Figura 60 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos compósitos, REPS1-G-5G (a, b), REPS1-G-10G (c, d) e REPS1-G-15G (e, f), com aumento de 2.500 e 15.000 vezes, respectivamente

Fonte: Autor.

As micrografias das amostras REPS2-G-5A, REPS2-G-5G-5A e REPS2-G-2,5A-2,5T podem ser observadas na Figura 61. Na Figura 61^a, é mostrada a superfície de fratura criogênica da amostra com 5% de argila, a nanopartícula se apresenta distribuída uniformemente na matriz polimérica, sem presença de aglomerados. Na Figura 61b, com aumento de 25.000 vezes, pôde-se notar que as argilas estão fortemente aderidas e embebidas pela matriz polimérica, sem apresentar espaços vazios na interface com o polímero. A forte adesão, a distribuição uniforme e a esfoliação das camadas de argila na matriz polimérica foram responsáveis por ganhos significativos nas propriedades mecânicas.

Nas figuras 61c e 61d, são mostradas as micrografias da amostra REPS2-G-5G-5A, com 5% argila e 5% gesso, na qual o gesso continua apresentando fraca adesão, como discutido anteriormente. Na Figura 61d, o círculo destaca uma partícula de gesso e o retângulo, uma partícula de argila.

A amostra REPS2-G-2,5A-2,5T, que contém 2,5% de argila e 2,5% de TiO_2 , é mostrada nas figuras 61e e 61f. Na região destacada pelo retângulo, notou-se que a argila já não apresentou uma interação tão forte com a matriz polimérica, pois há um vazio na interface entre a partícula e o polímero. Na região destacada pela elipse, encontra-se algumas partículas de TiO_2 aglomeradas e também com fraca adesão a matriz polimérica.

Figura 61 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos compósitos REPS2-G-5A (a, b); REPS2-G-5G-5A (c, d); REPS2-G-2,5A-2,5T (e, f), com aumento de 2.500, 25.000 e 50.000 vezes

Fonte: Autor.

8.4.6. Propagação de Chamas

O teste de propagação de chamas pela queima horizontal foi realizado nas amostras injetadas. O tempo de propagação de chamas foi cronometrado e o comprimento queimado foi medido nos corpos de provas (CP), para calcular a taxa de queima (V) em mm/min. Na Tabela 17, são apresentados os resultados obtidos, bem como a média e o desvio padrão da taxa de queima. Na coluna CP, os dados marcados com (*) significa que a queima não atingiu 100 mm, pois o corpo de prova foi consumido pela chama, tornando-se muito pequeno e caiu do suporte.

Amostras	CP	Comp. Queimado	Tempo	Taxa de Queima		
		(mm)	(s)	(mm/min)	Média (mm/min)	Desvio Padrão
OS	1*	90	240	22,5	23,4	1,3
	2*	85	210	24,3		
REPS1	1	35	0	auto extinguiu-se		
	3	40	0			
	3	35	0			
REPS1-G-S	1	30	9	auto extinguiu-se		
	2	50	12			
	3	45	12			
REPS1-G	1	30	12	auto extinguiu-se		
	2	30	1			
	3	30	12			
REPS2	1	35	14	auto extinguiu-se		
	2	25	14			
	3	27	20			
REPS2-G	1	30	2	auto extinguiu-se		
	2	20	3			
	3	20	2			
REPS1-G-5G	1	100	127	47,2	45,8	2,0
	2	100	135	44,4		
REPS1-G-10G	1*	75	76	59,2	58,4	1,1
	2*	75	78	57,7		
REPS1-G-15G	1*	90	70	77,1	72,7	6,2
	2*	90	79	68,3		
REPS2-G-5G-5A	1	100	165	36,4	35,1	1,7
	3	52	92	33,9		
REPS2-G-5A	1	100	210	28,6	30,7	2,6
	2	100	200	30,0		
	3	75	134	33,6		
REPS2-G-2,5A-2,5T	1	70	141	29,8	30,1	1,4
	2	60	114	31,6		
	3	100	208	28,8		

Tabela 17 - Resultados do teste de propagação de chamas horizontal

Fonte: Autor.

As amostras recicladas, sem adição de partículas, mantiveram a auto extinção da chama, proveniente da atuação do retardante de chamas (HBCD), presente no resíduo de EPS utilizado nesse trabalho. Porém, ao adicionar partículas de gesso no REPS, o material não resistiu a chama, propagando-a, eliminando fumaça e fuligem durante a combustão, que consumiu todo o comprimento (100 mm) do corpo de prova. A taxa de queima aumentou proporcionalmente ao aumento da quantidade de gesso presente no compósito.

Ao adicionar argila juntamente com o gesso no compósito (REPS2-G-5G-5A), a taxa de queima foi reduzida em 23%. Além disso, a adição de argila pura e argila misturada com TiO_2 , reduziu ainda mais a taxa de queima, chegando a atingir uma redução de 38%. Entretanto, essa redução da propagação de chamas não foi suficiente para que o material auto extinguisse a chama, como aconteceu nas composições sem adição de partículas.

De acordo com a norma D635, o material poderá ser classificado como HB (*horizontal burning*) se não houver sinal visível de combustão após a remoção da fonte de ignição, como ocorreu nas amostras REPS1, REPS1-G-S, REPS1-G, REPS2 e REPS2-G. Ou se a propagação de chama atingir a marca de referência de 100 mm e a taxa de queima não excede 40 mm/min, para amostras com espessuras entre 3 e 13 mm, como o caso das amostras REPS2-G-5G-5A, REPS2-G-5A e REPS2-G-2,5A-2,5T. Sendo que, a espessura das amostras foi de 3,2 mm, próximo ao limite mínimo, e mesmo assim a taxa de queima ficou abaixo dos 40 mm/min exigidos pela norma. Então, as amostras obtidas neste trabalho, exceto as composições com gesso, podem ser classificadas como HB, segundo a norma D635.

Então, os resíduos de EPS classe II, podem ser reciclados sem perder a propriedade antichamas e assim, pode ser utilizado para aplicações na construção civil, como fabricação de molduras, roda pés, roda tetos, placas para revestimento, batentes de portas e janelas, entre outros.

8.4.7. Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados para determinar o módulo de elasticidade, a tensão na ruptura e o alongamento na ruptura das amostras. As curvas, obtidas pela média dos resultados de ensaios de 5 corpos de prova, de cada

composição, são mostradas nas figuras 62 e 63, estes resultados são apresentados na Tabela 18.

Figura 62 - Curvas de tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração na máquina Instron, corpos de prova do lote 1

Fonte: Autor.

Figura 63 - Curvas de tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração na máquina Time Group, corpos de prova do lote 2

Fonte: Autor.

