UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DENISE HIRAYAMA

Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas

Lorena
2015

DENISE HIRAYAMA

Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo Saron

Edição reimpressa e corrigida

Lorena
Setembro, 2015

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Hirayama, Denise

Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas / Denise Hirayama; orientador Clodoaldo Saron - ed. reimp., corr. - Lorena, 2015.
213 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
Orientador: Clodoaldo Saron

1. Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno. 2. Poliestireno de alto impacto. 3. Rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos. 4. Reciclagem. 5. Compatibilizante. I. Título. II. Saron, Clodoaldo, orient.

Dedico esta, bem como todas às minhas demais conquistas, à minha filha Giovana Akemi Hirayama Botelho e ao meu marido Jorge Botelho, que com amor, carinho e paciência não mediram esforços para tornar possível a conclusão desta tese.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. Clodoado Saron, orientador desta pesquisa, que demonstrou paciência e atenção para o desenvolvimento do trabalho e contribuindo para o crescimento científico e intelectual desta aluna.

À Escola de Engenharia de Lorena (EEL), pela oportunidade da realização do projeto de doutorado.

À minha família: Giovana, Jorge, Sueli, Simão, Rodrigo, Flávia, Jorge de Sá, Venilde e André.

Aos meus colegas e colaboradores: Alberto, Ailton, Sérgio, Renato, Cláudio, Diego, Meriene, Maria Luiza, Marcus Vinícius, Camila, Fernando, Lothar, Sandro e Sara.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

RESUMO

HIRAYAMA, D. **Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas**. 2015. 213p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

O crescimento na geração de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), legislações mais rigorosas e o valor agregado destes materiais incentivam o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem. Contudo, a reciclagem dos componentes poliméricos dos REEE (CP-REEE) precisa superar desafios como a degradação durante o uso e reprocessamento, a presença de diferentes aditivos nos rejeitos e a depreciação de propriedades causada pela mistura não controlada de polímeros. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um estudo sobre a reciclagem mecânica na forma de blendas poliméricas de rejeitos do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e do poliestireno de alto impacto (HIPS), empregando agentes compatibilizantes. No desenvolvimento do trabalho foram realizadas a caracterização dos CP-REEE, análise das propriedades mecânicas, químicas, térmicas e morfológicas dos polímeros e das blendas de ABS/HIPS nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1 com variações na composição dos polímeros reciclados e virgens e por fim, realizado um estudo do envelhecimento foto-oxidativo acelerado de uma blenda ABS/HIPS. Os resultados mostraram que os polímeros ABS e HIPS reciclados ainda apresentam boas propriedades mecânicas e que a presença de agentes compatibilizantes provoca o aumento da tenacidade nas blendas ABS/HIPS. A incorporação de polímeros virgens nos materiais reciclados não promove ganho significativo nas propriedades mecânicas das blendas. Blendas com até 50% de ABS demonstraram ter propriedades próximas às do HIPS, enquanto as blendas com altos teores de ABS não alcançaram valores de propriedades mecânicas similares aos do ABS virgem. O comportamento das propriedades das blendas virgens e recicladas frente ao envelhecimento fotoquímico foi similar, indicando que o material reciclado apresenta grande potencial para aplicações. O estudo de blendas ABS/HIPS de CP-REEE demonstra que o controle da composição das blendas definem a sua aplicação.

Palavras-chave: Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Poliestireno de alto impacto (HIPS). Rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE). Reciclagem e compatibilizante.

ABSTRACT

HIRAYAMA, D. Recycling of copolymer acrylonitrile-butadiene-styrene and high impact polystyrene from waste electrical and electronic equipment in the form of polymer blends. 2015. 213p. Thesis (Doctor of science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

The growth in waste electrical and electronic equipment (WEEE) generation, directives more stringent and the aggregate value presents in these waste are encouraging the development of recycling technologies. However, recycling of polymeric components from WEEE (PC-WEEE) must overcome challenges such as degradation during use and reprocessing, the presence of various additives in the waste and the depreciation of properties caused by uncontrolled polymers mixture. The aim of this work was to develop a study of the mechanical recycling in the form blends with of polymeric waste of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer blends (ABS) and high impact polystyrene (HIPS) using compatibilizers. During the study was carried out the characterization of the PC-WEEE and mechanical, chemical, thermal and morphological analysis of the polymers and the ABS / HIPS blends in proportions of 1:3, 1:1 and 3:1 with recycled and virgin polymers, as well as a study of the accelerated photo-oxidative aging of the ABS/HIPS blends. The results showed that ABS and HIPS recycled polymers still have good mechanical properties and the presence of compatibilization agents leads to increased toughness in ABS/HIPS blends. The incorporation of virgin polymers in recycled materials does not promote significant gain in the mechanical properties of the blends. Blends with up to 50% ABS have demonstrated to be closer to the HIPS, while blends with high content of ABS did not reach values of mechanical properties similar to the virgin ABS. The mechanical properties of virgin and recycled blends during the photochemical aging were similar, indicating that the recycled material has great potential for applications. The study of ABS/HIPS blends from PC-WEEE demonstrated that control of the blend composition establish their applications.

Keywords: Copolymer acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). High impact polystyrene (HIPS). Waste electrical and electronic equipment (WEEE). Recycling and compatibilizer.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da logística dos resíduos sólidos.....	27
Figura 2 - Etapas de reciclagem dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos.....	29
Figura 3 - Estruturas generalizadas de dioxinas (a) e furanos (b).....	34
Figura 4 – Ciclo auto-catalítico de degradação de uma poliolefina.	36
Figura 5 – Micrografias de HIPS com morfologia: (a) tipo salame, (b) casca-núcleo e (c) co-contínuo.	39
Figura 6 – Micrografia do ABS em microscopia eletrônica de transmissão em 10000x.	40
Figura 7 – Esquema dos mecanismos de tenacificação.	42
Figura 8 – Micrografia do mecanismo de microfissura (<i>crazing</i>) no ABS.....	42
Figura 9 – Micrografia das bandas de cisalhamento formadas no poliestireno.....	43
Figura 10 – Micrografia da cavitação das partículas de borracha CTBN na resina epóxi	44
Figura 11 – Formação das peroxilas no mecanismo de auto-oxidação do polibutadieno.....	45
Figura 12 – Reação do tetróxido de ósmio com compostos insaturados.	48
Figura 13 – Morfologia da blenda PS/PP: (a) domínios-matriz da blenda com 80% de poliestireno e 20% de polipropileno e (b) co-contínua da blenda com 60% de poliestireno e 40% de polipropileno.	49
Figura 14 - Esquema representativo da morfologia dos copolímeros: (a) poliestireno de alto impacto -HIPS e (b) copolímeros acrilonitrila butadieno estireno –ABS	50
Figura 15 – Mecanismo de quebra e coalescência das gotas durante o processamento de blendas.	51
Figura 16 - Esquema hipotético da relação das propriedades versus a concentração em uma mistura binária.	53
Figura 17 - Esquema de morfologia de blendas compatibilizadas.	55
Figura 18 – Estrutura química do copolímero linear SBS.	56
Figura 19 – Estrutura química do copolímero linear SEBS.	57

Figura 20 – Mapeamento por FTIR das blendas virgens ABS/HIPS (a) 25% de ABS, (b) 50% de ABS e (c) 75% de ABS em uma razão de bandas de acrilonitrila/butadieno.....	63
Figura 21 – Etapas do estudo das blendas de ABS/HIPS provenientes de CP-REEE.....	68
Figura 22 – Esquema dos elementos de mistura: (a) Maddock e (b) abacaxi	70
Figura 23 – Diagrama de produção das blendas virgens, recicladas e mistas a partir dos polímeros ABS e HIPS virgens e reciclados.	71
Figura 24 - Câmara de envelhecimento acelerado foto-oxidativo.....	75
Figura 25 - Sequência da troca das lâmpadas.	76
Figura 26 - Fração em massa de polímeros (hachurado) e massa dos polímeros em kg em cada CP-REEE.	79
Figura 27 - Estruturas químicas dos polímeros presentes nos copolímeros ABS e HIPS e as suas principais bandas de absorção no espectro de FTIR.	82
Figura 28 - Espectros de FTIR dos CP-REEE compostos por HIPS.	83
Figura 29 - Espectros de FTIR dos CP-REEE compostos por ABS.	84
Figura 30 - Composição elementar por XRF dos CP-REEE classificados em: (a) HIPS e (b) ABS.....	85
Figura 31 - Difratoograma de raios X dos CP-REEE compostos por HIPS.	88
Figura 32 - Difratoograma de raios X dos CP-REEE compostos por ABS.....	88
Figura 33 - Análise termogravimétrica dos CP-REEE compostos por HIPS.....	90
Figura 34 - Análise termogravimétrica dos CP-REEE compostos por ABS.	90
Figura 35 – Resistência à tração: (a) HIPS e (b) ABS com compatibilizantes C1 e C2.	93
Figura 36 – Módulo de Young: (a) HIPS e (b) ABS com compatibilizantes C1 e C2.	94
Figura 37 – Alongamento na ruptura: (a) HIPS e (b) ABS com compatibilizantes C1 e C2.....	95
Figura 38 – Resistência ao impacto: (a) HIPS e (b) ABS com compatibilizantes C1 e C2.	96
Figura 39 - Espectros de FTIR na região de 2290-2170 cm^{-1} das blendas virgens sem compatibilizantes.....	98

Figura 40 - Espectros de FTIR na região de 1000-860 cm^{-1} das blendas virgens sem compatibilizantes.	99
Figura 41 - Espectros de FTIR na região de 850-600 cm^{-1} das blendas virgens sem compatibilizantes.	99
Figura 42 – Dispersão dos valores e reta de regressão linear da razão dos grupos nitrila (a), alcenos (b)(c) e aromáticos(d) com teor de ABS.	101
Figura 43 - Espectro de FTIR na região de 2290-2170 cm^{-1} das blendas: (a) virgens e (b) recicladas contendo o compatibilizante C1.	102
Figura 44 - Espectro de FTIR na região de 1000-860 cm^{-1} das blendas: (a) virgens e (b) recicladas contendo o compatibilizante C1.	102
Figura 45 - Espectro de FTIR na região de 850-860 cm^{-1} das blendas: (a) virgens e (b) recicladas contendo o compatibilizante C1.	103
Figura 46 - Difrátogramas de raios X das blendas ABS/HIPS : (a) virgens e (b) recicladas com compatibilizante C1.	105
Figura 47 – Curvas de TGA e DTG das blendas virgens ABS/HIPS com compatibilizante C1.	106
Figura 48 - Curvas de TGA e DTG das blendas recicladas ABS/HIPS com compatibilizante C1.	107
Figura 49 – Curvas de DSC das blendas virgens ABS/HIPS com compatibilizante C2 referente ao segundo aquecimento.	110
Figura 50 – Mudanças de linha base e derivadas das curvas de DSC das blendas virgens ABS/HIPS com compatibilizante C2 : (a) (c) 50% de ABS e (b) (d) 75% ABS.	111
Figura 51 - DMA das blendas reciclada ABS/HIPS (a) C1 e (b) C2.	114
Figura 52 – DMA das blendas virgem ABS/HIPS sem compatibilizante.	116
Figura 53 – DMA das blendas virgem (a) C1 e (b) C2.	119
Figura 54 - Resistência à tração das blendas: (a) virgens e (b) reciclada.	122
Figura 55 – Módulo de Young das blendas: (a) virgens e (b) reciclada.	124
Figura 56 – Alongamento na ruptura das blendas: (a) virgens e (b) reciclada. ...	125
Figura 57 – Resistência ao impacto das blendas: (a) virgens e (b) reciclada.	126
Figura 58 – Micrografia por MEV do HIPS com ampliação de 10000x.	131
Figura 59 – Micrografia por MEV do ABS com ampliação de 10000x.	132

Figura 60 – Micrografias de MEV dos polímeros: (a) HIPS virgem, (b) ABS virgem, (c) HIPS reciclado e (d) ABS reciclado.	133
Figura 61 – Micrografias de MEV das blendas virgens sem compatibilizantes: (a) 25% de ABS, (b) 50% de ABS, (c) 75% de ABS.	135
Figura 62 - Esquema da morfologia das blendas ABS/HIPS: (a) baixa concentração de ABS e (b) alta concentração de ABS.	136
Figura 63 – Micrografias de MEV das blendas com 25% de ABS: (a) virgem com C1, (b) virgem com C2 (c) reciclada com C1 e (d) reciclada com C2.	138
Figura 64 – Micrografias de MEV das blendas com 50% de ABS: (a) virgem com C1, (b) virgem com C2 (c) reciclada com C1 e (d) reciclada com C2.	139
Figura 65 – Micrografias de MEV das blendas com 75% de ABS: (a) virgem com C1, (b) virgem com C2 (c) reciclada com C1 e (d) reciclada com C2.	141
Figura 66 – Resistência à tração das blendas mistas: (a) ABSr e (b) HIPSR.	146
Figura 67 – Módulo de Young das blendas mistas: (a) ABSr e (b) HIPSR.....	147
Figura 68 – Alongamento das blendas mistas: (a) ABSr e (b) HIPSR.	148
Figura 69 – Resistência ao impacto das blendas mistas: (a) ABSr e (b) HIPSR..	149
Figura 70 – Micrografias de MEV das blendas com 25% de ABS: (a) mista ABSR com C1, (b) mista ABSR com C2 (c) mista HIPSR com C1 e (d) mista HIPSR com C2.	150
Figura 71 – Micrografias de MEV das blendas com 50% de ABS: (a) mista ABSR com C1, (b) mista ABSR com C2 (c) mista HIPSR com C1 e (d) mista HIPSR com C2.	151
Figura 72 – Micrografias de MEV das blendas com 75% de ABS: (a) mista ABSR com C1, (b) mista ABSR com C2 (c) mista HIPSR com C1 e (d) mista HIPSR com C2.	152
Figura 73 – Propriedades das blendas ABS/HIPS com 25% de ABS (a) C1 e (b) C2.	154
Figura 74 – Propriedades das blendas ABS/HIPS com 50% de ABS (a) C1 e (b) C2.	155
Figura 75 – Propriedades das blendas ABS/HIPS com 75% de ABS (a) C1 e (b) C2.	156
Figura 76 – Imagens das blendas ao longo do tempo de envelhecimento (a) virgem e (b) reciclada.	158

Figura 77 - Coordenadas de cor da blenda virgem.	160
Figura 78 - Coordenadas de cor da blenda reciclada.	160
Figura 79 – Índice de amarelecimento das blendas envelhecidas (■) virgens e (△) recicladas.	161
Figura 80 – Espectros de FTIR da blenda virgem envelhecida.	162
Figura 81 – Espectros de FTIR da blenda reciclada envelhecida.	162
Figura 82 – Índice de carbonila das blendas envelhecidas (■) virgem e (△) reciclada.	164
Figura 83 – Comparação entre os espectros de RMN da blenda virgem sem envelhecimento e com 6 meses de envelhecimento.	165
Figura 84 – Comparação entre os espectros de RMN da blenda reciclada sem envelhecimento e com 6 meses de envelhecimento.	166
Figura 85 – Imagens de microscopia ótica da superfície degradada da blenda virgem: (a) 0 hora, (b) 48 horas, (c) 168 horas, (d) 672 horas, (e) 1296 horas, (f) 2560 horas e (g) 4320 horas.	167
Figura 86 – Imagens de microscopia ótica da superfície degradada da blenda reciclada: (a) 0 hora, (b) 48 horas, (c) 168 horas, (d) 672 horas, (e) 1296 horas, (f) 2560 horas e (g) 4320 horas.	168
Figura 87 – Análises dinâmico-mecânica da fase rígida da blenda virgem (a) e blenda reciclada (b) ao longo do envelhecimento.	170
Figura 88 – Análises dinâmico-mecânica da fase borrachosa da blenda virgem (a) e blenda reciclada (b) ao longo do envelhecimento.	171
Figura 89 – Resistência à tração das blendas envelhecidas: (■) virgem e (△) reciclada.	172
Figura 90 – Módulo de Young das blendas envelhecidas: (■) virgem e (△) reciclada.	173
Figura 91 – Alongamento na ruptura das blendas envelhecidas: (■) virgem e (△) reciclada.	174
Figura 92 – Resistência ao impacto das blendas envelhecidas: (■) virgem e (△) reciclada.	175