Amostras	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PS	44,5 ± 0,8	1,8 ± 0,1	2974 ± 22
REPS1	26,8 ± 1,1	2,1 ± 0,1	1522 ± 17
REPS1-G-S	25,0 ± 1,3	1,7 ± 0,1	1806 ± 20
REPS1-G	40,2 ± 2,6	3,2 ± 0,2	1371 ± 16
REPS1-G-5G	25,4 ± 0,8	3,0 ± 0,2	1508 ± 21
REPS1-G-10G	26,2 ± 0,7	2,8 ± 0,2	1507 ± 14
REPS1-G-15G	23,4 ± 1,0	2,3 ± 0,1	1505 ± 22
REPS2	21,5 ± 0,8	2,0 ± 0,1	955 ± 34
REPS2-G	24,9 ± 0,4	2,2 ± 0,1	1089 ± 47
REPS2-G-5G-5A	24,5 ± 0,6	2,3 ± 0,1	1020 ± 5
REPS2-G-5A	25,6 ± 0,3	2,5 ± 0,1	933 ± 21
REPS2-G-2,5A-2,5T	24,2 ± 1,3	2,2 ± 0,1	949 ± 21

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de resistência à tração

Fonte: Autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 18, algumas comparações podem ser realizadas:

- A amostra REPS1-G apresentou uma tensão na ruptura muito próxima ao da amostra PS virgem, porém com uma deformação na ruptura 74% maior, portanto é possível obter um poliestireno reciclado com resistência à tração próxima ao do material virgem, mas com uma vantagem significativa, o aumento da tenacidade do material, o que minimiza o problema da fragilidade.
- Comparando a amostra REPS1 com a amostra REPS1-G, houve um aumento de 58% no limite de resistência a tração, juntamente com um aumento de 94% na deformação na ruptura. Estes resultados comprovam a eficiência em tenacificar o REPS, pela adição de, apenas, 2% de glicerol. Entre as amostras REPS2 e REPS2-G, também foi notado o fenômeno de tenacificação, resultando em um aumento em todas as propriedades mecânicas expostas na Tabela 18.(59, 61)
- A adição de partículas de gesso reduziu a tensão na ruptura das amostras, levando a valores próximos ao do REPS sem glicerol, porém com uma maior deformação do corpo de prova ao final do ensaio. A perda de resistência e deformação foi proporcional a quantidade de gesso adicionado na amostra. No entanto, não houve mudanças significativas no valor do módulo de elasticidade dentre as amostras contendo gesso.

- A mistura de argila, gesso e TiO_2 não afetou significativamente a resistência à tração dos compósitos estudados neste trabalho. Estas partículas foram acrescentadas no EPS reciclado para estudo da estabilidade térmica e da propagação de chamas no material. Então, a manutenção das propriedades mecânicas, quando comparadas com o REPS2-G é um importante fator, visto que as propriedades térmicas e a propagação de chamas foram melhoradas. Além disso, houve um aumento de 13% na deformação da amostra REPS2-G-5A, sem causar perdas na tensão de ruptura do material, quando comparado com a amostra REPS2-G, outro indício de que a argila está esfoliada na matriz polimérica.
- Dentre as amostras recicladas, o maior módulo de elasticidade encontrado foi da amostra REPS1-G-S com valor de 1806 MPa, contudo os valores de resistência e deformação na ruptura foram menores que os valores da amostra REPS1, devido a fragilidade do material. A amostra REPS1-G apresentou módulo de elasticidade de 1371 MPa e maiores valores de tensão e deformação na ruptura que a amostra REPS1-G-S, este resultado mostrou que o processamento em extrusora foi fundamental para obtenção de um material tenacificado, com alta resistência à tração e alta deformação (40 MPa e 3,2%, respectivamente).
- As análises de FTIR mostram que os grupos funcionais presentes nas amostras REPS1 e REPS2 são os mesmos. Porém, o comportamento mecânico dessas amostras, em contato com o glicerol, foi muito diferente. Neste trabalho foi possível detectar, por meio das micrografias de MEV apresentadas na seção 7.4.5, que o retardante de chamas (HBCD) presente na amostra REPS2 está encapsulado em esferas, provocando regiões onde a concentração de HBCD é maior. Enquanto que, na amostra REPS1, não foi possível identificar regiões específicas nas quais pudessem haver um aglomerado de HBCD, mostrando uma distribuição do retardante de chamas mais uniforme. Sendo assim, as esferas de HBCD, presentes na amostra REPS2, com a porosidade induzida pela presença de glicerol, podem ter causado maior fragilidade no material, que deixou de alcançar patamares de propriedades tão altos como os da amostra REPS1.

Sendo assim, o melhor comportamento mecânico foi encontrado para as amostras tenacificadas com o plastificante glicerol. O aumento na resistência mecânica devido a adição de glicerol, pode ser justificado, pois o plastificante reduziu a temperatura de transição vítrea, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas, o que pode

induzir uma pequena e lenta cristalização que aumenta a resistência dos materiais tenacificados.(55)

O aumento da tenacidade, mesmo com baixa quantidade de plastificante, como 2% de glicerol, são muito significativos, pois o plastificante, com cadeias de massas molares muito baixas, possui uma difusividade relativamente alta e, com isso, pode atuar na interface da matriz polimérica com as microfibrilas, formadas durante a deformação plástica, reduzindo a tensão nesta região. Mesmo que inicialmente o glicerol apresente morfologia de bolhas, como visto nas micrografias de MEV-FEG, ele poderá difundir, durante a nucleação da microfibrila, ao longo da interface do polímero com a microfibrila, evitando o crescimento e a propagação de trincas.(56)

8.4.8. Ensaio de Resistência à Flexão

As curvas de resistência à flexão, obtidas pelas médias dos resultados dos ensaios de 5 corpos de prova de cada composição, são mostradas nas figuras 64 e 65.

Figura 64 - Curvas médias de resistência a flexão das amostras do lote 1

Fonte: Autor.

Figura 65 - Curvas médias de resistência a flexão das amostras do lote 2

Fonte: Autor.

Conforme apresentado anteriormente, os corpos de prova utilizados para execução dos ensaios de resistência à flexão possuem comprimento de 63 mm, espessura de 3 mm, largura de 12,5 mm e a distância entre os apoios foi de 40 mm.

Os resultados dos ensaios de flexão, baseados nas curvas médias das figuras 64 e 65, são apresentados na Tabela 19.

	Flexão na Ruptura (N)	Deflexão Máxima (mm)
PS	169 ± 3	4,6 ± 0,1
REPS1	68 ± 7	2,3 ± 0,2
REPS1-G-S	119 ± 10	3,1 ± 0,2
REPS1-G	134 ± 6	5,4 ± 0,4
REPS1-G-5G	84 ± 4	3,1 ± 0,3
REPS1-G-10G	96 ± 5	3,3 ± 0,3
REPS1-G-15G	60 ± 4	1,9 ± 0,1
REPS2	97 ± 9	3,9 ± 0,1
REPS2-G	84 ± 3	3,3 ± 0,1
REPS2-G-5G-5A	86 ± 12	3,4 ± 0,4
REPS2-G-5A	105 ± 1	4,6 ± 0,1
REPS2-G-2,5A-2,5T	77 ± 5	3,0 ± 0,1

Tabela 19 - Resultados dos ensaios de resistência à flexão

Fonte: Autor.

Comparando os dados, pode-se notar que a presença do glicerol melhorou a resistência mecânica à flexão nas amostras do lote 1, mais intensamente quando o polímero foi processado em extrusora, aumentando a força de flexão de 67,9 (REPS1) para 134,1 N (REPS1-G). A amostra REPS1-G-S também apresentou maior força de flexão na ruptura do que a amostra REPS, 118,7 e 67,9 N, respectivamente. A deformação na ruptura também aumentou quando o glicerol foi introduzido no polímero, de 2,3%, na amostra REPS1, para 5,4 e 3,1%, para as amostras REPS1-G e REPS1-G-S respectivamente. O aumento da força de flexão, em conjunto com o aumento da deformação no momento da ruptura, são resultados da maior mobilidade das cadeias poliméricas devido a presença do glicerol, característica que comprovou a plastificação do polímero, conforme observado também nos resultados de tração.(59, 61) Porém, observando a Figura 65 e a Tabela 19, comparando as amostras do lote 2, REPS2 e REPS2-G, não foi possível notar o efeito de plastificação, considerando os desvios padrões, as amostras apresentaram a mesma faixa de propriedades mecânicas.

As amostras dos compósitos com 5 e 10% de gesso conservaram a mesma deformação da amostra REPS-G-S, porém houve uma redução na resistência à flexão. O compósito contendo 15% de gesso apresentou menor resistência e menor deformação que as demais composições, este comportamento pode ser encontrado em compósitos que não foram devidamente homogeneizados e as partículas se apresentaram aglomeradas, essa aglomeração atua como um concentrador de tensões dentro da matriz polimérica e reduz a área de aderência entre a matriz e as partículas, então o material acaba rompendo antecipadamente. Sendo assim, a quantidade de 15% de gesso na matriz polimérica de REPS foi excessiva e acabou fragilizando o material.(58–60, 63)

A adição de 5% de argila no material (REPS2-G-5A) aumentou em 25% a força máxima de flexão e em 39% a deflexão máxima. Segundo a literatura, este comportamento é observado quando as camadas de argila MMT estão esfoliadas na matriz polimérica, restringindo a mobilidade das cadeias. Para que ocorra a esfoliação é necessário que haja um espaçamento entre as camadas das argilas, suficientemente alto, para que o polímero possa entrar entre essas camadas e ser adsorvido pela superfície da MMT organofilizada. Além disso, a organofilização

realizada deve ser compatível com o polímero da matriz polimérica, para que ocorra essa adsorção de forma efetiva e uniforme em todo o compósito.(85, 88, 199) O espaçamento entre as camadas foi calculado no item 8.2.1 e a morfologia do nanocompósito foi analisada na seção 8.4.5, comprovando a esfoliação da argila.

Quando partículas de gesso foram adicionadas juntamente com a argila (REPS2-G-5G-5A), não houve variações significativas nas propriedades mecânicas, se comparadas com a amostra REPS2-G. Porém, se comparada com a amostra REPS2-G-5A, nota-se que o gesso fragilizou o material, pois os valores de resistência à flexão são menores. O mesmo pode ser observado para a amostra REPS2-G-2,5A-2,5T. Novamente, a manutenção das propriedades de flexão, na presença de argila e dióxido de titânio, representa um ganho significativo se considerado o ganho na estabilidade térmica e na propagação de chamas deste nanocompósito.

8.4.9. Ensaio de Dureza Shore D

Em cada composição foram realizadas 10 medidas de dureza na escala Shore D, as médias e os desvios padrões encontrados estão apresentados na Tabela 20 e na Figura 66.

Amostras	Média	Desvio Padrão
PS	84,5	0,4
REPS1	83,7	0,5
REPS1-G-S	79,8	0,9
REPS1-G	81,6	0,4
REPS1-G-5G	76,2	0,7
REPS1-G-10G	81,0	1,0
REPS1-G-15G	79,0	0,6
REPS2	83,7	0,5
REPS2-G	82,1	0,7
REPS2-G-5G-5A	81,1	0,5
REPS2-G-5A	80,5	0,5
REPS2-G-2,5A-2,5T	81,7	0,5

Tabela 20 - Resultados das leituras de dureza Shore D

Fonte: Autor.

Figura 66 - Ensaio de dureza Shore D, médias e desvios padrões

Fonte: Autor.

De acordo com os dados apresentados, a adição de glicerol pôde reduzir a dureza do polímero reciclado em apenas 5%, reduzindo a média de 83,7 J (REPS1 e REPS2) para 79,8 J (REPS-G-S). Porém, quando o material foi processado em extrusora, a perda de dureza foi ainda menor, em torno de 2%. Sendo que o ganho na deformação do material plastificado com glicerol pode atingir níveis até 94% maior que o material sem o plastificante, além de um aumento na resistência mecânica de até 38%, conforme relatado no item 8.4.7 deste trabalho. Assim, a redução na dureza desse material não deve ser interpretada como uma perda de propriedade, pois o PS é um material muito frágil e quebradiço, uma redução na dureza pode acarretar em um material mais dúctil e flexível, como confirmado pelos ensaios de tração e flexão.

A adição de partículas de gesso calcinado, também reduziu a dureza do material quando comparado ao material já plastificado com glicerol. A redução máxima, dessas composições, foi de 6%, para a amostra REPS1-G-15G.

A adição de argila não provocou variações significativas na dureza do material, pois considerando o valor do desvio padrão e as médias, todas as durezas estão na mesma faixa, quando comparadas as amostras REPS2-G, REPS2-G-5G-5A, REPS2-G-5A e REPS2-G-2,5A-2,5T. Porém, de acordo com os ensaios de tração e flexão a amostra REPS2-G-5A possui maior ductilidade e maior resistência que a amostra REPS-G, mesmo sem sofrer alterações na dureza.

8.5. Resultado das Caracterizações das Amostras Impressas em 3D

Análises de MEV, dureza e resistência a tração foram realizadas nos corpos de prova impressos em 3D, visando a caracterização do material reciclado nesta aplicação e a comparação com as amostras injetadas das mesmas composições.

As amostras impressas em 3D receberam o sufixo “i” na nomenclatura, REPS1i, REPS1-Gi e REPS1-G-10Gi, e foram comparadas com as amostras injetadas REPS1, REPS1-G e REPS1-G-10G.

8.5.1. MEV

Na Figura 64, são mostradas as micrografias obtidas por MEV das amostras impressas em 3D, REPS1i (a, b), REPS1-Gi (d) e REPS1-G-10Gi (f), e das amostras injetadas REPS1 (c), REPS1-G (e) e REPS1-G-10G (g), com aumento de 500x, exceto para a micrografia 64a, na qual foi utilizado um aumento de 100x.

Observando a micrografia 64a, podem ser observados os espaços vazios, destacados pelos retângulos vermelhos. Estes espaços vazios são inevitáveis, devido ao método de manufatura, mesmo que o preenchimento seja de 100%. Este percentual de preenchimento, define a distância que as linhas de impressão serão depositadas na mesa, se uma linha tangência a outra, o percentual é 100%, porém, devido ao formato redondo do filamento, mesmo tangenciando as linhas e sobrepondo as camadas, formando vazios na estrutura do corpo de prova ou de peças, impressos em 3D.

Figura 67 – Micrografias das amostras impressas em 3D (a, b, d, f) e injetadas (c, e, g)

Fonte: Autor.

As micrografias 67b e 67c mostraram a matriz polimérica das amostras REPS1i e REPS1, respectivamente, sem presença de poros. O espaço vazio, destacado pelo retângulo azul, observado na imagem 67b, é o espaçamento entre as linhas de impressão 3D. As amostras contendo glicerol apresentaram poros na matriz polimérica para amostras injetadas e impressas em 3D, conforme destacado pelos círculos amarelos e verdes, nas imagens d, e, f, g. No entanto, a amostra impressa em 3D contendo gesso (REPS1-G-10Gi, imagem 67f), apresentou poros excessivamente maiores que a amostra injetada (REPS1-G-10G, imagem 67g), conforme destacado pelos círculos verdes.