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos experimentais qualitativos de identificação do ABS e HIPS..	31
Tabela 2 - Estruturas químicas dos principais retardantes de chama à base de bromo.....	33
Tabela 3 – Propriedades do poliestireno de alto impacto (HIPS).	39
Tabela 4 – Propriedades do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)....	41
Tabela 5 – Propriedades do SBS.	56
Tabela 6 – Propriedades do SEBS.	57
Tabela 7 – Propriedades finais dos polímeros ABS e HIPS reciclados após separação e identificação.	59
Tabela 8 – Propriedades térmicas e mecânicas das blendas ABS/HIPS virgens de acordo com a literatura.	60
Tabela 9 – Propriedades térmicas e mecânicas das blendas ABS/HIPS reciclada de acordo com a literatura.	62
Tabela 10 – Composição dos polímeros ABS e HIPS com compatibilizantes.	70
Tabela 11 – Composição das blendas ABS/HIPS sem compatibilizantes.	71
Tabela 12 – Composição das blendas ABS/HIPS virgens.....	72
Tabela 13 – Composição das blendas ABS/HIPS reciclada.....	72
Tabela 14 – Composição das blendas mista ABSR	72
Tabela 15 – Composição das blendas mista HIPSR	72
Tabela 16 – Símbolos presentes nos CP-REEE.....	80
Tabela 17 - Principais bandas de absorção presentes nos copolímeros ABS e HIPS.	83
Tabela 18 - Composição elementar (% massa) por espectroscopia de fluorescência de raios X dos CP-REEE.....	86
Tabela 19 - Análise de TGA dos CP-REEE	91
Tabela 20 - Propriedades mecânicas do HIPS com os compatibilizantes C1 e C2.	96
Tabela 21 - Propriedades mecânicas do ABS com os compatibilizantes C1 e C2.	96
Tabela 22 – Razão da intensidade de bandas de absorção de FTIR dos grupos químicos das blendas virgens sem compatibilizantes.	100

Tabela 23 – Razão da intensidade de bandas de absorção de FTIR dos grupos específicos com o da metileno das blendas virgens.	104
Tabela 24 – Razão da intensidade de bandas de absorção de FTIR dos grupos específicos com o da metileno das blendas recicladas.....	104
Tabela 25 - Resultados do TGA e DTG das blendas virgens ABS/HIPS.	108
Tabela 26 - Resultados do TGA e DTG das blendas reciclada ABS/HIPS.	109
Tabela 27 - Resultados de DSC das blendas virgens ABS/HIPS.	112
Tabela 28 - Resultados de DSC das blendas recicladas ABS/HIPS.....	112
Tabela 29 – Temperatura de transição vítrea da fase rígida calculada pela equação de Fox para as técnicas de DSC e DMA.	117
Tabela 30 – Resultados de DMA das blendas virgens ABS/HIPS.	117
Tabela 31 - Resultados de DMA das blendas recicladas ABS/HIPS.	118
Tabela 32 - Propriedades mecânicas de tração das blendas ABS/HIPS virgem	121
Tabela 33 - Propriedades mecânicas de tração das blendas ABS/HIPS recicladas.	121
Tabela 34 - Propriedades mecânicas e reológicas blendas ABS/HIPS virgem...	127
Tabela 35 - Propriedades mecânicas e reológicas blendas ABS/HIPS recicladas.	127
Tabela 36 - Análise química e termogravimétrica das blendas mistas ABSR.	143
Tabela 37 - Análise química e termogravimétrica das blendas mistas HIPSR.	143
Tabela 38 – Resultados de DSC, DMA e MFI das blendas mistas ABSR.	144
Tabela 39 – Resultados de DSC, DMA e MFI das blendas mistas HIPSR.	145
Tabela 40 – Propriedades mecânicas das blendas mistas ABSR.....	146
Tabela 41 – Propriedades mecânicas das blendas mistas HIPSR.	146
Tabela 42 – Parâmetros de cor da blenda virgem envelhecida.	159
Tabela 43 – Parâmetros de cor da blenda reciclada envelhecida.....	159
Tabela 44 – Resultados do DMA da blenda virgem envelhecida.	169
Tabela 45 – Resultados do DMA da blenda reciclada envelhecida.	169
Tabela 46 – Propriedades mecânicas da blenda virgem envelhecida.	172
Tabela 47 – Propriedades mecânicas da blenda reciclada envelhecida.....	172

LISTAS DE SIGLAS

ABS	copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
AL	alongamento na ruptura
°C	grau Celsius
Δc_p	Variação capacidade calorífica
ΔT	variação de temperatura
d	densidade
DMA	ensaio Dinâmico- Mecânico
DSC	calorimetria Exploratória Diferencial
E	módulo de Young
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
EEL	escola de Engenharia de Lorena
FTIR	espectroscopia no Infravermelho com transformada Fourier
h	Horas
HIPS	poliestireno de alto impacto
HV	Dureza Vickers
Hz	Hertz
kJ/m^2	quilojoule por metro quadrado
LRT	limite de resistência à tração
m	Massa
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFI	índice de fluidez
min	Minutos
MPa	Megapascal
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PET	politereftalato de etileno
PP	polipropileno
PS	poliestireno
PVC	poli(cloreto de vinila)
RI	resistência ao impacto
s	segundos
Tan δ	amortecimento mecânico
T $_g$	temperatura de Transição Vítrea
TGA	análise Termogravimétrica
T $_m$	temperatura de fusão
T $_p$	temperatura de pico
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	23
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1.	Regulamentação para o descarte de REEE	25
2.2.	Reciclagem dos REEE.....	27
2.3.	Reciclagem mecânica dos CP-REEE	29
2.3.1.	Separação dos polímeros	30
2.3.2.	Substâncias tóxicas	32
2.3.3.	Degradação dos poliméricos	35
2.4.	Polímeros presentes em CP-REEE	37
2.4.1.	Poliestireno de alto impacto (HIPS)	38
2.4.2.	Copolímero acrilonitrila-estireno-butadieno (ABS).....	39
2.4.3.	Mecanismos de tenacificação do ABS e HIPS	41
2.4.4.	Degradação de ABS e HIPS.....	44
2.5.	Aspectos relevantes na produção de blendas poliméricas	46
2.5.1.	Miscibilidade em misturas poliméricas.....	46
2.5.2.	Morfologia de misturas poliméricas	47
2.5.3.	Microrreologia de misturas poliméricas	51
2.5.4.	Propriedades da mistura.....	52
2.5.5.	Compatibilização de blendas poliméricas.....	54
2.5.6.	Degradação de blendas.....	57
2.6.	Estado da arte da reciclagem mecânica de ABS e HIPS.....	58
3.	OBJETIVOS	65
4.	METODOLOGIA.....	67
4.1.	Materiais	67
4.2.	Métodos.....	67
4.2.1.	Caracterização dos CP-REEE	69
4.2.2.	Mistura dos polímeros ABS e HIPS com compatibilizantes e a produção das blendas ABS/HIPS	70
4.2.3.	Caracterização dos polímeros ABS e HIPS compatibilizados	73
4.2.4.	Caracterização das blendas ABS/HIPS	73

4.2.5.	Envelhecimento das blendas de ABS/HIPS	74
4.2.6.	Caracterização das blendas envelhecidas	76
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
5.1.	Caracterização dos CP-REEE.....	79
5.1.1.	Fração em massa de polímeros	79
5.1.2.	Símbolos de identificação dos polímeros	80
5.1.3.	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	82
5.1.4.	Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF)	85
5.1.5.	Difração de raios X (DRX)	87
5.1.6.	Análise Termogravimétrica (TGA)	89
5.2.	Caracterização mecânica dos polímeros ABS e HIPS com compatibilizantes	92
5.3.	Caracterização das Blendas virgens e recicladas	97
5.3.1.	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier – FTIR	97
5.3.2.	Difração de raios X (DRX)	105
5.3.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	106
5.3.4.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	110
5.3.5.	Análise dinâmica mecânica (DMA).....	114
5.3.6.	Ensaio mecânicos (tração, impacto e dureza)	121
5.3.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	130
5.4.	Caracterização das Blendas Mistas	142
5.4.1.	Análises químicas, térmicas e reológicas (FTIR, TGA, DRX, DSC, DMA e MFI)	142
5.4.2.	Ensaio mecânicos	145
5.4.3.	Análise morfológica	149
5.5.	Comparação entre as blendas ABS/HIPS	153
5.6.	Caracterização das blendas ABS/HIPS (75% de ABS C2) envelhecidas	157
5.6.1.	Análise de cor.....	157
5.6.2.	Análises de FTIR, RMN e de superfície	161
5.6.3.	Análises térmicas e mecânicas	169

6.	CONCLUSÕES	177
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURAS	179
	REFERÊNCIAS.....	181
	APÊNDICE A – Descrição dos componentes poliméricos dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos.	191
	APÊNDICE B – Espectros de FTIR dos polímeros ABS e HIPS compatibilizados.	194
	APÊNDICE C – Espectros de FTIR das blendas ABS/HIPS.....	195
	APÊNDICE D– Difratoograma de raios X das blendas ABS/HIPS.....	199
	APÊNDICE E– Análises termogravimétricas das blendas ABS/HIPS.....	203
	APÊNDICE F– Calorimetria exploratória diferencial das blendas ABS/HIPS.....	206
	APÊNDICE G– Análises dinâmico-mecânica das blendas ABS/HIPS	211

1. INTRODUÇÃO

Os equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) são definidos como equipamentos que estão dependentes de correntes elétricas ou campos eletromagnéticos para funcionar corretamente (EPA-ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY, 2015). Televisores, rádios, telefones celulares, eletrodomésticos portáteis, todos os equipamentos de microinformática, filmadoras, ferramentas elétricas, brinquedos eletrônicos e milhares de outros produtos são classificados como EEE. Uma vez que estes produtos chegam ao final da sua vida útil, eles são denominados rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE)(BABU; PARANDE; BASHA, 2007).

Estimulados pelo baixo preço de venda e pelos avanços tecnológicos constantes, os equipamentos elétricos e eletrônicos tornam-se obsoletos em um curto período de tempo, contribuindo para o aumento do volume de rejeitos. Um computador dura em média 5 anos e um telefone celular apenas 2 anos (FRANCO; LANGE, 2011), assim gerando de 20 a 50 milhões de toneladas por ano de REEE no mundo e no Brasil em torno de 500.000 toneladas por ano. Além disto, indicativos relacionados ao consumo e a durabilidade dos equipamentos apontam para uma tendência no crescimento destes rejeitos (KASPER; BERNARDES; VEIT, 2011).

Para amenizar o impacto ambiental causado por estes rejeitos, normas mais rigorosas estão sendo implementadas. Na Europa, o descarte de equipamentos elétricos e eletrônicos é regulamentado pela Resolução Europeia (*European Directive*) 2002/95/CE (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011) e no Brasil foi criada a Lei dos Resíduos Sólidos 12.305/2010 que apresenta instrumentos capazes de superar os principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes da geração de resíduos sólidos (BRASIL, 2012).

Os REEE mostram uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas em sua composição, como vidro, metais e polímeros. Em média 30% em massa dos REEE são de material polimérico (MENAD; BJÖRKMAN; ALLAIN, 1998). Além disso, uma diversidade de estruturas poliméricas como o copolímero acrilonitrílica-estireno-butadieno (ABS), poliestireno de alto impacto (HIPS),

polipropileno (PP), poliestireno (PS) e policarbonatos (PC)(MENAD; BJÖRKMAN; ALLAIN, 1998; MARTINHO et al., 2012) são empregados em EEE.

A mistura inadequada de polímeros, bem como a presença de aditivos e dos produtos de degradação podem provocar uma variação negativa nas propriedades térmicas e mecânicas do material (PAUL; BUCKNALL, 2000)

Devido à dificuldade de separação dos dois principais polímeros constituintes dos REEE, o copolímero acrilonitrila-estireno-butadieno (ABS) e o poliestireno de alto impacto (HIPS), o estudo da produção de blendas destes polímeros se torna um importante instrumento para o desenvolvimento das técnicas de reciclagem de componentes poliméricos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (CP-REEE).

Deste modo, a proposta desta pesquisa foi desenvolver um estudo sobre a reciclagem mecânica dos polímeros termoplásticos ABS e HIPS provenientes de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas e averiguar a viabilidade de aplicação destes materiais.

Para alcançar este objetivo, o estudo da Tese foi dividido em seis partes. A primeira parte trata da caracterização dos componentes poliméricos dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (CP-REEE).

Na segunda parte foram estudadas as propriedades mecânicas dos polímeros ABS e HIPS (virgens e reciclados) com a incorporação dos compatibilizantes: o poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) e o poli(estireno-b-etileno-co-butadieno-b-estireno) (SEBS).

Na terceira parte as blendas de ABS/HIPS virgens e recicladas foram analisadas na presença dos compatibilizantes. A quarta parte foi dedicada ao estudo das blendas ABS/HIPS mistas, ou seja, blendas com uma parcela de material reciclado e outra de material virgem. Na quinta parte foram comparadas as propriedades mecânicas das blendas produzidas nesta pesquisa.

Finalmente, na última parte explorou-se as mudanças causadas pelo envelhecimento foto-oxidativo em uma determinada composição de uma blenda virgem e uma blenda reciclada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Regulamentação para o descarte de REEE

Países no mundo todo têm aplicado normas mais rígidas de produção e reciclagem de REEE baseados nos parâmetros de durabilidade do produto e crescimento populacional (ARAÚJO et al., 2012). Na Europa, as principais resoluções para o gerenciamento de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos são:

- Resolução ROHS 2002/95/EC, proíbe a entrada no mercado europeu de novos produtos que contenham níveis inaceitáveis de chumbo, cádmio, mercúrio, retardantes de chama à base de bromo e outros (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011).

- Resolução 2002/96/EC, previne a geração de REEE e promove o reuso, reciclagem e outras formas de recuperação e redução de resíduos, exigindo dos produtores e importadores que resgatem os produtos descartados pelo consumidor e garantam a sua eliminação por métodos ambientalmente corretos. (FRANCO; LANGE, 2011; ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011).

- Resolução 2008/98/CE, estabelece um quadro jurídico para o tratamento de resíduos de forma geral, visando controlar todo o ciclo de vida do resíduo e proteger o ambiente e a saúde humana através de processos de reuso e recuperação. E devido ao aumento na geração de REEE, propuseram também uma revisão da resolução 2002/96/EC (THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 2015a).

- Resolução 2012/19/EU, introduz alterações substanciais na Resolução 2002/96/CE com o intuito de adequar a Resolução 2008/98/CE e esclarecer determinados conceitos e responsabilidade dos países membros, bem como estabelecer novas metas para a reciclagem, recuperação e reuso dos REEE (THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 2015b)

Com base nestas resoluções, os países da comunidade europeia têm aprimorado suas legislações e intensificado a difusão de informação quanto aos meios de reciclagem e ao perigo do descarte incorreto.

Países em desenvolvimento ou subdesenvolvidos têm iniciado seus projetos de normatização em relação aos REEE. Porém, barreiras políticas, financeiras e estruturais ainda dificultam a implementação de medidas adequadas. Enquanto não existem legislações vigentes, as ações particulares de reciclagem com tecnologia inadequada ou a importação ilegal de REEE se tornam práticas comuns (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011).

No Brasil institui-se a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) com a lei 12.305/2010 que apresenta instrumentos capazes de superar os principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes da geração de resíduos sólidos (BRASIL, 2012).

Dentre os objetivos da política de resíduos sólidos estão a minimização na geração de resíduos, reutilização, reciclagem e disposição ambientalmente correta, visando a proteção à saúde pública e à qualidade ambiental. Estes objetivos serão alcançados com o gerenciamento dos resíduos e a estruturação de uma logística reversa, à qual os fabricantes, importadores, comerciantes, distribuidores e os cidadãos ficam responsáveis por recolher os resíduos provenientes de seus produtos e de promover a sua recuperação (Figura 1).