8.5.2. Ensaio de Dureza Shore D

De acordo com os resultados apresentados na Figura 68, a adição de glicerol reduziu a dureza do material injetado (REPS1-G) e do material impresso em 3D (REPS1-Gi), porém mais intensamente no material impresso em 3D. Uma redução na dureza pode resultar em um material mais dúctil e flexível, conforme confirmado por testes de tração. Comparando as amostras sem glicerol e as amostras com gesso, injetadas e impressas em 3D, não foi constatado mudança significativa na dureza Shore D das superfícies das amostras. Isso ocorre, pois a superfície do corpo de prova impresso em 3D apresenta uma morfologia contínua e um aspecto tão uniforme e liso quanto as superfícies das amostras injetadas.

Figura 68 - Dureza Shore D das amostras injetadas e impressas em 3D

Fonte: Autor.

8.5.3. Ensaio de Resistência à Tração

Os resultados do ensaio de tração, realizado em 5 corpos de prova de cada amostra, são mostrados na Figura 69 e na Tabela 21.

Figura 69 - Curvas de tensão x deformação do ensaio de resistência à tração das amostras injetadas e impressas em 3D

Fonte: Autor.

Amostras	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PS	$44,5 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,06$	2974 ± 22
REPS1	$26,8 \pm 1,1$	$2,1 \pm 0,14$	1522 ± 17
REPS1-G	$40,2 \pm 2,6$	$3,2 \pm 0,17$	1371 ± 16
REPS1-G-10G	$26,2 \pm 0,7$	$2,8 \pm 0,17$	1507 ± 14
REPS1i	$15,0 \pm 3,5$	$1,4 \pm 0,30$	1217 ± 20
REPS1-Gi	$24,0 \pm 1,2$	$6,7 \pm 0,33$	1331 ± 19
REPS1-G-10Gi	$24,0 \pm 2,0$	$2,3 \pm 0,25$	1507 ± 13

Tabela 21 - Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras injetadas e impressas em 3D

Fonte: Autor.

Comparando as amostras REPS1 injetadas com as REPS1i impressas em 3D, houve uma redução na resistência à tração de aproximadamente 50%, assim como houve

uma redução no módulo de elasticidade de 20%, devido aos vazios inerentes da manufatura de impressão 3D, conforme mostrado nas micrografias.

No entanto, houve um aumento de 300% na deformação da amostra de REPS1-Gi, se comparada a mesma composição injetada (REPS1-G), atingindo 6,7% de deformação no momento da ruptura. O módulo de elasticidade entre essas amostras não variou significativamente, porém a resistência à tração foi reduzida em 50%. Esses resultados mostraram, novamente, que os espaços vazios, na morfologia do corpo de prova impresso em 3D, afetaram significativamente as propriedades finais de peças manufaturadas por essa tecnologia.

Avaliando as propriedades das amostras REPS1-G-10G e REPS1-G-10Gi, foi constatado que não houve variações significativas nas propriedades mecânicas. Este comportamento pode ser atribuído a presença das partículas de gesso, que evitou a formação de bolhas durante a fabricação do filamento e durante a impressão 3D, tornaram o filamento mais uniforme e a impressão mais rápida, fácil e sem interrupções, como aconteceu nas outras amostras desse trabalho. Confirmando assim, que filamentos com menor variação de diâmetro e melhor rugosidade superficial, possibilitaram a impressão 3D mais estável, refletindo em melhores propriedades finais das peças manufaturadas por essa tecnologia aditiva, que podem ser similares as propriedades de materiais injetados.(167, 170, 171)

Sendo assim, é possível uma valorização do REPS por meio da fabricação de filamentos para impressão, possibilitando a reciclagem economicamente viável.

9. CONCLUSÕES

O gesso pós consumo pôde ser calcinado à 100°C, devido ao tamanho das partículas facilitarem a remoção de água estrutural presente na amostra antes da calcinação.

A reciclagem do EPS pôde ser realizada, sem degradação, utilizando o acetato de etila para redução do volume da amostra, para posterior processamento em extrusora. A redução no volume do material, resulta em redução dos custos com transporte e armazenagem para as indústrias recicladoras.

2% de glicerol tenacificou o REPS melhorando as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica. Além de manter a autoextinção da chama durante os ensaios de propagação de chamas.

Gesso, argila e TiO_2 aumentaram a estabilidade térmica, porém facilitaram a propagação de chamas no material.

Foi possível a impressão 3D dos materiais reciclados, porém a uniformidade do filamento determinou a qualidade da impressão e as propriedades finais das peças, as quais atingiram patamares similares a de peças injetadas.

De acordo com os resultados obtidos e discutidos, esse trabalho propõe duas áreas de aplicação para o EPS classe II reciclado, a impressão 3D e a construção civil.

BIBLIOGRAFIA

1. ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2017**. Disponível em: <http://abrelpe.org.br/pdfs/panorama/panorama_abrelpe_2017.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2019.
2. ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA. **Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2018**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/08/perfil-2018-web.pdf>>. Acesso em: 5 nov. 2019.
3. ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA. **Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2016**. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2017/Perfil_2016_Abiplast_web.pdf>. Acesso em: 22 maio. 2018.
4. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 431, de 24 de maio de 2011. Altera o art. 3º da Resolução 307, de 5 de julho de 2002. **Conselho Nacional do Meio Ambiente – Conama**, 2011.
5. BRASIL. Decreto - Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**, 2010.
6. PINHEIRO, S. M. M. **Gesso reciclado: Avaliação de propriedades para uso em componentes**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011.
7. WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2012.
8. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, São Paulo: Artliber Editora, 2006, 282,p
9. JIANG, L. et al. Direct introduction of elemental sulfur into polystyrene: A new method of preparing polymeric materials with both high refractive index and Abbe number. **Polymer**, v. 180, n.10, p. 121715, 2019.
10. MONTENEGRO, R. S. P. et al. **Poliestireno.Complexo Químico BNDES**. São Paulo, out. 1997. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/poliesti.pdf>. Acesso em: 1 jan. 2016
11. WÜNSCH, J. R. **Polystyrene: Synthesis, Production and Applications**. 1. ed. Shropshire: Rapra, 2000.
12. BRYDSON, J. A. Plastics Based on Styrene. In: **Plastics Materials**. 6th. ed. Oxford: British Plastics and Rubber, 1995. p. 410–448.
13. KIM, S. J. et al. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene into Styrene by Fe-Graphitic Catalysts. **ACS Nano**, v. 13, n. 5, p. 5893–5899, 2019.
14. RAO, S. M. et al. Surface barriers as dominant mechanism to transport limitations in hierarchically structured catalysts – Application to the zeolite-catalyzed alkylation of benzene with ethylene. **Chemical Engineering Journal**, v. 329, p. 45–55, 2017.
15. VAUGHAN, B. A. et al. Mechanistic studies of single-step styrene production using a rhodium(I) catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 4, p.

1485–1498, 2017.

16. OLIVEIRA, S. J. **Obtenção De Catalisadores De Óxidos De Ferro Contendo Magnésio Para A Síntese De Estireno**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2012.

17. PRATHAP, C. et al. Promotional role of Ceria in CeO₂/MgAl₂O₄ spinel catalysts in CO₂ assisted selective oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 79, p. 97–105, 2019.

18. MADDULURI, V. R. et al. La₂O₃ promotional effect to Co₃O₄/γ-Al₂O₃ catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ as soft oxidant. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 23, n. 6, p. 678–690, 2018.

19. DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. Energy Efficient Styrene Process: Design and Plantwide Control. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 12, p. 4890–4905, 2019.

20. LEE, W. J.; FROMENT, G. F. Ethylbenzene dehydrogenation into styrene: Kinetic modeling and reactor simulation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 23, p. 9183–9194, 2008.

21. SADEGHI, E.; SAKET OSKOUI, M.; KHATAMIAN, M. Comparison of single-bed oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with double-bed using CO₂. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 7, p. 1–11, 2019.

22. HUANG, J. et al. Precisely Controlled Polymerization of Styrene and Conjugated Dienes by Group 3 Single-Site Catalysts. **ChemCatChem**, v. 10, n. 1, p. 42–61, 2018.

23. CALLISTER, W. D. J. Estruturas Poliméricas. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5th. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002. p. 308–326.

24. ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

25. JIANG, W. et al. Research on thermal runaway process of styrene bulk polymerization. **Process Safety Progress**, v. 37, n. 2, p. 276–282, 2018.

26. WANG, W. et al. Thermal research on the uncontrolled behavior of styrene bulk polymerization. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 57, n. December 2018, p. 239–244, 2019.

27. LIANG, X. M. et al. Thermal analysis of the styrene bulk polymerization and characterization of polystyrene initiated by two methods. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 4, p. 432–443, 2019.

28. ZHAO, L. et al. Probing into Styrene Polymerization Runaway Hazards: Effects of the Monomer Mass Fraction. **ACS Omega**, v. 4, n. 5, p. 8136–8145, 2019.

29. TAŞDEMİR, M.; GÜLSOY, H. Ö. Physical and Mechanical Properties of Iron Powder Filled Polystyrene Composites Polystyrene Composites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering ISSN:**, v. 45, n. 11, p. 1207–1277, 2007.

30. HAGE JUNIOR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 6–9, 1998.

31. LEE, R. **Know Your Options for Foaming Sheet**. Ohio, EUA, abr. 2015. Disponível em: <<https://www.ptonline.com/articles/know-your-options-for-foaming->

sheet>. Acesso em: 18 jul. 2018

32. WELSH, G. C. Polystyrene packaging applications: Foam sheet and oriented sheet. In: **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. 1st. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2001. p. 233–246.

33. LIM, J. Y. et al. 3D X-rays application for precision measurement of the cell structure of extruded polystyrene. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 103, n. 1, p. 1–5, 2015.

34. HAN, R. S.; ZHU, G. Q.; ZHANG, G. W. Experiment study on the ignition point of xps foam plastics. **Procedia Engineering**, v. 52, p. 131–136, 2013.

35. GROTE, Z. V.; SILVEIRA, J. L. **Estudo Energético E Econômico Aplicado A Um Processo De Reciclagem De Poliestireno Expandido (Isopor)**In: BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL ENGINEERING AND SCIENCES, 9., 2002, Caxambu. **Anais...**Caxambu - MG: 2002

36. SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, n. November, p. 246–263, 2015.

37. EAVES, D. **Handbook of Polymer Foams**. 1 Ed. ed. Shawbury, UK: Rapra, 2004.

38. ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA. **Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2015**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/site/publicacoes/perfil-2015>>. Acesso em: 21 out. 2016.

39. GORNI, A. A. **A Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo**. Disponível em: <www.ingaprojetos.com.br>. Acesso em: 21 out. 2016.

40. ABIQUIM. **EPS BRASIL**. Disponível em: <<http://www.epsbrasil.eco.br/noticia/view/38/reciclagem-e-transformacao-do-eps-pos-consumo-em-novos-produtos-e-solucoes.html>>. Acesso em: 22 maio. 2018.

41. MAHARANA, T.; NEGI, Y. S.; MOHANTY, B. Review article: recycling of polystyrene. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 46, n. 7, p. 729–736, 2007.

42. TERMOTÉCNICA. **Reciclagem**. Disponível em: <<http://www.termotecnica.ind.br/reciclagem/>>. Acesso em: 25 out. 2016.

43. KNAUF. **Knauf Isopor® é comprometida com o meio ambiente para transformar o Brasil em um país sustentável**. Disponível em: <<http://www.knauf-isopor.com.br/component/k2/knauf-isopor-e-comprometida-com-o-meio-ambiente-para-transformar-o-brasil-em-um-pais-sustentavel?Itemid=580&highlight=WyJyZWNPY2xhZ2VtIl0=>>>. Acesso em: 25 out. 2016.

44. ABRAPEX - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO POLIESTIRENO EXPANDIDO. **Reciclagem**. Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br/61Recicla.html>>. Acesso em: 1 jan. 2016.

45. GARCÍA, M. T. et al. Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 11, n. 1, p. 2–5, 2009.

46. ERCROS. **Acetato de Etilo**. Disponível em: <http://www.ercros.es/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=753&Itemid=647>. Acesso em: 1 jan. 2016.
47. SINGHAL, R.; ISHITA, I.; SOW, P. K. Integrated Polymer Dissolution and Solution Blow Spinning Coupled with Solvent Recovery for Expanded Polystyrene Recycling. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 6, p. 1240–1251, 2019.
48. CELLA, R. F. et al. Polystyrene recycling processes by dissolution in ethyl acetate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 18, p. 1–7, 2018.
49. YOSHIDA, E.; TERADA, Y. Micelle formation of a nonamphiphilic poly(vinylphenol)-block-polystyrene diblock copolymer in ethyl acetate. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, n. 11, p. 1190–1196, 2005.
50. SARKIS, C. E. **Reciclagem De Poliestireno Expandido (EPS) Para Uso na Fabricação De Perfilados De Poliestireno (PS)**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
51. BORSOI, C. **Compósitos de poliestireno e poliestireno expandido reciclado reforçado com fibras de curauá: propriedades e degradação**. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2012.
52. CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1599–1602, 2002.
53. RABELLO, M.; DE PAOLI, M. A. **Aditivação de Termoplásticos**. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.
54. OOI, Z. X. et al. The Comparison Effect of Sorbitol and Glycerol as Plasticizing Agents on the Properties of Biodegradable Polyvinyl Alcohol/Rambutan Skin Waste Flour Blends. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 4, p. 432–437, 2012.
55. VELASQUEZ, D. et al. Effect of crystallinity and plasticizer on mechanical properties and tissue integration of starch-based materials from two botanical origins. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 180–187, 2015.
56. PLUMMER, C. J. G.; DONALD, A. M. Disentanglement and crazing in glassy polymers. **Macromolecules**, v. 23, n. 17, p. 3929–3937, 1990.
57. PERKINS, W. G. Polymer Toughness and Impact Resistance. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 12, p. 2445–2460, 1999.
58. ARGON, A. S.; COHEN, R. E.; MOWER, T. M. Mechanisms of toughening brittle polymers. **Materials Science and Engineering A**, v. 176, n. 1–2, p. 79–90, 1994.
59. SJOERDSMA, S. D. The effect of glycerol on the crazing behaviour of polystyrene in relation to the craze boundary temperature. **Polymer**, v. 27, n. 2, p. 164–168, 1986.
60. KINLOCH, A. J.; YUNG, R. J. Glassy Polymers I - Thermoplastics. In: **Fracture Behaviour of Polymers**. 5th. ed. London: Chapman and Hall, 1995. p. 229–285.
61. ANDRESON, T. Elastic-plastic fracture mechanics. In: **Fracture mechanics : fundamentals and applications**. 3rd. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. p. 117–182.