O processo de logística direta dos produtos inclui a entrega de matéria-prima, a transformação e distribuição. Contudo, o ciclo de vida do produto não termina com a entrega ao cliente. Os produtos obsoletos ou danificados devem retornar ao fabricante em um processo de logística reversa para serem recuperados. Os materiais podem retornar aos fornecedores de matéria-prima, serem revendidos ou reconicionados se tiverem condições de comercialização. Quando os produtos não podem voltar diretamente para o consumidor, estes podem ser reciclados ou descartados (LACERDA, 2002)

Figura 1 - Estrutura da logística dos resíduos sólidos.

Fonte: (LACERDA, 2002)

Deste modo, no caso dos equipamentos elétricos e eletrônicos que se tornam obsoletos em um período curto de tempo, uma das alternativas economicamente viáveis para os fabricantes seria a reciclagem destes.

2.2. Reciclagem dos REEE

Os REEE contêm uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas, dependendo do tipo de equipamento. De um modo geral, os rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos são compostos de vidro, metais, polímeros, além de outras substâncias tóxicas que podem representar um grande risco ao meio ambiente e a saúde da população (MENAD; BJÖRKMAN; ALLAIN, 1998; SCHLUMMER et al., 2007).

Na execução dos diversos processos de reciclagem uma etapa de pré-tratamento é necessária. Os equipamentos são desmontados e os materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos são separados e direcionados para o reuso ou

para processos de reciclagem. Nesta etapa os componentes que representam risco à saúde podem ser removidos.

No caso dos metais presentes em REEE, a reciclagem se concentra principalmente nas placas de circuito impresso que contêm a maior fração de metais (cobre, alumínio, chumbo, ouro, níquel, estanho, prata, etc.). Através de tratamentos como a piro-metalurgia e hidrometalurgia, os metais podem ser recuperados (TUNCUK et al., 2012; ROCCHETTI et al., 2013).

Em televisores e monitores de tubos de raios catódicos (CRT) o vidro representa 85% do peso. A reciclagem do vidro pode seguir duas rotas: ser usado para a fabricação de vidro para um novo monitor ou incorporado a outros produtos como tijolos e telhas (MOSTAGHEL; SAMUELSSON, 2010).

As principais rotas de reciclagem dos componentes poliméricos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), comuns para os outros polímeros termoplásticos, são a reciclagem mecânica, química ou energética.

Na recuperação energética é feita a queima do material polimérico para a produção de energia na forma de calor, vapor e eletricidade. O alto poder calorífico dos polímeros, a eficiência na redução do volume de rejeitos enviados para os aterros e a carência do uso de outras formas de reciclagem têm contribuído para que esta prática seja adotada. Contudo, a emissão de poluentes (CO_2 , NO_x e SO_x), componentes orgânicos voláteis e substâncias cancerígenas são fatores preocupantes na incineração de polímeros (GARFORTH et al., 2004).

A reciclagem química é um processo em que o rejeito polimérico é convertido em matérias-primas petroquímicas básicas para a fabricação de outros polímeros ou compostos químicos. Os produtos da reciclagem química podem ser obtidos por meio dos processos de pirólise, gaseificação, hidrogenação líquido-gás ou craqueamento catalítico (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

Na reciclagem mecânica, o rejeito polimérico é reprocessado para a produção de grânulos que serão matéria-prima para a conformação de novos produtos. As principais etapas envolvidas nesse tipo de reciclagem são moagem, lavagem, secagem, extrusão e granulação. A degradação do polímero e a contaminação por outros materiais podem dificultar a reciclagem mecânica. Aditivos ou cargas podem ser utilizados para viabilizar este processo de reutilização (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

2.3. Reciclagem mecânica dos CP-REEE

A reciclagem mecânica dos componentes poliméricos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos envolve etapas de seleção de materiais, redução do tamanho, aditivação e conformação (Figura 2).

Figura 2 - Etapas de reciclagem dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos.

Fonte: Autoria própria.

Os rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos são desmontados e os materiais metálicos e cerâmicos são separados do material polimérico e direcionados para processos de recuperação ou incorporação em outros materiais. Na reciclagem mecânica os polímeros podem ser identificados e

separados por meio das simbologias existentes e posteriormente realizada a cominuição (redução de tamanho) ou a separação dos polímeros é feita através de processos gravíticos ou por flotação após a cominuição (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

Na extrusão as cargas, pigmentos e outros aditivos são adicionados para adequar as propriedades mecânicas dos polímeros reciclados para as novas aplicações e facilitar o processamento do material. Os grânulos de material reciclado são conformados por injeção de acordo as características do produto final (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

2.3.1. Separação dos polímeros

O reprocessamento de uma mistura aleatória de polímeros com características diferentes promove a depreciação das propriedades térmicas e mecânicas em relação aos seus constituintes puros (PAUL; BUCKNALL, 2000). Portanto, devido à grande variedade de polímeros utilizados para a confecção de equipamentos elétricos e eletrônicos, a identificação e separação são etapas determinantes no processo de reciclagem.

Nesta etapa da reciclagem mecânica os operadores devem ser treinados para classificar manualmente os polímeros para obtenção dos componentes individuais. Porém, a falta de rigor na especificação das simbologias utilizadas para identificar os polímeros torna esta etapa complicada.

A identificação inicial dos polímeros presentes em REEE pode ser feita através de siglas ou números de identificação, regulamentados pela norma ABNT NBR-13230 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008). Esta norma tem o propósito de facilitar a triagem dos principais polímeros (PET, PE, PVC, PP, PS) (COLTRO; GASPARINO; QUEIROZ, 2008). Contudo, polímeros como o ABS são classificados como “Outros” e o HIPS como PS, dificultando o reconhecimento dos polímeros e também desconsiderando as diferenças de um polímero de engenharia para um *commodity*. Além deste obstáculo, cerca de 40% dos equipamentos elétricos eletrônicos não apresentam nenhuma identificação dos componentes poliméricos (VOGT et al., 2006).

Na etapa de separação que ocorre após a cominuição, as características dos polímeros são utilizadas para distingui-los. Contudo como mostra a Tabela 1 a similaridade de propriedades dos polímeros ABS e HIPS quando identificados por métodos experimentais qualitativos dificultam a sua separação.

Tabela 1 - Métodos experimentais qualitativos de identificação do ABS e HIPS

MÉTODOS	ABS	HIPS
Pirólise	Resíduo sólido e negro (material orgânico)	Resíduo sólido e negro (material orgânico)
Amolecimento	Amolece (termoplástico)	Amolece (termoplástico)
Densidade (g/cm ³)	1,04	1,04
Inflamabilidade	Hb	Hb50
Identificação do polímero estirênico	Coloração alaranjada (anel aromático)	Coloração alaranjada (anel aromático)
Identificação de insaturações	Descoloração	Descoloração
Identificação de nitrogênio (com cal)	Mancha azul (vapores de amônio)	Negativo
Solubilidade	Acetato de etila, acetona, benzeno e clorofórmio	Acetato de etila, acetona, benzeno, clorofórmio e tetra-hidrofurano

Fonte: (MANO, MENDES, 2000; VIDEOLAR, 2015; STYROLUTION, 2015)

Nota-se que pelos métodos experimentais somente a identificação de nitrogênio e o teste de solubilidade (benzeno e tetrahidrofurano) são capazes de diferenciar o ABS do HIPS (MANO; MENDES, 2000).

Para viabilizar o processo de reciclagem de CP-REEE devem ser empregadas técnicas de identificação rápidas e precisas. Algumas tecnologias automatizadas como a separação gravítica, separação eletrostática e por flotação podem ser aplicadas para a obtenção dos componentes individualmente.

Na separação gravítica os polímeros são classificados pela sua densidade. Os hidrociclones utilizam a força centrífuga para a separação das partículas de diferentes densidades através do movimento de rotação. Alguns fatores afetam a separação como a forma e tamanho das partículas, porosidade, cargas, pigmentos, etc. Este método de separação por densidade não é eficiente porque

para a maioria dos polímeros os valores de densidade são muito próximos (KANG; SCHOENUNG, 2005). Como mostra a Tabela 1 as densidades do ABS e do HIPS são similares, impossibilitando a separação por este método.

Outra técnica de separação é por flotação, no qual é necessário que um dos polímeros tenha uma superfície mais hidrofílica e o outro uma hidrofóbica. No meio líquido permanece a porção hidrofílica, enquanto as bolhas de ar agregam-se a partículas hidrofóbicas. Flotação é controlada também pelas características de molhabilidade, forma e tamanho dos polímeros. (BURAT; GÜNEY; OLGAÇ KANGAL, 2009). Assim, a utilização de agentes de molhamento adequado para o ABS e o HIPS pode proporcionar uma boa separação destes polímeros (PASCOE, 2005).

A separação eletrostática é baseada nas diferenças da condutibilidade elétrica, susceptibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais, forma geométrica, densidade, entre outras. Na separação triboelétrica as partículas dos materiais são friccionadas umas contra as outras, levando à formação de cargas positivas ou negativas na superfície das partículas ou então a partícula permanece neutra, dependendo da constante dielétrica relativa (PASCOE, 2005). Partículas carregadas negativamente são puxadas para o eletrodo positivo e partículas de carga positiva são puxados para o eletrodo negativo. Por exemplo, HIPS é carregado negativamente e o ABS positivamente na mistura destes polímeros. Com esta tecnologia, a taxa de separação de ABS e HIPS pode chegar a 98% em massa (KANG; SCHOENUNG, 2005).

Outras técnicas mais sofisticadas como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman podem ser utilizadas para diferenciar os polímeros ABS e HIPS (YU et al., 2009; SADEGHI et al., 2003).

2.3.2. Substâncias tóxicas

As propriedades finais dos equipamentos elétricos e eletrônicos dependem da quantidade e dos aditivos incorporados aos polímeros. Aditivos como pigmentos, retardantes de chama e estabilizantes podem conter componentes

inorgânicos tóxicos; os principais são cádmio, chumbo, bromo e antimônio (STENVALL et al., 2013).

Para os países da comunidade europeia existem limites na quantidade de metais pesados que podem estar presentes nos polímeros. Deste modo, de acordo com estudos feitos por FINK et al. (2000) elementos como o cádmio e o chumbo são encontradas em poucos equipamentos e em pequenas quantidades.

A quantidade de bromo presente em CP-REEE varia entre 1 a 10%, sendo valores acima do estabelecido pelas normas europeias. Quantidades excessivas de bromo dos retardantes de chama presentes no CP-REEE podem gerar substâncias tóxicas como as dioxinas e os furanos quando o material entra em combustão (TAURINO; POZZI; ZANASI, 2010; SCHLUMMER et al., 2007). Os principais retardantes de chama à base de bromo e suas estruturas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Estruturas químicas dos principais retardantes de chama à base de bromo.

Nome	Estrutura química
Tetrabromobisfenol A (TBBPA)
Éter decabromodifenol (DecaBDE)
Éter octabromodifenol (OctaBDE)
Polibromatado bisfenol (PBB)
1,2-bis-tribromofenoxy etano (TBPE)

Fonte: (SCHLUMMER et al., 2007; TAURINO; POZZI; ZANASI, 2010)

A toxicidade das dioxinas e dos furanos (Figura 3) depende da quantidade de substituições e das posições ocupadas pelos átomos de cloro ou bromo na estrutura química. A dioxina mais tóxica e perigosa é a 2,3,7,8 tetraclorodibenzeno-para-dioxina (MCKAY, 2002). Em virtude da geração de substâncias tóxicas após o descarte dos REEE a ROHS Directive 2002/95/EC permite somente a comercialização de produtos com no máximo 0,01% em massa de retardante de chama à base de bromo (PARLIAMENT et al., 2002).

Figura 3 - Estruturas generalizadas de dioxinas (a) e furanos (b)

* X- Br ou Cl

Fonte: (MCKAY, 2002)

Os retardantes de chama são combinados com supressores de fumaça (trióxido de antimônio - Sb_2O_3) para produzir um efeito de sinergismo e prevenir a combustão durante um incêndio acidental. A presença destes aditivos em polímeros tenacificados reduz o módulo de elasticidade e a resistência ao impacto e altera as temperaturas de transições, como a vítrea (T_g) (OWEN; HARPER, 1999; RADLOFF et al., 1996).

Os aditivos, dependendo da quantidade, podem diminuir a compatibilidade das blendas. Retardantes de chamas à base de bromo, presentes na maioria dos equipamentos elétricos e eletrônicos, provocam diminuição de resistência mecânica, apesar da adição de compatibilizante. Portanto, a produção de blendas recicladas com altos teores de retardantes de chama, que tenham boas propriedades mecânicas, representa um desafio (CHIANG; TZENG, 1997).

2.3.3. Degradação dos poliméricos

A degradação de um material polimérico define-se como qualquer mudança química ou física que resulta em alterações de suas propriedades. Estas modificações podem ser microscópicas como: cisão de cadeia ou a formação de ligações cruzadas. No nível macroscópico podem ser visualizadas fissuras na superfície, mudança de cor ou fragilidade que normalmente indicam perda de propriedades mecânicas, elétricas, químicas e térmicas (GHOSH, 2001).

O processo de degradação depende principalmente das condições do ambiente a que o polímero é submetido. Contudo, a estrutura do polímero também influencia. Os processos de degradação podem ser classificados como:

- térmico: ocorre durante o processamento do polímero ou em condições de temperatura elevadas e normalmente envolve oxidação do material;
- mecânico: ocorre com a aplicação de esforços mecânicos que levam à cisão de cadeias poliméricas;
- químico: substâncias químicas podem reagir com a estrutura das cadeias poliméricas, causando cisão e oxidação;
- biológico : determinados microrganismos podem atacar algumas estruturas poliméricas;
- radiação: os polímeros ou as impurezas presentes nestes quando expostos a luz solar ou radiação de alta energia podem absorver a radiação e induzir reações que resultam em perda de propriedades (ALLEN; EDGE, 1992).

A presença de determinados grupos químicos nas estruturas poliméricas favorece o ataque químico e o rompimento de ligações, podendo levar a reações de despolimerização, reticulação, cisão de cadeia, autooxidação, entre outros. A susceptibilidade dos grupos químicos à reação com uma determinada espécie química depende de cada polímero (DE PAOLI, 2008). Traços de impurezas, contaminantes e estruturas irregulares são frequentemente responsáveis por causar ou acentuar a degradação dos materiais poliméricos (ALLEN; EDGE, 1992; SARON et al., 2006).

Os processos de degradação podem ocorrer de maneira associada em presença ou ausência de oxigênio. Na maioria das situações de uso, o oxigênio está presente e promove uma sequência de reações com ciclos auto-catalíticos, como descrito na Figura 4.

Figura 4 – Ciclo auto-catalíticos de degradação de uma poliolefina.

Fonte: (DE PAOLI, 2008; SARON et al., 2006)

Inicialmente ocorre o rompimento de uma ligação química do polímero após a absorção de energia (luz, calor, mecânica, etc.). O radical alquila reage com o oxigênio (O_2), formando o primeiro radical peroxila ($\text{ROO}^\bullet$). Este radical poderá reagir com outra cadeia polimérica (RH) ou outro segmento da mesma cadeia, abstraindo um hidrogênio e formando um novo radical ($\text{R}^\bullet$) e dois hidroperóxidos (ROOH).

Os radicais formados reagem com uma outra molécula de oxigênio, produzindo novamente um radical peroxílico, que continua o ciclo de autoxidação. Os hidroperóxidos formados na etapa de propagação se decompõem com facilidade na temperatura ambiente, levando à formação de um radical alcoxílico ($\text{RO}^\bullet$) e um hidroxílico ($\text{HO}^\bullet$). Estes radicais também são reativos e podem

atacar a cadeia polimérica, resultando na formação de macrorradicais e produtos estáveis, neste caso, álcoois e água (DE PAOLI, 1983).

Os polímeros com ligações duplas $C=C$ ao longo da cadeia principal também podem reagir com o oxigênio a temperatura ambiente iniciando o processo de auto-oxidação. Neste caso, a ligação $C-H$ do grupo metilênico adjacente a dupla ligação é rompida, formando um radical alila, que reagirá com o oxigênio, formando um radical peroxila. A partir deste radical ocorre a propagação da reação com a formação de produtos com grupos carbonila, carboxilas, álcoois, etc (DE PAOLI, 2008).