62. FISHMAN, M. L. et al. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 317–325, 2000.
63. RABELLO, M. S. Modificadores de Impacto. In: **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artlibert, 2000. p. 211–230.
64. MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. Mechanisms of plasticizers action. In: _____. **Handbook of Plasticizers**. 3rd. ed. Toronto: Elsevier, 2012. p. 119–134.
65. BOCQUÉ, M. et al. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 11–33, 2016.
66. HOUWINK, R. In: CONGRESS PURE AND APPLIED CHEMISTRY, XI., 1947, London. **Proceedings...** London: Pure and Applied Chemistry, 1947, p. 575–583
67. CLARK, F. W. **Chemistry & Industry**, v. 60, p. 225–229, 1941.
68. KIRKPATRICK, A. Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect. **Journal of Applied Physics**, n. 11, p. 255, 1940.
69. AIKEN, W. et al. W. Aiken, T. Alfrey, A. Janssen, H. Mark. **J. Polym. Sci.**, v. 2, p. 178–198, 1947.
70. DOOLITTLE, A. K. Application of a mechanistic theory of solvent action to plasticizers and plasticization. **Journal of Polymer Science**, v. 2, p. 121, 1947.
71. FOX, T. G.; FLORY, P. J. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, p. 2384, 1948.
72. FLORY, P. J. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1057, 1940.
73. MOORSHEAD, T. C. **Advances in PVC Compounding and Processing**. 1st. ed. London: M. Kaufman and Sons, 1962.
74. SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 6–13, 2010.
75. SCHLEMMER, D.; DE OLIVEIRA, E. R.; SALES, M. J. A. Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers: Preparation and thermal characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 635–638, 2007.
76. AFRODITI CHATZIFRAGKOU et al. Biotechnological conversions of biodiesel derived waste glycerol by yeast and fungal species. **Energy**, v. 36, n. 2, p. 1097–1108, 2011.
77. WANG, Z. et al. Glycerol production by microbial fermentation: a review. Elsevier, v. 19, n. 3, p. 201–223, Junho 2001. **Biotechnology Advances**, v. 19, n. 3, p. 201–223, 2001.
78. RAMOS, M. J. et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261–268, 2009.
79. GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 378, p. 453–461, 2011.

80. BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. DE. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.
81. PAGLIARO, M.; ROSSI, M. The Future of Glycerol - New Usages for a Versatile Raw Material. In: **American Journal of Therapeutics**. Cambridge: RSC Publishing, 2009. p. 466.
82. CALLISTER, W. D. J. Compósitos. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 358–386.
83. MALLICK, P. K. Introduction. In: **Composites Engineering Handbook**. New York: Marcel Dekker, 1997. p. 1–50.
84. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.
85. HUSSAIN, F. et al. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of COMPOSITE MATERIALS**, v. 40, n. 175, p. 1511–1575, 2006.
86. VOSSSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS / PA e argilas Organofílicas**. (s.l.) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
87. PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213–226, 2008.
88. ZHU, T. T. et al. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 169, n. December 2018, p. 48–66, 2019.
89. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2017**. 1st. ed. Washington: U.S. Geological Survey, 2017. v. 1
90. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2016**. 1st. ed. Washington: U.S. Geological Survey, 2016.
91. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2015**. 1st. ed. Washington: U.S. Geological Survey, 2015.
92. LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. Sumário Mineral 2015. **DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral**, v. 35, p. 135, 2016.
93. ARÁNGUEZ, E. et al. Contaminates atmosféricos y su vigilancia. **Revista Española de Salud Pública**, v. 73, n. 2, p. 1–3, 2001.
94. ARAÚJO, S. M. S. A Ação Do Estado E O Meio Ambiente No Polo Gesso Do Araripe- Pe Nos Anos De 1990 E 2000. **Rios Eletrônica**, v. 7, n. 7, p. 91–102, 2013.
95. MEDEIROS, M. S. **Poluição ambiental por exposição à poeira de Gesso: impactos na saúde da população**. Recife: Fundação Oswaldo Cruz, 2003.
96. PENG, Z.; MA, L.; GONG, X. Comparison of life cycle environmental impacts between natural gypsum board and FGD gypsum board. **Key Engineering Materials**, v. 599, p. 15–18, 2014.

97. FILHO, A. A. Q.; NETO, A. A. A.; DANTAS, J. O. C. Gipsita - Sumário Mineral 2014. **DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral**, v. 1, p. 2, 2015.
98. FERNANDEZ, J. A. B.; ROMA, J. C.; MOURA, A. A. M. **Diagnóstico dos resíduos sólidos da construção civil**. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.ipea.gov.br>>. Acesso em: 1 jan. 2017
99. KOST, D.; NESTER, J.; DICK, W. A. Gypsum as a soil amendment to enhance water quality by reducing soluble phosphorus concentrations. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 73, n. 1, p. 22A–24A, 2018.
100. JIMÉNEZ-RIVERO, A.; GARCÍA-NAVARRO, J. Characterization of quality recycled gypsum and plasterboard with maximized recycled content. **Materiales de Construcción**, v. 67, n. 328, p. 137, 2017.
101. MACDONALD, G. J. F. Anhydrite-gypsum equilibrium relations. **American Journal of Science**, v. 251, n. 12, p. 884–898, 1953.
102. HULETT, G. A.; ALLEN, L. E. The solubility of gypsum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 24, n. 7, p. 667–679, 1902.
103. JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Gesso de construção civil. In: **Materiais de construção civil**. 1st. ed. São Paulo: Ibracon, 2007. p. 727–760.
104. BARBOSA, A. A. et al. Caracterização química , mecânica e morfológica do gesso β obtido do pólo do Araripe. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 501–508, 2014.
105. LEE, J. H.; OGURA, H. Reaction characteristics of various gypsum as chemical heat pump materials. **Applied Thermal Engineering**, v. 50, n. 2, p. 1557–1563, 2013.
106. CUNNINGHAM, W. A.; DUNHAM, R. M.; ANTES, L. L. Hydration of Gypsum Plaster. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 10, p. 2402–2408, 1952.
107. HANSEN, W. C. Hydration of Gypsum. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 611–613, 1930.
108. SHAO, D. et al. Preparation of Whitening Dihydrate Gypsum and Short Columnar α -Hemihydrate Gypsum with FGD Gypsum. **Crystal Research and Technology**, v. 52, n. 9, p. 1–11, 2017.
109. ERBS, A. et al. Properties of recycled gypsum from gypsum plasterboards and commercial gypsum throughout recycling cycles. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 1314–1322, 2018.
110. ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil - 2016**. Disponível em: <www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2016.pdf>. Acesso em: 22 maio. 2018.
111. BARDELLA, P. S.; CAMARINI, G. **Propriedades de gesso reciclado para utilização na construção civil** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...Foz do iguaçu - PR: 2006**
112. BARDELLA, P. S. **Análise das Propriedades de Pastas de Gesso de Construção Reciclado**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011.
113. MADARIAGA, F. J. G.; MACIA, J. L. Mezclas de residuos de poliestireno expandido (EPS) conglomerados con yeso o escayola para su uso en la construcción.

Informes de la Construcción, v. 60, n. 509, p. 35–43, 2008.