Estas reações promovem as alterações nos aspectos superficiais antes que as propriedades elétricas e mecânicas (como alongamento e resistência à tração) sejam alteradas significativamente. Porém, algumas propriedades são dependentes do estado da superfície, como por exemplo resistência ao impacto, que é seriamente afetada por fissuras na superfície (DAVIS; TIGANIS; BURN, 2004).

Nas etapas de mistura e de conformação dos processos de reciclagem mecânica, forças de cisalhamento e o aquecimento são empregados novamente para a fabricação de um novo produto. Portanto, a intensidade e o tempo de aquecimento e de cisalhamento determinam o grau de degradação dos rejeitos (DE PAOLI, 2008).

Para superar as perdas de propriedades provocadas pela degradação, podem ser utilizados aditivos reforçantes ou tenacificantes para aumentar a resistência e ductibilidade do material.

2.4. Polímeros presentes em CP-REEE

Os principais polímeros termoplásticos presentes em equipamentos elétricos e eletrônicos são o poliestireno de alto impacto (HIPS), o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), a blenda de poli(óxido de fenileno) (PPO) com poliestireno (PS), o policarbonato (PC) e blendas PC/ABS (KASPER; BERNARDES; VEIT, 2011; SCHLUMMER et al., 2007; TAURINO; POZZI; ZANASI, 2010). Cerca de 65% em massa dos polímeros presentes em equipamentos elétricos e eletrônicos relacionados a área de informática são de

ABS e HIPS (BRENNAN; ISAAC; ARNOLD, 2002) e no Brasil os resultados são similares (MONTEIRO et al., 2007).

2.4.1. Poliestireno de alto impacto (HIPS)

O HIPS (*high impact polystyrene*) ou PSAI (poliestireno de alto impacto) é um polímero que se caracteriza por apresentar uma fase borrachosa (contendo o polibutadieno), o qual está dispersa em uma matriz polimérica contínua (de poliestireno) e que promove aumento da resistência ao impacto e da tenacidade do polímero vítreo.

O tamanho e a distribuição da fase borrachosa influenciam no acabamento superficial, na transparência dos produtos e principalmente nas propriedades mecânicas do material. A polimerização em massa gera uma morfologia do tipo salame, com amplo tamanho de partículas e subinclusões de poliestireno envolto por uma membrana borrachosa dispersa em uma matriz de poliestireno (Figura 5.a).

Na polimerização em emulsão a distribuição de tamanhos de partículas é mais estreita, e são formadas partículas borrachosas esféricas com estrutura casca-núcleo (core-shell), as quais são compostas por um núcleo de poliestireno revestido por uma membrana de polibutadieno Figura 5 .b) (ROVERE et al., 2008). Contudo, quando a mistura do poliestireno com a borracha estireno-butadieno ocorre pós-reator, a morfologia não apresenta domínios dispersos ou oclusões, pois não existe o mesmo tipo de interação interfacial, gerando uma morfologia co-contínua (Figura 5.c). Portanto, o processo de produção e o teor de borracha alteram a morfologia do HIPS (GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001).

Figura 5 – Micrografias de HIPS com morfologia: (a) tipo salame, (b) casca-núcleo e (c) co-contínuo.

Fonte: (GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001)

O HIPS comercial com a morfologia tipo salame apresenta propriedades físicas (Tabela 3) que permite seu emprego em peças internas e externas de aparelhos eletrônicos, de telecomunicações, cabos, gabinetes para geladeiras, peças de máquinas e veículos, caixas para rádio, televisão, microcomputadores e grades de ar-condicionado; também é utilizado nas indústrias de calçados e de embalagens de proteção contra choques (GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001).

Tabela 3 – Propriedades do poliestireno de alto impacto (HIPS).

Propriedades	Valores (unidades)
Índice de Fluidez (200 °C / 5 kg)	5,5 (g/10min)
Temperatura de Processamento	180-250 (°C)
Densidade	1,04 (g/cm ³)
Resistência ao impacto IZOD	107 (J/m)
Resistência à ruptura	23 (MPa)
Elongação	45 (%)
Módulo de tensão	1972 (MPa)

Fonte: (VIDEOLAR, 2015)

2.4.2. Copolímero acrilonitrila-estireno-butadieno (ABS)

O ABS (copolímero acrilonitrila-estireno-butadieno) é um terpolímero composto por uma matriz do copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) com domínios esféricos compostos por borracha de polibutadieno e subinclusões de SAN nas partículas esféricas de polibutadieno (Figura 6). A compatibilização da matriz e da fase dispersa é feita pelo SAN enxertado.

Figura 6 – Micrografia do ABS em microscopia eletrônica de transmissão em 10000x.

Fonte: (LIU; LEI, 2013)

A produção comercial do ABS é feita por polimerização via radical livre dos monômeros estireno/acrilonitrila (normalmente na proporção 3:1) com adição de polibutadieno (10-25%) em uma polimerização em massa ou em emulsão. A resistência ao impacto, módulo de Young, resistência a tração, processabilidade e brilho da superfície dependem da quantidade de borracha e do tamanho e distribuição da fase dispersa (UTRACKI, 1992)

O ABS é um termoplástico de engenharia com características excepcionais. A acrilonitrila fornece resistência química e rigidez, o butadieno apresenta excelente resistência ao impacto e o estireno facilita o processamento e aumenta a rigidez. A Tabela 4 mostra as principais propriedades de um ABS comercial.

A aplicação do ABS em mistura com outras resinas como o policarbonato (PC) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) apresenta vantagens como a redução de custo, melhoria da resistência ao impacto e da processabilidade (UTRACKI, 1992). O ABS é usado em partes automotivas, brinquedos, geladeiras, fornos de micro-ondas, cafeteiras, televisões, monitores, mouses e outros eletrodomésticos.

Tabela 4 – Propriedades do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

Propriedades	Valores (unidades)
Índice de Fluidez (220 °C / 10 kg)	34 (g/10min)
Temperatura de Processamento	220-260 (°C)
Densidade	1,04 (g/cm ³)
Resistência ao impacto IZOD	240 (J/m)
Resistência à ruptura	44(MPa)
Elongação	12(%)
Módulo de tensão	2300 (MPa)

Fonte: (STYROLUTION, 2015)

2.4.3. Mecanismos de tenacificação do ABS e HIPS

Na aplicação de uma tensão sobre os polímeros frágeis a energia mecânica não é dissipada adequadamente, ocorrendo a formação de trincas resultantes da sobrecarga e baixa dissipação de energia. A propagação rápida da trinca promove a falha catastrófica do material. Assim, para melhorar a tenacidade à fratura é necessário fornecer mecanismos capazes de dissipar a energia mecânica. Em polímeros tenacificados as partículas de borracha dispersas em uma matriz frágil promovem mecanismos de deformação como microfissuras (*crazing*), bandas de cisalhamento e cavitação das partículas de borracha que podem absorver energia e parar o crescimento das trincas (BREGG, 2006).

O mecanismo de fratura frequentemente presente em polímeros termoplásticos é o de microfissuras (*crazing*). Quando ao polímero é aplicada uma tensão, formam-se pequenos microvazios (microfissuras) interligados perpendiculares à direção de aplicação do esforço. Estas microfissuras são estabilizadas por pontes fibrilares que se formam pela orientação das cadeias, impedindo a formação de uma trinca catastrófica (Figura 7). Apesar do aumento do volume provocado pelos espaços vazios, as fibrilas mantêm o material unido (PAUL; BUCKNALL, 2000; CALLISTER, 2007).

Figura 7 – Esquema dos mecanismos de tenacificação.

Fonte: (SPERLING, 2006).

Se a carga de tensão aplicada for suficiente, essas pontes se alongam e se quebram, fazendo com que os microvazios cresçam e coalesçam, fraturando o material. Contudo, durante a formação da fratura a energia é dissipada sob a forma de calor e na formação das microfissuras que favorecem a distribuições de tensões.

Nos polímeros tenacificados é observado o mecanismo de fratura de microfissuras. Contudo, a presença de partículas de borracha altera a dinâmica deste mecanismo. Para os polímeros ABS e HIPS a presença da borracha auxilia no aumento da quantidade de microfissuras. A relação entre as partículas de borrachas e as microfissuras são ilustradas na Figura 8.

Figura 8 – Micrografia do mecanismo de microfissura (*crazing*) no ABS.

Fonte: (SPERLING, 2006).

Outro mecanismo de deformação é o das bandas de cisalhamento; esta é a resposta do material à tensão aplicada com a translação das cadeias moleculares uma sobre as outras e a formação de regiões orientadas em aproximadamente 45° com relação ao sentido de aplicação da tensão (Figura 9) e que promovem pouca alteração no volume (PAUL; BUCKNALL, 2000; BREGG, 2006). Contudo, durante este processo a energia mecânica é absorvida e estas bandas de cisalhamento servem de barreira para a propagação de trinca e consequentemente inibem o crescimento das trincas (COLLYER, 1994).

Figura 9 – Micrografia das bandas de cisalhamento formadas no poliestireno.

Fonte: (SPERLING, 2006).

Em polímeros tenacificados, como o ABS e o HIPS, a atuação dos mecanismos de microfissuras e de bandas de cisalhamento dependem do tamanho dos domínios de borracha, estrutura interna dos domínios, da grafitação da borracha e da temperatura de transição vítrea destes domínios (PAUL; BUCKNALL, 2000). Desta forma, existe um tamanho de partícula ideal para obter o máximo efeito de tenacificação por estes mecanismos (RABELO, 2002).

Uma maneira de obter a melhor tenacidade em um polímero é promover a combinação dos mecanismos de bandas de cisalhamento, de microfissuras e de fratura em uma ordem apropriada para obter a maior absorção de energia (SPERLING, 2006). Para o HIPS, o mecanismo que principalmente ocorre é o de microfissuras (*crazing*) enquanto que para o ABS a absorção de energia acontece com a combinação dos mecanismos de microfissuras e de bandas de cisalhamento (SPERLING, 2006; ARAKI; TRAN-CONG; SHIBAYAMA, 1998).

A cavitação das partículas de borracha é um fenômeno presente na deformação de polímero tenacificados. Inicialmente ocorre a formação de buracos, chamados de cavitações (Figura 10), que enfraquecem a resistência das partículas à deformação e aliviam as tensões na matriz. Então, após um estágio de deformação o alongamento das fibrilas da borracha introduzem um grau significativo de resistência (PAUL; BUCKNALL, 2000).

Figura 10 – Micrografia da cavitação das partículas de borracha CTBN na resina epóxi

Fonte: (KINLOCH, 1997)

A função principal das partículas de borracha é aliviar a tensão hidrostática no material. Contudo, estas também podem iniciar o mecanismo de bandas de cisalhamento no momento da separação da matriz (ARAKI; TRAN-CONG; SHIBAYAMA, 1998).

Portanto, o comportamento à fratura dos polímeros é complexo e varia enormemente com a composição, morfologia e condições de ensaio (PAUL; BUCKNALL, 2000), sendo que a mistura de diversos polímeros podem afetar a atuação dos mecanismos de tenacificação.

2.4.4. Degradação de ABS e HIPS

Nos ensaios de envelhecimento foto-oxidativo em presença de oxigênio dos polímeros ABS e HIPS as propriedades mecânicas, principalmente as relacionadas a tenacidade, são reduzidas. A presença de partículas dispersas de

polibutadieno na matriz rígida fornece excelentes resistência ao impacto e alongamento na ruptura, contudo as ligações duplas de carbono (C=C) são particularmente suscetíveis à degradação térmica e oxidativa. A degradação e a reticulação da fase borrachosa podem reduzir o efeito tenacificante e aumentar a viscosidade (PAUL; BUCKNALL, 2000). Geralmente as estruturas químicas do estireno e da acrilonitrila se mantêm relativamente estáveis (LIU; LEI, 2013).

Devido à baixa energia da ligação carbono-hidrogênio (C-H) adjacente à dupla ligação de carbono (C=C), a quebra da ligação metilênica e formação de um radical alila são favorecidos. O radical alila pode reagir com o oxigênio, formando o radical peroxila, como mostra a Figura 11 (PÉREZ et al., 2010; DE PAOLI, 2008).

Figura 11 – Formação das peroxilas no mecanismo de auto-oxidação do polibutadieno.

Fonte: (DE PAOLI, 2008).

Assim, o polibutadieno age com um iniciador da degradação oxidativa dos polímeros ABS e HIPS. A peroxila formada reage com outra cadeia, formando hidroperóxidos que funcionam como fotosensibilizadores para as subseqüentes reações degradativas do polímero (ADENIYI; KOLAWOLE, 1984).

Por meio dos mecanismos de auto-oxidação ocorre a cisão das cadeias e das grafitações com o desaparecimento das duplas ligações e a formação de reticulação e produtos como carbonilas e hidroxilas (PÉREZ et al., 2010; ADENIYI; KOLAWOLE, 1984).

A degradação da fase borrachosa pode ser verificada por meio dos ensaios mecânicos, principalmente na redução de alongamento e resistência ao impacto, e através de análise química (FTIR e RMN). Entretanto, não existe uma correlação da morfologia dos polímeros com as respostas mecânicas.

2.5. Aspectos relevantes na produção de blendas poliméricas

Blenda polimérica consiste na mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros (CHEREMISINOFF, 1989) com mais de 2% massa de um dos componentes sem a ocorrência de reações químicas, exceto as que ocorrem na interface do sistema (SPERLING, 2006). Dependendo dos componentes presentes nas blendas, a mistura pode ser considerada miscível, imiscível ou parcialmente miscível.

2.5.1. Miscibilidade em misturas poliméricas

A miscibilidade é o estado em que uma mistura forma uma única fase em certa faixa de temperatura, pressão e composição, de acordo com a Lei de Gibbs (equação 1):

$$\Delta G_{MIS} = \Delta H_{MIS} - T\Delta S_{MIS} \quad (1)$$

A energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_{MIS}) está relacionada com a entropia de mistura (ΔS_{MIS}) e com a entalpia da mistura (ΔH_{MIS}). Se ΔG_{MIS} for menor que zero, a mistura polimérica é considerada miscível. Devido a alta massa molar dos polímeros existe pouca variação na entropia. Assim, a blenda poderá ser miscível quando houver reação exotérmica, ou seja, devem existir interações específicas entre os polímeros.

Outra condição de miscibilidade de dois polímeros é dada pela equação 2:

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_{MIS}}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (2)$$

no qual ϕ representa a fração volumétrica da mistura binária. Esta condição implica que a blenda pode ser totalmente miscível em qualquer composição ou podem existir intervalos na composição em que a blenda pode não ser miscível, sendo definida como parcialmente miscível (PAUL; BUCKNALL, 2000; KONING; C, 1998; SHONAIKE; SIMON, 1999)

Das propriedades das blendas, a temperatura de transição vítrea (T_g) é o parâmetro mais utilizado para avaliar a miscibilidade dos polímeros, mas somente em blendas nas quais os componentes apresentem uma diferença de T_g de pelo menos 20°C (CASSU; FELISBERTI, 2005).

Em uma blenda miscível forma-se apenas uma única fase que se caracteriza por uma temperatura de transição vítrea situada em uma faixa intermediária às T_g s dos componentes puros. Neste caso, a equação de Fox (equação 3) pode ser utilizada para estimar a T_g das blendas (SPERLING, 2006).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

Uma blenda parcialmente miscível apresenta duas ou mais transições vítreas, correspondentes às diferentes fases. Neste caso, cada fase é constituída de uma mistura miscível, contendo diferentes composições. Por outro lado, blendas imiscíveis apresentam temperaturas de transição vítrea características dos componentes puros (SPERLING, 2006).

2.5.2. Morfologia de misturas poliméricas

No caso de blendas imiscíveis ou parcialmente miscíveis ocorrerá uma separação dos componentes, formando um sistema heterogêneo de duas ou mais fases. O HIPS é um exemplo de blenda comercial que se caracteriza por apresentar uma fase borrachosa dispersa em uma matriz polimérica contínua (Figura 5.a).

Os polímeros tenacificados, como o ABS e o HIPS, podem apresentar variações na fração volumétrica das partículas de borracha, no tamanho e distribuição das partículas de borracha, na configuração interna das partículas e na interação das partículas com a matriz dependendo da síntese empregada. Por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou microscopia eletrônica de transmissão (MET) estas mudanças morfológicas podem ser caracterizadas (PAUL; BUCKNALL, 2000).