114. MACHADO, M. D. S. **Nanocompósito de poliestireno reciclado, bentonita sódica e hemi-hidrato de sulfato de cálcio: Obtenção e Caracterização**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2016.

115. KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 7, p. 902–958, 2010.

116. LAOUTID, F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. **Materials science & engineering**, v. 63, n. 3, p. 100–125, 2009.

117. LESZCZYŃSKA, A. et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. **Thermochimica Acta**, v. 453, n. 2, p. 75–96, 2006.

118. MORGAN, A. B. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: A review of commercial and open literature systems. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, n. 4, p. 206–217, 2006.

119. MORGAN, A. B. et al. Flammability of polystyrene layered silicate (clay) nanocomposites: Carbonaceous char formation. **Fire and Materials**, v. 26, n. 6, p. 247–253, 2003.

120. NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M. Review New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. **Polymer international**, v. 57, p. 431–448, 2008.

121. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR9442 - Materiais de construção - determinação do índice de propagação superficial de chama pelo método do painel radiante**. Rio de Janeiro, 1986.

122. SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

123. GOMES, L. V. R. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno reforçados com argila verde lodo e fibra da castanha-do-brasil**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2016.

124. PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas : comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 1–8, 2007.

125. CALLISTER JR., W. D. A Estrutura de Sólidos Cristalinos. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 20–44.

126. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer layered silicate nanocomposites preparation properties. **Materials Science and Engineering**, v. 28, n. March, p. 1–63, 2000.

127. BOURBIGOT, S.; GILMAN, J. W.; WILKIE, C. A. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 3, p. 483–492, 2004.

128. XING, W. et al. Enhanced thermal stability and flame retardancy of polystyrene

by incorporating titanium dioxide nanotubes via radical adsorption effect. **Composites Science and Technology**, v. 133, p. 15–22, 2016.

129. NAGY, D.; KÓKAI, E. Polymer-based nanocomposites with nanoclay. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 448, n. 1, p. 448, 2018.

130. AHMED, L. et al. Study of thermal and mechanical behaviors of flame retardant polystyrene-based nanocomposites prepared via in-situ polymerization method. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 49, p. 228–239, 2017.

131. XIE, W. et al. A Study of the Effect of Surfactants on the Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, n. 1, p. 214–222, 2003.

132. ZHU, J. et al. Fabrication of a novel “loose” nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan-Montmorillonite nanosheets for dyes purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 184–193, 2015.

133. RAPACZ-KMITA, A. et al. Thermal, structural and mechanical analysis of polymer/clay nanocomposites with controlled degradation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, n. 1, p. 389–398, 2017.

134. LIU, Z. et al. A facile strategy for preparing Gemini surfactant-modified montmorillonite and its effect on the morphology and mechanical properties of polyethylene/polystyrene. **Polymer Composites**, v. 40, n. 8, p. 3254–3263, 2019.

135. HUANG, W. et al. Bi-axially Oriented Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite Films. **RSC Advances**, v. 5, n. 72, p. 58191–58198, 2015.

136. BARTOLOMEI, S. S. et al. Investigation of the effect of titanium dioxide and clay grafted with glycidyl methacrylate by gamma radiation on the properties of EVA flexible films. **Radiation Physics and Chemistry**, n. April, ago. 2018.

137. YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, n. February, p. 19–27, 2018.

138. ORTIZ-BUSTOS, J. et al. Versatile titanium dioxide nanoparticles prepared by surface-grown polymerization of polyethylenimine for photodegradation and catalytic CeC bond forming reactions reactions. **Molecular Catalysis**, v. 475, n. April, p. 110501, 2019.

139. CHEN, T. et al. Fire, thermal and mechanical properties of TPE composites with systems containing piperazine pyrophosphate (PAPP), melamine phosphate (MPP) and titanium dioxide (TiO₂). **Plastics, Rubber and Composites**, v. 48, n. 4, p. 149–159, 2019.

140. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003.

141. CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

142. PASHAEI, S.; HOSSEINZADEH, S.; NAZANIN M. Fabrication and characterization of nanostructured TiO₂ and turmeric spent incorporated polystyrene hybrid nano composites. **Iranian Chemical Communication**, v. 5, p. 16–27, 2017.

143. REHIM, M. H. A.; YOUSSEF, A. M.; GHANEM, A. Polystyrene/hydrophobic TiO₂ nanobelts as a novel packaging material. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 9, p. 2353–2362, 2015.
144. MADANI, M. et al. PS/TiO₂ (Polystyrene/Titanium Dioxide) Composite Nanofibers With Higher Surface-to-Volume Ratio Prepared by Electrospinning: Morphology and Thermal Properties. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, v. 53, n. 11, p. 2407–2412, 2013.
145. SANG, X. M. et al. Preparation and characterization of nano-TiO₂ doped polystyrene materials by melt blending for inertial confinement fusion. **Journal of Macromolecular Science - Physics**, v. 43 B, n. 4, p. 871–882, 2004.
146. MOTAWIE, A. M. et al. Physicomechanical properties of nano polystyrene nanocomposites. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 261–276, 2017.
147. ATTIA, N. F.; ZAYED, M. Nanoparticles Decorated on Resin Particles and Their Flame Retardancy Behavior for Polymer Composites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.
148. WU, Y.; SONG, L.; HU, Y. Thermal Properties and Combustion Behaviors of Polystyrene/Surface-Modified TiO₂ Nanotubes Nanocomposites. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 6, p. 647–653, 2012.
149. SECRETARIA DO ESTADO DOS NEGÓCIOS DA SEGURANÇA PÚBLICA. POLÍCIA MILITAR. Instrução Técnica nº 10 - Controle de materiais de acabamento e de revestimento. **Corpo de Bombeiros**, p. 217–226, 2011.
150. SECRETARIA DO ESTADO DOS NEGÓCIOS DA SEGURANÇA PÚBLICA. POLÍCIA MILITAR. Instrução Técnica nº 08 - Resistência ao fogo dos elementos de construção. **Corpo de Bombeiros**, p. 191–202, 2011.
151. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR11948 - Poliestireno expandido para isolamento térmica - Determinação de flamabilidade**. Rio de Janeiro, 2007.
152. EUROPEAN MANUFACTURERS OF EPS. **Behaviour of EPS in case of fire**. Disponível em: <http://osfm.fire.ca.gov/codedevelopment/pdf/wgfsbim/EUMEPS_FireBehavior.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2016.
153. GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 23–38, 1998.
154. IRVINE, D. J.; MCCLUSKEY, J. A.; ROBINSON, I. M. Fire hazards and some common polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 3, p. 383–396, 2000.
155. ASTM - AMERICAN STANDARD TEST MATERIALS. **E84 - Standard test method for surface burning characteristics of building materials**. West Conshohocken, PA, USA, 2018.
156. PIERONIA, M. C.; LEONELB, J.; FILLMANNA, G. Retardantes de chama bromados: uma revisão. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 317–326, 2017.
157. MINISTRY OF ENVIRONMENT. National Implementation Plan Stockholm Convention. **Brazilian Institute of Environment and Natural Renewable Resources**, p. 178, 2015.