Frequentemente, devido à natureza química dos polímeros, as fases presentes em uma mistura polimérica não apresentam contraste adequado nas imagens de microscopia eletrônica. Assim, são empregados agentes de tingimento que modificam preferencialmente uma das fases e promovem maior contraste entre fases. O tetróxido de ósmio é um composto aplicado com sucesso para o tingimento de polímeros tenacificados com borracha, tais como o HIPS e o ABS (SAWYER; GRUBB; MEYERS, 2008; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

O tetróxido de ósmio reage especificamente com a dupla ligação de carbono-carbono da borracha, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Reação do tetróxido de ósmio com compostos insaturados.

Fonte: (SAWYER; GRUBB; MEYERS, 2008; CANEVAROLO, 2004)

Comparada com a matriz, a fase com insaturações apresenta maior densidade eletrônica, pois é constituída por uma borracha grafitizada com tetróxido de ósmio, melhorando com sucesso o contraste em imagens de HIPS, ABS, PVC modificado com borracha, blendas de PP/EPDM, sistemas epóxi e uma variedades de blendas que contenham insaturações em seus componentes (PAUL; BUCKNALL, 2000).

Em blendas poliméricas existem dois principais tipos de morfologia: domínios-matriz e co-contínuas (HARRATS, 2009). Cada morfologia depende de

diversos fatores como composição, condições de processamento, propriedades reológicas e interfaciais.

A morfologia domínios-matriz (Figura 13.a) é formada durante o processo de mistura de polímeros e envolve a quebra e a coalescência dos domínios. Nesta morfologia, a distribuição do tamanho das partículas exibe um comportamento normal e não é afetado por mudanças na energia interfacial ou na adição de compatibilizantes. Contudo, eles afetam o tamanho das partículas.

A transição das fases dispersas de gotas para fibras é um fenômeno que ocorre na morfologia do tipo domínios-matriz e depende da força de deformação, do mecanismo de quebra e coalescência das gotas e da tensão interfacial entre as fases. Em blendas ternárias a matriz pode conter dois domínios distintos, como por exemplo, na blenda PA/PS/PP (HARRATS, 2009).

A Figura 13.b ilustra uma morfologia co-contínua típica. Nota-se que cada uma das fases apresenta uma estrutura interligada. Assim, define-se como morfologia co-contínua a coexistência de pelo menos duas estruturas contínuas. Estes tipos de morfologia podem produzir materiais com propriedades mecânicas sinérgicas, controle de condutividade elétrica e permeabilidade seletiva (HARRATS, 2009).

Figura 13 – Morfologia da blenda PS/PP: (a) domínios-matriz da blenda com 80% de poliestireno e 20% de polipropileno e (b) co-contínua da blenda com 60% de poliestireno e 40% de polipropileno.

Fonte: (HARRATS, 2009)

Um exemplo de morfologia domínio-matriz é encontrado em polímeros tenacificados ABS e HIPS, compostos por uma matriz rígida e uma fase dispersa de borracha. O tamanho dos domínios ideal é aquele que promove um aumento das propriedades mecânicas (ex: resistência ao impacto). No caso dos polímeros ABS e HIPS, o tamanho ideal das partículas de borracha para alcançar os maiores valores de tenacidade é de 0,1 a 1 μ m e 0,3 a 3 μ m, respectivamente (GRELLMANN; SEIDLER, 2001). Os mecanismos que promovem a tenificação destes polímeros são influenciados pelos tamanhos dos domínios bem como a distância entre estes domínios (ARAKI; TRAN-CONG; SHIBAYAMA, 1998).

Contudo, devido ao tipo de polimerização, dentro das partículas de borracha são encontradas inclusões da fase rígida (PS ou SAN) (GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001; XU et al., 2005). A Figura 14 esquematiza a morfologia dos polímeros ABS e HIPS.

Figura 14 - Esquema representativo da morfologia dos copolímeros: (a) poliestireno de alto impacto -HIPS e (b) copolímeros acrilonitrila butadieno estireno –ABS

Fonte: (GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001; XU et al., 2005)

As inclusões da borracha que aumentam o volume das partículas, reduzem a resistência à tração. O grau de interação entre a matriz e as partículas influencia na resistência e a má distribuição das partículas de borracha provoca uma redução da adesão (XU et al., 2005).

Variações na microestrutura das blendas podem refletir no comportamento mecânico e reológico. A concentração de componentes, adição de copolímeros,

carga, pigmentos e outros aditivos nas blendas também afetam o tamanho e formato das fases (PAUL; BUCKNALL, 2000).

2.5.3. Microrreologia de misturas poliméricas

O tamanho e o formato dos domínios em blendas poliméricas dependem das forças de cisalhamento e da velocidade de separação das fases empregadas nos processos de mistura. Existe um equilíbrio entre a partição e a coalescência dos domínios. Quando não existem agentes capazes de bloquear a aglomeração dos domínios, o tempo de processamento pode definir o tamanho de partícula (HALE; KESKKULA; PAUL, 1999).

No processo de mistura entre dois polímeros imiscíveis (Figura 15), os domínios de forma esférica são deformados para a forma de fibrilas, reduzindo a área interfacial. Devido à instabilidade das fibrilas e a redução da tensão interfacial, as fibrilas se rompem, gerando partículas pequenas e alinhadas. Quando a fase dispersa atinge um tamanho mínimo de gota, ocorre a colisão das partículas e o resultado é uma competição entre o rompimento e a coalescência das gotas (KONING; C, 1998; UTRACKI, 1991).

Figura 15 – Mecanismo de quebra e coalescência das gotas durante o processamento de blendas.

Fonte: (KONING; C, 1998)

De acordo com Taylor, o mecanismo de quebra das gotas é governado pela razão de viscosidades (p) entre as fases dispersa e matriz:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (4)$$

onde, η_d é a viscosidade da fase dispersa e η_m é a viscosidade da matriz. Para a mistura de polímeros fundidos, o fenômeno de quebra das gotas dispersas é favorecido em uma determinada faixa de razão de viscosidades.

O comportamento da gota é influenciado também pelo número capilar (Ca):

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (5)$$

onde, R é o raio da gota, $\dot{\gamma}$ taxa de cisalhamento e σ tensão interfacial (PAUL; BUCKNALL, 2000). Em valores pequenos de Ca , a tensão interfacial se opõe a taxa de cisalhamento e as gotas adotam o formato elíptico. Acima do Ca crítico, a taxa de cisalhamento supera a tensão interfacial e as gotas são estiradas, devido à instabilidade das fibrilas, as gotas pequenas são formadas.

Diversos autores sugerem que na condição de equilíbrio entre o rompimento e o coalescimento das gotas pode-se calcular o diâmetro final da fase dispersa, de acordo com a equação 6:

$$d_{eq} = \frac{24P_r\sigma}{\pi} \left(\frac{\phi_d}{\eta_d\dot{\gamma} - E_{DK}\frac{4}{\pi}P_r\phi_d} \right) \quad (6)$$

onde P_r é a probabilidade de colisão, σ a tensão interfacial, ϕ_d a fração volumétrica da fase dispersa, η_d a viscosidade da fase dispersa, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento e E_{DK} a energia para romper a partícula.

Portanto, o aumento na taxa de cisalhamento promove uma redução do tamanho da fase dispersa, enquanto o aumento na fração da fase dispersa e da tensão interfacial promovem uma morfologia mais grosseira (HARRATS, 2009).

2.5.4. Propriedades da mistura

As propriedades físicas e mecânicas das blendas refletem a quantidade e as propriedades de cada componente. Para uma blenda binária pode-se quantificar as propriedades das blendas, de acordo com a equação 7:

$$P = P_1\varphi_1 + P_2\varphi_2 + I\varphi_1\varphi_2 \quad (7)$$

onde, P representa uma certa propriedade, φ a fração volumétrica e I a interação entre os constituintes 1 e 2 (STEVENS, 1999).

De acordo com os valores de interação (I) as blendas podem ser classificadas de três formas, como mostra a Figura 16.

- Aditivismo: ($I=0$) as propriedades das blendas seguem a regra da mistura, e estão relacionadas somente com a concentração dos constituintes e suas propriedades;
- Sinergismo: ($I>0$) as propriedades das blendas são superiores ao previsto pela regra da mistura, e são melhores que a média ponderada;
- Incompatibilidade: ($I<0$) as propriedades das blendas são inferiores a curva de aditivismo e em determinadas composições são inferiores às propriedades dos polímeros puros.

Em algumas situações a composição da blenda determina a compatibilidade do sistema.

Figura 16 - Esquema hipotético da relação das propriedades versus a concentração em uma mistura binária.

Fonte: (STEVENS, 1999; THOMAS; SHANKS; CHANDRASEKHARAKURUP, 2014)

Em uma blenda imiscível incompatível, a região interfacial entre as duas fases demonstra alta tensão e fraca adesão interfacial entre os componentes (THOMAS; SHANKS; CHANDRASEKHARAKURUP, 2014). A alta tensão interfacial dificulta o grau de dispersão da mistura e consequentemente contribui com a falta de estabilidade para a separação de fases durante o processamento da blenda. A baixa adesão interfacial contribui, em parte para a diminuição das propriedades mecânicas da blenda. Isto ocorre, porque quando um sistema multifásico for solicitado mecanicamente, a transferência de tensões de uma fase para a outra ocorrerá na interface. Se as interações nessa região forem fracas, haverá uma concentração de tensões que levará o sistema a um processo de falha prematura (SHONAIKE; SIMON, 1999)

Uma das soluções para resolver estes problemas é adicionar uma terceira substância (agente compatibilizante) que aumente as interações e a dispersão das fases presentes..

2.5.5. Compatibilização de blendas poliméricas

A região de interação entre os polímeros de uma blenda determina diversas propriedades do material. Quando entre os polímeros tem-se uma região de interação muito fina, através dela a propagação de trinca é mais intensa. Por outro lado, se existe uma mudança gradativa de composição de um polímero para o outro, este material apresenta valores superiores de propriedades mecânicas (SHONAIKE; SIMON, 1999).

Os compatibilizantes são normalmente copolímeros em blocos ou enxertados ou espécies reativas (CHIANG; TZENG, 1997). Os agentes compatibilizantes fortalecem a interfase, reduzem a tensão entre as fases e introduzem um mecanismo de estabilização que retarda a coalescência dos domínios, levando a uma fina e mais estável morfologia de fase (WILDES et al., 1999).

A Figura 17 ilustra esquematicamente a atuação de um compatibilizante em um sistema heterogêneo. Os círculos (polímero A) representam a fase do domínio e os triângulos (polímero B), a fase da matriz. Quando não existem

compatibilizantes, a zona de separação entre elas é fina (interface). No entanto, quando o compatibilizante é adequado, uma região de transição é formada (interfase). Esta é a região de transição larga que promove um aumento na resistência mecânica do material (SHONAIKE; SIMON, 1999).

Figura 17 - Esquema de morfologia de blendas compatibilizadas.

Fonte: (SHONAIKE; SIMON, 1999)

Para alcançar a compatibilização em um sistema heterogêneo, diversos agentes compatibilizantes têm sido empregados. Na compatibilização reativa, a adição de um compatibilizante miscível em uma fase da blenda e reativo com a outra fase por meio de grupos funcionais, reage para formar ligações covalentes ou iônicas *in situ* durante o processamento termomecânico (KONING; C, 1998). Contudo, para que ocorra a compatibilização efetiva é necessária boa dispersão do compatibilizante no polímero, bem como a presença de grupos funcionais adequados com alta reatividade para a formação de ligações químicas estáveis e em curtos tempos de reação (TSELIOS et al., 1998).

O uso de agentes compatibilizantes não reativos dispensa estes controles da reação química empregados nos agentes compatibilizantes reativos. Em geral, copolímeros em bloco ou graftizados são utilizados como agentes

compatibilizante não reativos, onde cada segmento de cadeia do copolímero deve ser compatível com cada um dos homopolímeros da mistura (KONING; C, 1998). A eficiência dos compatibilizantes depende da escolha apropriada dos copolímeros em blocos ou de enxerto.

Os copolímeros em bloco estirênicos SBS e SEBS são produtos comerciais muito utilizados como modificadores de impacto, mas que também apresentam potencial como agentes compatibilizantes (RADONJIÄ• ; MUSIL; Å MIT, 1998; TJONG; XU, 1998).

O poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) ou SBS é um copolímero em bloco, cujos segmentos de poliestireno e butadieno formam normalmente estruturas lineares (Figura 18). Os blocos de poliestireno são segmentos mais curtos em relação ao bloco central de polibutadieno (WHELAN, 1994).

Figura 18 – Estrutura química do copolímero linear SBS.

Fonte: (THOMAS; ZAIKOV, 2008)

O SBS apresenta características similares à borracha de poliisopreno (Tabela 5) com alto alongamento em temperatura ambiente. É aplicado como material para calçados, produtos de injeção e extrusão, adesivos e como modificadores de asfalto e outros polímeros.

Tabela 5 – Propriedades do SBS.

Propriedades	Valores (unidades)
Quantidade de poliestireno	40 (%)
Resistência à tração	28(MPa)
Módulo de 300%*	2,9 (MPa)
Alongamento	800 (%)
Dureza Shore D	87

*filmes de acordo com ASTM D-412 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2006)

Fonte: (KRATON, 2015a).

O poli(estireno-*b*-etileno-co-butadieno-*b*-estireno) em bloco SEBS que além dos segmentos de poliestireno e de polibutadieno apresenta em sua estrutura química segmentos de polietileno (Figura 19). Esta alteração na estrutura promove a redução no alongamento e um aumento na resistência à tração (Tabela 6).

Figura 19 – Estrutura química do copolímero linear SEBS.

Fonte: (THOMAS; ZAIKOV, 2008)

Tabela 6 – Propriedades do SEBS.

Propriedades	Valores (unidades)
Quantidade de poliestireno	30 (%)
Resistência à tração	35(MPa)
Módulo de 300%*	5 (MPa)
Elongação	500 (%)
Dureza Shore D	75

*filmes de acordo com ASTM D-412 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2006)

Fonte: (KRATON, 2015b).

2.5.6. Degradação de blendas

Em blendas, o processo de degradação é mais complexo, pois devem ser consideradas as interação entre os componentes da mistura. Nas blendas imiscíveis, as interações químicas ocorrem na interface dos componentes da blenda. Além disso, pode ocorrer a migração dos produtos de degradação de uma fase para outra, dependendo do coeficiente de difusão. Em blendas miscíveis ou parcialmente miscíveis existe uma interação química mais efetiva, portanto a miscibilidade das blendas afeta diretamente o processo de degradação.

De modo geral, existem três efeitos de interação entre os componentes de uma blenda:

- migração de moléculas ou radicais livres de baixa massa molar de um componente da blenda para outro, modificando a cinética das reações de degradação;
- transferência de energia de um estado (eletrônico ou vibracional) localizado em um grupo químico de um dos componentes da blenda para um estado (eletrônico ou vibracional) de um grupo químico localizado em outro componente da blenda favorecendo a sua degradação;
- migração de aditivos.

Além destes efeitos a composição, o tamanho e distribuição da fase dispersas influenciam nos mecanismos de degradação (DE PAOLI, 2008).

2.6. Estado da arte da reciclagem mecânica de ABS e HIPS

Na literatura as alternativas de reciclagem dos componentes poliméricos ABS e HIPS provenientes de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos abordam principalmente a recuperação das propriedades dos polímeros reciclados e a produção de blendas de ABS/HIPS.

De acordo com Kang e Shoenung (2005) os polímeros ABS e HIPS separados, identificados e reprocessados dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos apresentam uma redução de tenacidade relação aos polímeros virgens, enquanto os valores de densidade e a resistência à tração são similares, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades finais dos polímeros ABS e HIPS reciclados após separação e identificação.

Polímero	Densidade (g/cm³)	Resistência ao impacto (kg.cm/cm)	MFI (g/10min)	Resistência a tração (MPa)
HIPS reciclado	1,15	9,7	7,5	22
HIPS virgem	1,17	10,0	13,5	22
ABS reciclado	1,18	11,3	17,7	43
ABS virgem	1,19	26,0	14,0	42

Fonte: (KANG; SCHOENUNG, 2005)

Estas alterações nas propriedades mecânicas podem ser atribuídas à combinação dos efeitos da degradação durante seu uso e reprocessamento. Assim, trabalhos que envolvem o envelhecimento acelerado e o reprocessamento mecânico em vários ciclos são desenvolvidos para estudar as mudanças de propriedades que ocorrem durante a cadeia produtiva dos polímeros ABS e HIPS reciclado.

Diversos autores demonstraram que os polímeros tenacificados (ABS e HIPS) expostos à radiação e ao calor ou reprocessados reduzem os valores de alongamento na ruptura e de resistência ao impacto, aumentam o índice de fluidez e o módulo de Young, e mantêm os valores de resistência a tração constantes (SALARI; RANJBAR, 2008; PÉREZ et al., 2010; BOLDIZAR; MÖLLER, 2003). Observaram também que degradação fotoquímica se limita as camadas superficiais. Porém, a perda de tenacidade é considerável (SANCHEZ et al., 2003; DAVIS; TIGANIS; BURN, 2004; BOSQUETTI et al., 2014). Por meio das análises químicas constataram que as mudanças de propriedades ocorrem devido principalmente à oxidação da fase de polibutadieno (SALARI; RANJBAR, 2008).

Estes resultados indicam que o foco principal na reciclagem destes polímeros é a recuperação da tenacidade do material. De acordo com Peydró et al. (2012) e Peydró et al. (2014), a adição de determinadas quantidades de agentes modificadores de impacto, como o poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) SBS ou de poli(estireno-b-etileno-co-butadieno-b-estireno) SEBS, nos polímeros ABS e HIPS envelhecidos ou reprocessamento em vários ciclos promove um ganho na tenacidade do material. Porém, a presença de aditivos como pigmentos, retardantes de chama, supressores de chama e estabilizantes nos REEE podem alterar na atuação dos agentes modificadores, comprometendo o mecanismo de tenacificação.

Ribeiro, Domingues e Riegel (2012) estudaram o agente modificador de impacto na recuperação das propriedades mecânicas do HIPS reciclado e observaram que mesmo com a adição de 15% de SBS, a resistência ao impacto não atingiu a tenacidade de um HIPS virgem. Portanto, os agentes modificadores têm um limite de eficiência e outras formas de reciclagem devem ser desenvolvidas para viabilizar a reutilização do CP-REEE.

A redução das propriedades dos polímeros reciclados ABS e HIPS demonstrada na Tabela 7 pode ocorrer devido à mistura destes polímeros. Assim, na literatura são estudados os efeitos provocados pela mistura dos polímeros ABS e HIPS na produção de blendas poliméricas.

As alterações nas propriedades térmicas e mecânicas nas composições das blendas ABS/HIPS virgens abordadas pela literatura são descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades térmicas e mecânicas das blendas ABS/HIPS virgens de acordo com a literatura.

Autor	ABS (%)	Tg (°C)	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	MFI (g/10 min)	RI (kJ/m²)	Dureza^a
(DEVESA et al., 2008)	0	-	10,7	21,4	41,5	-	-	75
	10	-	20,2	22,6	33,4	-	-	72
	30	-	23,5	24,4	22,9	-	-	75
	50	-	26,8	23,5	15,5	-	-	75
	70	-	28,9	21,7	12,4	-	-	74
	90	-	32,0	21,2	19,5	-	-	75
	100	-	36,1	23,0	7,5	-	-	74
(ARNOLD et al., 2010)	0	-	0,60 ^c	-	0,49 ^c	-	0,40 ^c	-
	10	-	0,54 ^c	-	0,29 ^c	-	0,27 ^c	-
	50	-	0,53 ^c	-	0,32 ^c	-	0,32 ^c	-
	90	-	0,66 ^c	-	0,44 ^c	-	0,64 ^c	-
	100	-	1,00 ^c	-	1,00 ^c	-	1,00 ^c	-
(TARANTILI; MITSAKAKI; PETOUSSI, 2010)	0	85,8	32±1,3	1320±42	40±3	5,7±0,3	-	-
	20	87,0	35±0,7	1410±14	40±5	6,0±0,2	-	-
	50	91,1	41±0,5	1975±57	23±6	4,2±0,2	-	-
	80	93,7	47±0,4	2045±60	21±6	2,3±0,1	-	-
	100	95,1	51±5,0	1920±80	4,4±2	1,8±0,1	-	-
(FÖCKE et al., 2009)	50	-	28,3	1850	45	-	15,1	-
	50 ^b	-	27,4	1670	76	-	21,3	-

^a Dureza Shore D, ^b SBC e ^c valores aproximados das propriedades em relação ao ABS.

Fonte: (DEVESA et al., 2008; ARNOLD et al., 2010; TARANTILI; MITSAKAKI; PETOUSSI, 2010; FÖCKE et al., 2009).

Os resultados de ensaio de tração das blendas virgens obtidos por Devesa et al. (2008) refletem as principais características dos polímeros ABS e HIPS. Para a maioria das propriedades, as blendas mostram um comportamento que segue a lei da mistura (equação 7). Portanto, a resistência à tração maior do ABS em relação ao HIPS implica em um aumento da resistência das blendas com o aumento da concentração de ABS. Para o alongamento na ruptura o HIPS mostrou melhor desempenho mecânico e as composições das blendas com maiores concentrações de HIPS demonstram esta alta ductibilidade.

Por outro lado, nos ensaios de mecânicos das blendas ABS/HIPS desenvolvidos por Arnold et al. (2010) verificou-se que o ABS é superior ao HIPS na resistência à flexão, no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto. Nota-se que no ensaio de flexão o HIPS é menos dúctil que o ABS, resultado que contradiz os resultados obtidos pelo ensaio de tração por Devesa et al. (2008) e Tarantili, Mitsakaki e Pertoussi (2010), indicando que o mecanismo de tenacificação responde de forma diferente para cada tipo de ensaio mecânico.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) das blendas de ABS/HIPS virgem foram estudadas por Tarantili, Mitsakaki e Pertoussi (2010) para a avaliação da miscibilidade do ABS e HIPS. Os autores observaram que as T_g s em diferentes composições seguem a equação de Fox (equação 3), indicando a total miscibilidade das fases rígidas PS e SAN das blendas virgens. Nos ensaios mecânicos de tração as blendas mostram um comportamento que segue a lei da mistura, e o alongamento na ruptura do ABS é extremamente melhorado com a adição de apenas 20% em massa de HIPS.

De acordo com Focke et al. (2009), a adição de 7% do copolímero em bloco de estireno-butadieno (SBS) nas blendas com 50% de ABS e 50% de HIPS aumenta a resistência ao impacto e alongamento na ruptura, indicando que este copolímero pode promover um aumento na tenacidade nas blendas virgens.

A literatura também aborda as características das blendas ABS/HIPS reciclado, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades térmicas e mecânicas das blendas ABS/HIPS reciclada de acordo com a literatura.

Autor	ABS (%)	Tg (°C)	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m²)	Dureza^a
(BRENNAN; ISAAC; ARNOLD, 2002)	0	102,3 ^b	26,9 ^b	1790 ^b	5,7 ^b	15,2 ^b	-
	10	103,3 ^b	25,5 ^b	1630 ^b	15,0 ^b	13,9 ^b	-
	50	100,0 ^b	30,6 ^b	1866 ^b	12,0 ^b	13,7 ^b	-
	90	98,8 ^b	32,9 ^b	1891 ^b	9,9 ^b	20,5 ^b	-
	100	95,8 ^b	34,7 ^b	1891 ^b	6,7 ^b	30,7 ^b	-
(DEVESA et al., 2008)	0	-	21,3	21,9	17,2	-	75
	10	-	22,1	25,6	13,9	-	76
	30	-	24,0	24,1	11,3	-	77
	50	-	23,9	23,9	3,1	-	76
	70	-	26,3	24,9	2,8	-	76
	90	-	28,9	25,7	2,4	-	77
	100	-	29,0	25,0	2,8	-	76
(VAZQUEZ; BARBOSA, 2014)	0	98,9	34,7	-	7,2	-	-
	20	96,5	39,1	-	6,1	-	-
	20 ^c	97,4	37,2	-	N ^d	-	-
	50	95,6	44,4	-	4	-	-
	50 ^c	98,1	32,3	-	N ^d	-	-
	80	96,0	44,2	-	2,7	-	-
	80 ^c	98,0	37,1	-	N ^d	-	-
	100	96,7	46,6	-	2,6	-	-
(SOUZA; CUCCHIARA; EREIO, 2014)	0	89,1	29,9 ^b	2766 ^b	19,0 ^b	5,6 ^b	-
	25	93,7	32,4 ^b	2804 ^b	15,1 ^b	5,8 ^b	-
	50	93,9	34,1 ^b	2924 ^b	9,3 ^b	6,4 ^b	-
	75	94,0	37,2 ^b	2946 ^b	6,7 ^b	6,5 ^b	-
	100	96,2	42,2 ^b	3130 ^b	1,8 ^b	15,6 ^b	-

^a Dureza Shore D, ^b valores aproximados, ^c adição de 20% de SBS e ^d corpo de prova não rompeu.

Fonte: (BRENNAN; ISAAC; ARNOLD, 2002; DEVESA et al., 2008; VAZQUEZ; BARBOSA, 2014; SOUZA; CUCCHIARA; EREIO, 2014)

A miscibilidade das blendas ABS e HIPS recicladas foi constatada por Brennam Isaac e Arnold (2002), Souza, Cucchiara e Ereio (2014) e Vazquez e Barbosa (2014) por meio da temperatura de transição vítrea (Tg). Contudo, devido à proximidade das Tg do PS e do SAN este parâmetro pode não ser adequado para esta avaliação.

Nota-se que apesar das diferenças nos valores absolutos, os resultados mecânicos das blendas ABS/HIPS (Tabela 9) sempre mostram uma mesma tendência. A resistência à tração, o módulo de Young e a resistência ao impacto

das blendas aumentam com a concentração de ABS, enquanto os valores de alongamento da ruptura são maiores em altas concentrações de HIPS, como visto para as blendas virgens.

Na comparação entre os resultados das blendas virgens e recicladas obtidos por Devesa et al. (2008) nas Tabela 8 e 9, observa-se a superioridade das propriedades mecânicas das blendas virgens. Segundo os autores a falta de miscibilidade do material reciclado e degradação dos rejeitos após reproprocessamento promovem a redução de propriedades.

De acordo com os resultados preliminares de Vazquez e Barbosa (2014), a adição de 20% de SBS nas blendas recicladas de ABS/HIPS promove a redução da resistência a tração e um aumento do alongamento na ruptura. Estes são indicativos do efeito tenacificante do SBS.

As propriedades mecânicas em blendas poliméricas podem ser determinadas por sua morfologia. Arnold et al. (2010) estudou a morfologia da blenda ABS/HIPS em diferentes composições, como ilustra a Figura 20.

Figura 20 – Mapeamento por FTIR das blendas virgens ABS/HIPS (a) 25% de ABS, (b) 50% de ABS e (c) 75% de ABS em uma razão de bandas de acrilonitrila/butadieno.

Fonte: (ARNOLD et al., 2010)

Através do mapeamento determinou-se que as regiões com cores quentes (amarelo e rosa) referem-se predominantemente a estrutura de acrilonitrila. Assim, estas micrografias mostram as morfologias matriz- domínios para as

composições de 25% e 75% de ABS, enquanto na composição com 50% de ABS ocorre a formação de uma mistura co-contínua (ARNOLD et al., 2010).

Desta forma, a mistura de ABS e HIPS virgem produz mudanças nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas. O uso de material reciclado, além de todas as alterações dependentes da fração de ABS e HIPS, apresentam perda de tenacidade. Assim, para restaurar as propriedades mecânicas e melhorar a interação entre os polímeros podem ser adicionados agentes compatibilizantes na produção de blendas de ABS/HIPS recicladas para viabilizar as aplicações deste material.

3. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho foi desenvolver um estudo sobre a reciclagem mecânica dos polímeros termoplásticos provenientes de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos com o intuito de aumentar a viabilidade técnica e reduzir o impacto ambiental.

Como objetivos específicos para a reciclagem de ABS e HIPS provenientes de componentes poliméricos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (CP-REEE), tem-se:

- caracterizar os CP-REEE;
- estudar os efeitos dos compatibilizantes nos polímeros ABS e HIPS;
- analisar as propriedades químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas ABS/HIPS virgens e recicladas compatibilizadas;
- comparar os resultados anteriores com as blendas compostas de uma mistura de polímeros virgens e reciclados (blendas mistas);
- realizar e estudar a envelhecimento foto-oxidativo acelerado de uma blenda ABS/HIPS.

Portanto, o trabalho visou esclarecer e determinar a melhor combinação dos polímeros virgens e reciclados com compatibilizantes que pudessem se equiparar aos ABS e o HIPS virgens em relação às propriedades mecânicas e prever as mudanças que possam ocorrer em uma blenda reciclada ABS/HIPS devido aos processos de degradação ao de uma possível aplicação.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os materiais empregados para a confecção das blendas virgens foram o Terluran®GP-35, copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), e o HIPS825 poliestireno de alto impacto (HIPS), doados respectivamente pelas empresas BASF S/A e Video Lar S/A. Para as blendas recicladas foram utilizados os rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos previamente identificados, separados e peneirados, provenientes de equipamentos relacionados principalmente à área computacional, como *mouses*, copiadoras, monitores, teclados, gabinetes e microfones.

Nas blendas foram incorporados 0,15% do aditivo SONGNOX®21B que contém o estabilizante térmico primário SONGNOX®1010 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanoato de 3-[[3-(3,5-di-terc-butil-5-hidroxi-fenil)propanoil]oxi]-2,2-bis ([3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanoil]oxi)metil)propila e o estabilizante térmico secundário SONGNOX®1680 Fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenila). Dois sistemas de compatibilizantes foram empregados:

No sistema C1: foi utilizado 10% em massa do copolímero tri-bloco de estireno e butadieno (SBS) com 40% em massa de estireno (Kraton® D1155 B).

No sistema C2: foi utilizado 10% em massa do sistema de compatibilizantes composto pelo copolímero tri-bloco linear baseado em estireno e etileno/ butileno (SEBS/SEB) com 13% de poliestireno (Kraton® G1657 M) e pelo copolímero tribloco linear baseado em estireno e etileno/ butileno (SEB) com 30% de poliestireno (Kraton® FG1901 G) em uma proporção de 1:1.

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura foi empregado o tetróxido de ósmio em solução de 2% em água, da marca Sigma-Aldrich.

4.2. Métodos

A reciclagem mecânica dos componentes poliméricos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (CP-REEE) foi baseada nas etapas representadas no fluxograma da Figura 21.

Figura 21 – Etapas do estudo das blendas de ABS/HIPS provenientes de CP-REEE.

Fonte: Autoria própria

Foram coletados rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos relacionados principalmente a área computacional, como *mouse* (MOUSE), copiadoras (PRINT), monitores (MONIT), teclados (TEC), gabinetes (CPU) e microfones (MIC). A marca e o modelo dos REEE coletados são descritos no Apêndice A. Os equipamentos foram desmontados e separados por tipo de material, sendo a fração polimérica pesada e analisada.

4.2.1. Caracterização dos CP-REEE

A caracterização dos componentes poliméricos dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (CP-REEE) foi necessária para determinar possíveis modificações de propriedades do material reciclado em relação ao material virgem.

Os CP-REEE foram moídos em moinho de facas MOMESSO e posteriormente analisados.

A identificação e confirmação dos polímeros presentes em CP-REEE foi feita pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Shimadzu IR-Prestige-21, utilizando pastilhas de KBr com resolução de 4 cm^{-1} em 64 varreduras, de acordo com a norma ASTM 1252 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2013a).

A presença de aditivos contendo metais pesados foi determinada por meio da técnica de espectroscopia por fluorescência de raios X (XRF), em que amostras trituradas dos CP-REEE foram compactadas com um suporte de ácido bórico em uma prensa pneumática Spex sample prep. modelo 3628 Becnh-press com pressão de 20 toneladas por 30 segundos. As pastilhas de 4 cm de diâmetro foram analisadas de forma semiquantitativa em um espectrômetro de fluorescência de raios X PANalytical, modelo AXIOS max.