158. IBHAZEHI EBO, K. et al. Brain-derived neurotrophic factor (BDNF) ameliorates the suppression of thyroid hormone-induced granule cell neurite extension by hexabromocyclododecane (HBCD). **Neuroscience Letters**, v. 493, n. 1, p. 1–7, 2011.
159. LI, T. et al. Polyaniline/montmorillonite nanocomposites as an effective flame retardant and smoke suppressant for polystyrene. **Synthetic Metals**, v. 221, p. 28–38, 2016.
160. LU, H.; WILKIE, C. A. Study on intumescent flame retarded polystyrene composites with improved flame retardancy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2388–2395, 2010.
161. ZHU, J.; WILKIE, C. A. Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites. **Polymer International**, v. 49, n. 10, p. 1158–1163, 2000.
162. WANG, D.; ECHOLS, K.; WILKIE, C. A. Cone calorimetric and thermogravimetric analysis evaluation of halogen-containing polymer nanocomposites. **Fire and Materials**, v. 29, n. 5, p. 283–294, 2005.
163. IDUMAH, C. I.; NWUZOR, I. C. Novel trends in plastic waste management. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 11, p. 1–14, 2019.
164. ZANDER, N. E. et al. Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials. **Additive Manufacturing**, v. 25, n. October 2018, p. 122–130, 2019.
165. RAHIMIZADEH, A. et al. Recycling of fiberglass wind turbine blades into reinforced filaments for use in Additive Manufacturing. **Composites Part B: Engineering**, v. 175, n. February, p. 107101, 2019.
166. REICH, M. J. et al. Mechanical Properties and Applications of Recycled Polycarbonate Particle Material Extrusion-Based Additive Manufacturing. **Materials**, v. 12, n. 1642, p. 1–18, 2019.
167. SPOERK, M. et al. Mechanical Recyclability of Polypropylene Composites Produced by Material Extrusion-Based Additive Manufacturing. **Polymers**, v. 11, n. 8, p. 1318, 2019.
168. WU, G.-H.; HSU, S. Review: Polymeric-Based 3D Printing for Tissue Engineering. **Journal of Medical and Biological Engineering**, v. 35, n. 3, p. 285–292, 2015.
169. LIGON, S. C. et al. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. **Chem. Rev.**, v. 117, p. 10212–10290, 2017.
170. LEE, C.-Y.; LIU, C.-Y. The influence of forced-air cooling on a 3D printed PLA part manufactured by fused filament fabrication. **Additive Manufacturing**, v. 25, p. 196–203, 2019.
171. BAKRANI BALANI, S. et al. Influence of printing parameters on the stability of deposited beads in fused filament fabrication of poly(lactic) acid. **Additive Manufacturing**, v. 25, p. 112–121, 2019.
172. SYNTH. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ) - Glicerina**Labsynth. Diadema: (s.n.). Disponível em: <www.labsynth.com.br>.
173. ASTM - AMERICAN STANDARD TEST MATERIALS. **D635-03 Standard Test Method for Rate of Burning and / or Extent and Time of Burning of Plastics in a**

Horizontal Position. West Conshohocken, PA, USA, 2003. Disponível em: <www.astm.org>

174. ASTM - AMERICAN STANDARD TEST MATERIALS. **D 638 - Standard test method for tensile properties of plastics.** West Conshohocken, PA, USA, 2014.

175. ASTM - AMERICAN STANDARD TEST MATERIALS. **D 790 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials 1.** West Conshohocken, PA, USA, 2003.

176. DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 53505 - Prüfung von Kautschuk - Shore A und Shore D - Härte-Test.** Alemanha, 1988.

177. ASTM - AMERICAN STANDARD TEST MATERIALS. **D 2240 - Standard test method for rubber property - durometer hardness.** West Conshohocken, PA, USA, 1997.

178. SALVADORI, B. et al. Evaluation of Gypsum and Calcium Oxalates in Deteriorated Mural Paintings by Quantitative FTIR Spectroscopy. **Spectroscopy Letters An**, v. 36, p. 501–513, 2003.

179. AKYUZ, T.; AKYUZ, S.; GULEC, A. Elemental and spectroscopic characterization of plasters from Fatih Mosque-Istanbul (Turkey) by combined micro-Raman , FTIR and EDXRF techniques. **Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 149, p. 744–750, 2015.

180. LANZÓN, M.; GARCÍA-RUIZ, P. A. Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters. **Construction and Building Materials**, v. 28, p. 506–511, 2012.

181. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR13207 - Gesso para construção civil - Requisitos.** Rio de Janeiro, 2017.

182. XIE, W. et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium Montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 9, p. 2979–2990, 2001.

183. DELBEM, M. F. et al. Modification of a brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Quimica Nova**, v. 33, n. 2, p. 309–315, 2010.

184. HUSKIĆ, M.; ŽIGON, M.; IVANKOVIĆ, M. Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts. **Applied Clay Science**, v. 85, n. 1, p. 109–115, 2013.

185. KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 441–445, 2004.

186. HASHIM, A. A.; SALIH, W. K.; JAMEEL, N. A. Preparation and Performance Testing of Nano Titanium Dioxide as Fire Retardant of High Density Polyethylene Composite. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 6, n. 4, p. 1104–1109, 2016.

187. PANG, X. Y.; CHANG, R.; WENG, M. Q. Halogen-free flame retarded rigid polyurethane foam: The influence of titanium dioxide modified expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal stability. **Polymer Engineering and Science**, v. 58, n. 11, p. 2008–2018, 2018.

188. ARUNCHANDRAN, C. et al. Corrosion inhibitor storage and release property of TiO₂ nanotube powder synthesized by rapid breakdown anodization method. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 2, p. 635–639, 2013.
189. LIN-VIEN, D. et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**. Londres: Academic Press, 1991.
190. SINGHA, A. S.; RANA, R. K. Natural fiber reinforced polystyrene composites: Effect of fiber loading, fiber dimensions and surface modification on mechanical properties. **Materials and Design**, v. 41, p. 289–297, 2012.
191. ZHANG, K. et al. Mechanochemical degradation of hexabromocyclododecane and approaches for the remediation of its contaminated soil. **Chemosphere**, v. 116, p. 40–45, 2014.
192. FILIP, M. R.; POP, A.; RUSU, T. GS-MS and FTIR studies of the liquid products obtained by thermal and catalytic degradation of polystyrene waste. **Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia**, v. 6, n. 4, p. 27–40, 2011.
193. ZUHAIMI, N. A. S. et al. Reusable gypsum based catalyst for synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea. **Applied Catalysis A : General**, v. 502, p. 312–319, 2015.
194. ANI, K. E. AL; RAMADHAN, A. E. Kinetic Study of the Effect of Plasticization on Photodegradation of Polystyrene Solid Films. **Materials Sciences and Applications**, v. 6, p. 617–633, 2015.
195. FURLAT, P. DE P. **Processamento E Caracterização De Blendas De Poliestireno Com Retardância À Chama**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
196. CARVALHO, L. L. et al. Gesso: uma perspectiva dos impactos ambientais, noções básicas sobre sua produção química e ponto estratégico de captação de renda na cidade de Grajaú-MA. **Revista Educação Ambiental em Ação**, v. 54, p. 1–7, 2015.
197. YANG, B. et al. A mild alcohol-salt route to synthesize α -hemihydrate gypsum microrods from flue gas desulfurization gypsum in large scale. **Materials Research Express**, v. 6, n. 4, 2019.
198. GUAN, B. et al. Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in K, Mg-containing concentrated CaCl₂ solution under mild conditions. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1286–1293, 2009.
199. SEPEHR, M. et al. Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part II. Rheology and mechanical performance. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11569–11581, 2005.