Utilizando o difratômetro do fabricante Panalytical, modelo Empyrean com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40kV e corrente de 30mA em uma varredura entre 7° à 90° e com passo angular de $2\theta=0,02^\circ$ foram analisadas as estruturas cristalinas presentes nas amostras.

O comportamento térmico dos CP-REEE foi avaliado por meio de análises termogravimétricas feitas no equipamento SETARAM modelo LABSYSTM em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura de 30°C até 900°C .

4.2.2. Mistura dos polímeros ABS e HIPS com compatibilizantes e a produção das blendas ABS/HIPS

A mistura dos compatibilizantes aos polímeros ABS e HIPS e a mistura das blendas de ABS/HIPS virgens, recicladas, mista de ABSR e mista de HIPSR foram feitas em uma extrusora mono-rosca da marca IMACOM, com perfil de temperatura de 220, 210, 190 e 190°C. Para intensificar a mistura dos componentes são associados à rosca do equipamento os elementos de mistura do tipo Maddock e abacaxi (Figura 22).

Figura 22 – Esquema dos elementos de mistura: (a) Maddock e (b) abacaxi

Fonte: (MANRICH, 2013)

A Tabela 10 mostra a composição das misturas dos polímeros ABS e HIPS com compatibilizantes e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 10 – Composição dos polímeros ABS e HIPS com compatibilizantes.

Amostra	Massa (%)					
	ABSV*	HIPSV*	ABSR*	HIPSR*	C1	C2
VH100	-	100	-	-	-	-
VH100C1	-	90	-	-	10	-
VH100C2	-	90	-	-	-	10
VA100	100	-	-	-	-	-
VA100C1	90	-	-	-	10	-
VA100C2	90	-	-	-	-	10
RH100	-	-	-	100	-	-
RH100C1	-	-	-	90	10	-
RH100C2	-	-	-	90	-	10
RA100	-	-	100	-	-	-
RA100C1	-	-	90	-	10	-
RA100C2	-	-	90	-	-	10

*V=virgem e R=reciclado

O fluxograma da Figura 23 representa as combinações entre polímeros virgens e reciclados para a produção das blendas virgens, recicladas, mista de ABSR e mista HIPSR.

Figura 23 – Diagrama de produção das blendas virgens, recicladas e mistas a partir dos polímeros ABS e HIPS virgens e reciclados.

Fonte: Autoria própria

A composição das misturas das blendas ABS/HIPS virgens, recicladas e mistas de ABSR e HIPS são indicadas nas Tabelas 11-15.

Tabela 11 – Composição das blendas ABS/HIPS sem compatibilizantes.

Amostra	Massa (%)					
	ABSV*	HIPSV*	ABSR*	HIPSR*	C1	C2
VA25VH75S	25	75	-	-	-	-
VA50VH50S	50	50	-	-	-	-
VA75VH25S	75	25	-	-	-	-
RA25RH75S	-	-	25	75	-	-
RA50RH50S	-	-	50	50	-	-
RA75RH25S	-	-	75	25	-	-

*V=virgem e R=reciclado

Tabela 12 – Composição das blendas ABS/HIPS virgens.

Amostra	Massa (%)				C1	C2
	ABSV*	HIPSV*	ABSR*	HIPSR*		
VA25VH75C1	22,5	67,5	-	-	10	-
VA50VH50C1	45	45	-	-	10	-
VA75VH25C1	67,5	22,5	-	-	10	-
VA25VH75C2	22,5	67,5	-	-	-	10
VA50VH50C2	45	45	-	-	-	10
VA75VH25C2	67,5	22,5	-	-	-	10

*V=virgem e R=reciclado

Tabela 13 – Composição das blendas ABS/HIPS reciclada.

Amostra	Massa (%)				C1	C2
	ABSV*	HIPSV*	ABSR*	HIPSR*		
RA25RH75C1	-	-	22,5	67,5	10	-
RA50RH50C1	-	-	45	45	10	-
RA75RH25C1	-	-	67,5	22,5	10	-
RA25RH75C2	-	-	22,5	67,5	-	10
RA50RH50C2	-	-	45	45	-	10
RA75RH25C2	-	-	67,5	22,5	-	10

*V=virgem e R=reciclado

Tabela 14 – Composição das blendas mista ABSR

Amostra	Massa (%)				C1	C2
	ABSV*	HIPSV*	ABSR*	HIPSR*		
RA25VH75C1	-	67,5	22,5	-	10	-
RA50VH50C1	-	45	45	-	10	-
RA75VH25C1	-	22,5	67,5	-	10	-
RA25VH75C2	-	67,5	22,5	-	-	10
RA50VH50C2	-	45	45	-	-	10
RA75VH25C2	-	22,5	67,5	-	-	10

*V=virgem e R=reciclado

Tabela 15 – Composição das blendas mista HIPSR

Amostra	Massa (%)				C1	C2
	ABSV*	HIPSV*	ABSR*	HIPSR*		
VA25RH75C1	22,5	-	-	67,5	10	-
VA50RH50C1	45	-	-	45	10	-
VA75RH25C1	67,5	-	-	22,5	10	-
VA25RH75C2	22,5	-	-	67,5	-	10
VA50RH50C2	45	-	-	45	-	10
VA75RH25C2	67,5	-	-	22,5	-	10

*V=virgem e R=reciclado

Para a preparação dos corpos de prova para o ensaio mecânico o material extrudado foi granulado e seco em estufa a 70°C por um período de 4 horas. A moldagem dos corpos de prova foi feita em uma injetora SPAZIO/DW130 PLUS

com perfil de temperatura 230, 220, 210 e 200°C. Em todas as composições foram adicionadas 0,15% em massa do estabilizante térmico.

4.2.3. Caracterização dos polímeros ABS e HIPS compatibilizados

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento EMIC modelo DL 3000, conforme a norma ASTM D638-10 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2013b) com célula de carga de 5kN. Foram submetidos ao ensaio cinco corpos de provas para cada composição e a velocidade de ensaio de 0,10 mm/min.

A determinação da resistência ao impacto Izod foi avaliada segundo a norma ASTM D256 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2002), à temperatura ambiente, em um equipamento TIME TESTING MACHINES modelo XJU-2.75/5.5/11 com um martelo de 2,75 J para cinco corpos de prova entalhados.

4.2.4. Caracterização das blendas ABS/HIPS

As blendas virgens, recicladas e mistas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de difração de raios X, de acordo com os procedimentos já descritos para a caracterização dos CP-REEE.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador simultâneo térmico da marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Júpiter com uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente à 900°C e fluxo de nitrogênio de 100 mL/min como purga e protetivo em cadinhos de alumina. A massa das amostras foi de 10 a 18 mg.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blendas de ABS/HIPS foram também realizadas no equipamento da marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Júpiter. As amostras com massa entre 10 a 16 mg foram acondicionadas em porta-amostras de alumínio selados e aquecidos a uma taxa

de 20°C/min no intervalo de temperatura de -150 a 250°C, com um fluxo de hélio de 100 mL/min como purga e um fluxo de nitrogênio como gás protetivo.

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em equipamento da marca NETZSCH, modelo DMA 242 E Artemis. O instrumento foi operado no modo standard, usando a geometria *dual cantilever*. As amostras foram submetidas a uma frequência de 1 Hz com amplitude máxima de 10µm e com uma força estática de 4N em uma taxa de aquecimento de 2°C/min no intervalo de temperatura de -150 a 250°C com emprego de nitrogênio líquido.

Os ensaios de tração e impacto foram realizados segundo o descrito na caracterização dos polímeros ABS e HIPS compatibilizados. A microdureza Vickers das blendas foi medida com o uso do microdurômetro Micromet 2004 Buehler em temperatura ambiente com uma carga de 25 kgf no tempo de 10s.

O índice de fluidez (MFI) para as blendas foi determinado usando os corpos de prova dos ensaios mecânicos após serem analisados. O material após ser triturado em um moinho de facas MOMESSO foi analisado segundo a norma ASTM1238 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2014a) em um plastômetro de extrusão da marca INSTRON, modelo CEAST MF10.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e imersas em tetróxido de ósmio por 24 horas. As amostras tingidas foram lavadas, secas e metalizadas com ouro e analisadas em alto vácuo em um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO 1450 VP com tensão de 20kV. As imagens foram obtidas através do detector de elétrons secundários com ampliação de 5000x e 10000x.

As micrografias foram manipuladas com o uso do software utilizado para a edição de imagens, sendo destacadas as regiões claras e as divisões entre as fases e posteriormente com o uso do programa Image J (IMAGEJ, 2015) foram criadas as imagens negativas nas micrografias e feita a análise do tamanho das fases dispersas.

4.2.5. Envelhecimento das blendas de ABS/HIPS

O envelhecimento acelerado das blendas ABS/ HIPS virgens e recicladas foi feito em uma câmara de envelhecimento acelerado foto-oxidativo, projetado

segundo as recomendações da norma ASTM G-154 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2014b), como ilustra a Figura 24.

Figura 24 - Câmara de envelhecimento acelerado foto-oxidativo.

Fonte: (SARON, 2001)

As amostras foram irradiadas por lâmpadas do fabricante Philips, modelo CLEO Performance 80W-R, com potência de 80W e distribuição espectral predominantemente na região do UVA (315 – 400 nm). O reservatório com capacidade de 100 litros foi constantemente abastecido com água destilada para manter o funcionamento do ciclo de condensação.

O rodízio das lâmpadas foi feita a cada 500 horas de envelhecimento, sendo que as lâmpadas com tempo de uso de 2000 horas eram retiradas e as demais lâmpadas dispostas como mostra a Figura 25.

Figura 25 - Sequência da troca das lâmpadas.

Fonte: (SARON, 2001)

Para propiciar uma maior uniformidade na irradiação e para facilitar as operações de manuseio, as amostras foram afixadas em suportes removíveis. Os suportes foram rotacionados para que as duas faces dos corpos de prova apresentassem o mesmo tempo de exposição à radiação UV.

As condições de envelhecimento a que as amostras foram submetidas seguiu o seguinte ciclo: irradiação 22 horas/dia à temperatura na faixa de 25 a 35 °C, controlada pelo sistema de ventilação, com ciclo de condensação de 2 horas/dia a uma temperatura de 40 °C no banho d'água e 50 °C na região das amostras.

Os corpos de prova de tração e impacto das blendas virgens e recicladas com 75% de ABS com 10% de compatibilizante C2 e 0,15% do estabilizante térmico foram submetidos ao envelhecimento acelerado.

4.2.6. Caracterização das blendas envelhecidas

As blendas virgens e recicladas com 75% de ABS compatibilizadas com C2 (VA75VH25C2 e RA75RH25C2) foram submetidas às análises de cor, análises microscópicas da superfície, análises químicas e aos ensaios mecânicos.

Para a análise da cor foi utilizado o espectrofotômetro de bancada Konica Minolta CM3220d, com iluminação da luz do dia (D65) e um observador de 10° padronizada pela CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*).

De acordo com a norma ASTM E313 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2010a) pode-se calcular o índice de amarelecimento por meio dos valores triestímulo X, Y e Z, utilizando a equação 8:

$$YI = \frac{100(C_X \cdot X - C_Z \cdot Z)}{Y} \quad (8)$$

Estes parâmetros podem ser expressos em a^* , b^* e L^* de acordo com as equações 9, 10 e 11:

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (9)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (10)$$

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (11)$$

As constantes para uma iluminação D65 e um observador de 10° são: $X_n=94,811$; $Y_n=100$; $Z_n=107,304$; $C_x=1,3013$ e $C_z=1,1498$.

As imagens ampliadas das superfícies e do interior das amostras envelhecidas foram obtidas pelo microscópio ótico da marca ZEISS, modelo AXIONVERT 40MAT com ampliação de 100x e 200x, respectivamente.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi feita em um equipamento Shimadzu IR-Prestige-21, utilizando pastilhas de KBr com resolução de 4 cm^{-1} em 64 varreduras para as blenda envelhecidas, de acordo com a norma ASTM 1252 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2013a). A razão entre a área na faixa de banda de absorção em 1640 a 1860 cm^{-1} (carbonila) e a área em 2200 a 2280 cm^{-1} (nitrila) foi definida como o índice de carbonila (IC) (SANCHEZ et al., 2003).

As alterações nas estruturas químicas das blendas degradadas foram analisadas pela técnica de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H). Utilizou-se como solvente o clorofórmio deuterado (CDCl_3) e com padrão interno tetrametilsilano (TMS) em um equipamento RMN de 300 MHz, modelo Mercury marca da Varian.

Os resultados das análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram obtidos como descrito na caracterização das blendas ABS/HIPS.

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento EMIC modelo DL 3000, conforme a norma ASTM D638-10 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2013b) com célula de carga de 5kN. Foram submetidos ao ensaio cinco corpos de provas para cada composição e a velocidade de ensaio de 0,05 mm/min.

A determinação da resistência ao impacto Charpy foi feito com o uso de cinco corpos de prova entalhados segundo a norma ASTM D6110 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2010b), em temperatura ambiente, em um equipamento WOLFGANG OFIST, modelo RATHENON DDR com um martelo de 4 J no Campus da Universidade Estadual Paulista- UNESP de Guaratinguetá-SP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos CP-REEE

A caracterização das propriedades químicas, térmicas e mecânicas dos componentes poliméricos em rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (CP-REEE) foi feita para determinar a eficiência de aproveitamento dos rejeitos na produção de blendas poliméricas.

5.1.1. Fração em massa de polímeros

Os CP-REEE foram separados e pesados em relação aos outros materiais (ex: metais, vidros e os polímeros termorrígidos) com a finalidade de estimar qual o equipamento que mostraria maior porcentagem de material polimérico.

A Figura 26 apresenta os valores de fração dos polímeros e de massa total dos CP-REEE utilizados no campo da informática coletados neste trabalho.

Figura 26 - Fração em massa de polímeros (hachurado) e massa dos polímeros em kg em cada CP-REEE.

Fonte: Autoria própria.

Em teclados (TEC) e microfones (MIC), a fração de polímero alcança valores próximos a 80%. Entretanto, a massa total de polímero nestes objetos é pequena quando comparados a copiadoras (PRINT) e monitores (MONIT). Embora nas copiadoras e monitores a massa seja alta, a presença de outros materiais torna a fração polimérica menor que 40%.

Considerando os dois parâmetros, a copiadora é o equipamento com maior aproveitamento para a reciclagem de polímeros por unidade, uma vez que na desmontagem de um único equipamento é possível separar 36% de polímero, o que equivale a aproximadamente 2 Kg de material polimérico reciclável.

5.1.2. Símbolos de identificação dos polímeros

Nos CP-REEE encontram-se alguns símbolos de identificação, como mostra a Tabela 16. No Brasil a norma para identificação de polímeros em vigor é NBR13230 da ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008) que visa facilitar a triagem dos principais polímeros (PET, PEAD, PVC, PEBD, PP e PS) no processo de reciclagem.

Tabela 16 – Símbolos presentes nos CP-REEE.

DADOS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)	Poliestireno de alto impacto (HIPS)
ABNT NBR-13230 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008)
Código de marca	>ABS<	>HIPS<
Identificação questionável
Equipamentos	Monitor (MONIT) Mouse(MOUSE) Microfone (MIC)	Teclados(TEC) Gabinete (CPU) Copiadora (PRINT)

Fonte: Autoria própria.

Contudo, em relação aos principais polímeros presentes em equipamentos elétricos e eletrônicos (ABS e HIPS), a simbologia não auxilia de forma precisa na identificação. De acordo com a ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008) ao copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) deveria ser atribuído como o símbolo o número 7 e para o poliestireno de alto impacto (HIPS), o número 6 de PS.

Para os CP-REEE analisados, o número de identificação foi substituído pela abreviatura do polímero e a presença do agente tenacificante (polibutadieno), que altera de forma considerável as propriedades mecânicas, no poliestireno foi desconsiderada quando se atribuiu a abreviatura PS para estes rejeitos.

Outra forma de identificação dos polímeros verificada nos CP-REEE foi por meio do código de marca (fabricante), que demonstra de forma abreviada o tipo de polímero e pode também informar a quantidade de retardante de chama e da carga utilizada, contudo como apresentado no Apêndice A somente foram encontradas identificações dos polímeros.

A seleção dos CP-REEE demonstrou que mais de 55% não apresentavam nenhuma das simbologias citadas acima ou apresentavam identificação questionável, como é mostrado na Tabela 16. Nos CP-REEE com identificação questionável nota-se que existe a abreviatura de dois polímeros na mesma peça e uma pequena seta entre os símbolos de identificação direcionada para o PS ou o ABS. Por meio de FTIR verificou-se que a direção destas setas em alguns casos não coincidia com a análise química, indicando que este tipo de identificação pode ter falhas.

Dos CP-REEE selecionados neste trabalho, os oriundos de monitores, mouses e microfones mostraram ser constituídos principalmente por ABS, enquanto teclados, gabinetes e copiadoras apresentaram como o principal componente o HIPS.

5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

As análises de FTIR foram realizadas para confirmar a composição dos polímeros presentes em CP-REEE que foram separados por meio dos símbolos de identificação.

O HIPS e o ABS são copolímeros que se caracterizam por ter uma segunda fase borrachosa (polibutadieno) que promove aumento da resistência ao impacto e da tenacidade do polímero vítreo (poliestireno). O fator que distingue os dois copolímeros é a presença de grupos nitrila (unidades de acrilonitrila) no copolímero ABS que propicia um aumento da resistência química e da rigidez.

Na Figura 27 estão representadas as estruturas químicas do poliestireno, da poliacrilonitrila e do polibutadieno e suas principais bandas de absorção no FTIR.

Figura 27 - Estruturas químicas dos polímeros presentes nos copolímeros ABS e HIPS e as suas principais bandas de absorção no espectro de FTIR.

POLiestireno

**Aromático
monossustituído**
700 e 760 cm^{-1}

POLIACRILONITRILA

Nitrila
2236 cm^{-1}

POLIBUTADIENO

Alceno trans
965 cm^{-1}

As demais bandas de absorção presentes nos copolímeros ABS e HIPS e outros tipos de ligações provenientes dos aditivos ou da degradação dos polímeros estão na Tabela 17.

Tabela 17 - Principais bandas de absorção presentes nos copolímeros ABS e HIPS.

Ligação	Tipo de ligação	Faixa de absorção (cm^{-1}) / Intensidade
C-H	C-H (alcanos)	3000-2850/ alta
	C=C-H (alcenos)	3100-3000/média
	C=C-H (vinil)	995-985 e 915-905/ alta
	C=C-H (cis)	730-665/ alta
	C=C-H (trans)	980-960/ alta
	Ar-H (aromáticos)	3150-3050/ alta
	Ar-H (aromático mono)	690 e 750 / alta
	Ar-H (aromático orto)	750/ alta
	Ar-H (aromático meta)	690, 780 e 880/ alta
	Ar-H (aromático para)	800-850/ alta
C-C	C=C (alcenos)	1680-1600/ média
	C=C (aromáticos)	1600/ média
C-N	Nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$)	2260-2240/média
C-O	Carbonila ($\text{C}=\text{O}$)	1630 – 1850/ alta
O-H	Hidroxila	3650 – 3200/alta (larga)
C-Br	Bromoalcanos	<667/ alta

Fonte: (SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, 2005) (LAMPMAN et al., 2009)

As Figuras 28 e 29 mostram os espectros de FTIR dos componentes poliméricos em rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (CP-REEE) e as resinas puras de HIPS e ABS.

Figura 28 - Espectros de FTIR dos CP-REEE compostos por HIPS.

Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Espectros de FTIR dos CP-REEE compostos por ABS.

Fonte: Autoria própria.

As bandas de absorção referentes ao poliestireno (700 e 760 cm^{-1}) e polibutadieno (965 cm^{-1}) estão presentes nos espectros das copiadoras, teclados e gabinetes, indicando que o componente estrutural utilizado nestes equipamentos é predominantemente o HIPS (Figura 28). Nota-se que nos demais equipamentos (microfone, monitor e mouse) é possível observar uma banda de absorção adicional em 2250 cm^{-1} , referente ao grupo nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$), que caracteriza o copolímero ABS (Figura 29).

Entre os equipamentos caracterizados como HIPS e como ABS nota-se uma diferença nas intensidades das bandas de absorção referentes à poliácrlonitrila, ao polibutadieno e ao poliestireno, indicando que existe diferentes proporções de polímeros em cada equipamento. De acordo com estudos anteriores, esta diferença influencia na morfologia do material e consequentemente nos resultados de propriedades mecânicas (YAMAKAWA; CORREA; HAGE, 2004; YU et al., 2009)

A degradação dos CP-REEE pode ser avaliada pela banda de absorção de carbonila (1750 cm^{-1}). Assim, a ausência desta banda nos espectros indica que os equipamentos não sofreram degradação acentuada durante o uso.

5.1.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF)

A presença de aditivos nos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos foi investigada pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF). Em geral, os elementos metálicos encontrados em CP-REEE podem ser oriundos da síntese dos polímeros ou de aditivos incorporados durante o processamento para adequar os polímeros às especificações de aplicação.

A Figura 30 mostra os resultados da análise semi-quantitativa por espectroscopia de fluorescência de raios X dos componentes poliméricos em rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos. Deve ser ressaltados que os resultados calculados por XRF referem-se somente a fração inorgânica presentes nos REEE.

Figura 30 - Composição elemental por XRF dos CP-REEE classificados em: (a) HIPS e (b) ABS.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 30 que os elementos que se destacam são o oxigênio, titânio, bromo e o antimônio. A presença de bromo e antimônio em elevadas concentrações na amostra monitor demonstra que houve a incorporação de grandes quantidades de retardantes de chama e supressores de fumaça neste equipamento. A composição elemental em massa dos CP-REEE é apresentada de forma detalhada na Tabela 18.

Tabela 18 - Composição elementar (% massa) por espectroscopia de fluorescência de raios X dos CP-REEE.

Elemento	Concentração em massa (%)					
	CPU	PRINT	TEC	MONITOR	MOUSE	MIC
Ti	65,58	53,77	43,58	15,46	54,77	37,16
O	25,5	33,92	42,86	5,79	40,05	44,24
Zn	2,59	5,46	3,73	0,01	0,62	1,61
Na	1,18	1,36	1,75	0,12	0,69	1,84
Al	0,93	0,65	1,27	0,75	0,52	1,06
Fe	0,84	0,94	2,22	0,39	0,44	2,6
Si	0,59	0,8	1,37	0,61	0,55	1,23
Cr	0,57	-	-	0,06	-	-
Mg	0,37	0,07	0,31	0,15	0,12	0,53
S	0,37	0,6	0,77	0,52	0,89	3,74
Ca	0,37	0,23	0,31	0,48	0,09	0,37
Cl	0,35	0,32	0,66	3,09	0,2	0,66
Sb	0,33	0,35	-	18,62	-	-
K	0,16	0,17	0,36	0,12	0,22	0,64
P	0,11	0,03	0,16	0,13	0,27	1,13
Br	0,11	0,61	-	51,72	0,16	0,17
Mn	-	-	0,24	-	-	-
Ni	-	0,31	-	-	-	0,97
Cu	-	0,22	0,31	-	-	0,58
Nb	-	-	-	0,02	-	-
Mo	-	-	-	0,11	-	-
Sn	-	-	-	1,79	-	-
Sr	-	-	-	-	-	0,16
Y	-	-	-	-	-	0,09
Bi	-	0,22	-	-	-	-
Pb	-	-	-	0,06	-	-
Nb	-	-	-	-	0,43	0,2
Ni	-	-	0,11	-	-	-
Ce	-	-	-	-	-	1,02

Fonte: Autoria própria.

Um dos elementos identificados pela análise de XRF foi o oxigênio, que não está presente na estrutura química dos polímeros dos CP-REEE. Contudo, os aditivos empregados normalmente em equipamentos elétricos e eletrônicos podem estar na forma de óxidos.

Um dos óxidos que pode estar presente em equipamentos elétricos eletrônicos é o dióxido de titânio. Nota-se sua presença em todos os CP-REEE. A

adição de dióxido de titânio promove pigmentação branca nas peças e também pode proteger o polímero da degradação por radiação ultravioleta.

A análise dos elementos como bromo, cloro e fósforo foi necessária, pois na concepção de equipamentos elétricos e eletrônicos é essencial a presença de retardantes de chama os mais utilizados são os halogenados e fosfatos, que podem ser os precursores de substâncias tóxicas (RABELO, 2002).

Observa-se (Tabela 18) que o bromo, o cloro e o fósforo estão presentes na maioria das amostras em pequenas quantidades, enquanto que na amostra MONIT a quantidade de bromo é próxima de 52% em massa e de cloro é de 3% em massa.

Outro elemento detectado em alta concentração na amostra MONIT foi o antimônio (aproximadamente 19 % massa). O antimônio é frequentemente utilizado na forma de trióxido de antimônio que apresenta sinergismo com compostos de bromo como retardantes de chama. O alto teor deste elemento corrobora com a presença também em alto teor do elemento bromo.

Por meio das análises de XRF nota-se que as amostras foram aditivadas com compostos à base de cloro e fósforo para evitar a propagação de chama.

Assim, como os CP-REEE apresentaram cloro e bromo na composição, nos processos de reciclagem devem ser tomadas medidas para evitar a inalação dos gases tóxicos como furanos e dioxinas normalmente gerados durante o processamento termomecânico dos polímeros.

Os demais elementos listados na Tabela 18 podem estar relacionados a outros aditivos como antioxidantes, estabilizantes térmicos e fotoquímicos (contendo Ba, Ca, Cd, Mg, Pb, Sn e Zn), agentes antibloqueio, agentes acoplantes, plastificantes (ex. fosfatos), cargas, lubrificantes, modificadores de impacto que constam na formulação destes REEE. Estes elementos estão em pequena quantidade e não devem influenciar nas propriedades do material.

5.1.5. Difração de raios X (DRX)

As Figuras 31 e 32 mostram os difratogramas de raios X dos polímeros virgens ABS e HIPS e dos CP-REEE em que são observados picos largos em 2 θ

$= 10^\circ$ e $2\theta = 25^\circ$ que indicam a ordenação dos planos a curta distância, confirmando o comportamento amorfo do ABS e do HIPS puros. Contudo, além das características amorfas dos polímeros, é possível identificar picos relacionados a estruturas cristalinas nos CP-REEE.

Figura 31 - Difratoograma de raios X dos CP-REEE compostos por HIPS.

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Difratoograma de raios X dos CP-REEE compostos por ABS.

Fonte: Autoria própria.

Nos difratogramas dos CP-REEE compostos por HIPS (Figura 31) observam-se picos em $2\theta = 27,5^\circ$; $36,1^\circ$ e $54,4^\circ$ que correspondem ao dióxido de titânio (TiO_2 - rutilo) de acordo com a microficha JCPDS 21-1276 (JCPDS, 1978), confirmando que a pigmentação branca dos equipamentos é oriunda do pigmento dióxido de titânio.

Os CP-REEE compostos por ABS (Figura 32) também apresentaram picos característicos ao dióxido de titânio. Pode-se observar que na amostra MONIT aparecem picos adicionais em $2\theta = 13,7^\circ$; $27,7^\circ$; $32,0^\circ$; $45,9^\circ$ e $54,4^\circ$. De acordo com a microficha JCPDS 5-534 (JCPDS, 1978) estes picos se referem ao trióxido de antimônio (Sb_2O_3), que tem a função de agir no material como supressor de fumaça, confirmando a sua presença que já havia sido detectada por meio da análise de fluorescência de raios X.

Como observado para as análises de fluorescência de raios X, a quantidade de dióxido de titânio nos CP-REEE compostos por HIPS respeitou a seguinte ordem: CPU>PRINT>TEC, enquanto que para os CP-REEE compostos por ABS a sequência de concentração é: MOUSE>MONIT>MIC, que é a mesma relação encontrada de intensidade dos picos de difração de raios X do dióxido de titânio nas amostras.

Assim, apesar da técnica de difração raios X não ser utilizada como uma técnica quantitativa, é possível observar que a intensidade dos picos de difração do dióxido de titânio estão relacionados com a concentração deste óxido nas amostras.

5.1.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos polímeros e a presença de aditivos também pode refletir no comportamento de decomposição térmica do material. Nas Figuras 33 e 34 é feita uma comparação entre as curvas termogravimétricas dos componentes poliméricos em rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos e dos seus polímeros virgens HIPS e ABS.

Figura 33 - Análise termogravimétrica dos CP-REEE compostos por HIPS

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Análise termogravimétrica dos CP-REEE compostos por ABS.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que, de modo geral, nas análises de TGA os CP-REEE apresentam perda de massa em duas diferentes faixas de temperaturas (valores médios de 320°C e 400°C, respectivamente). Estas temperaturas correspondem à decomposição dos polímeros ABS e HIPS e dos seus aditivos. No intervalo entre

500°C e 900°C não foram detectadas mudanças na perda de massa e a porcentagem em massa que não sofre decomposição térmica em 900°C, correspondendo ao resíduo das reações de decomposição ou a substâncias mais estáveis termicamente. A Tabela 19 apresenta as temperaturas de início de decomposição e a porcentagem de resíduo em 900°C dos CP-REEE.

Tabela 19 - Análise de TGA dos CP-REEE

CP-REEE	Porcentagem de resíduo em 900°C(%)	T ₁ onset (°C)	T ₂ onset (°C)
HIPS	10,55	-	401
CPU	11,51	-	408
TEC	8,97	-	396
PRINT	13,15	-	418
ABS	5,37	-	388
MIC	12,99	-	390
MOUSE	17,62	-	389
MONITOR	19,77	320	386

O evento térmico que ocorre entre 385-420°C representa a decomposição do próprio polímero. A temperatura de decomposição para a maioria dos CP-REEE é levemente superior à dos polímeros ABS e HIPS virgens, indicando maior estabilidade térmica dos rejeitos. Somente a amostra TEC (Figura 33) demonstrou estabilidade térmica inferior ao do HIPS virgem. Estes resultados demonstram que o TEC pode apresentar menor quantidade de estabilizantes com relação aos demais CP-REEE.

Comparando as temperaturas de decomposição dos polímeros ABS e HIPS (Tabela 19), observa-se a que o HIPS apresenta maior estabilidade térmica. Este comportamento pode ser atribuído pela própria composição polimérica dos copolímeros ABS e HIPS.

Nota-se na Figura 34 que a amostra MONIT foi a única que apresentou dois eventos de perda de massa, o primeiro com temperatura média em 320°C e o segundo, semelhante às demais amostras, com temperatura média em 386°C. Considerando o teor de bromo indicado pela análise de XRF, a perda de 20% de massa em 320°C sugere ser devido ao retardante de chama à base de bromo como mostram os estudos de Shaohong et al. (2009) e Zuo et al. (2008).

Acima de 900°C restou aproximadamente 12% em massa, oriunda dos resíduos da decomposição do polímero e das cargas inorgânicas estáveis à esta temperatura. A porcentagem de resíduos apresentada no TGA é proporcional à

quantidade de titânio e de bromo dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos, indicada pela análise de XRF.

As análises dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos mostraram que os principais polímeros empregados na constituição de CP-REEE são de fato o ABS e HIPS, e considerando a quantidade de polímero em cada equipamento e a disponibilidade dos rejeitos (como mostra o Apêndice A), o teclado foi utilizado como fonte para o HIPS reciclado e o monitor como fonte de ABS reciclado para a produção das blendas.

Considerando os aditivos presentes nos CP-REEE, os retardantes de chama halogenados e os supressores de chamas foram confirmados em quantidades significativas pelas análises de DRX, XRF e TGA somente nos rejeitos de ABS.

5.2. Caracterização mecânica dos polímeros ABS e HIPS com compatibilizantes

Na produção de blendas foram utilizados dois sistemas de compatibilizantes que podem alterar as características dos polímeros puros e refletir nas propriedades das blendas. As Figuras 35-38 mostram o efeito nas propriedades mecânicas dos polímeros ABS e HIPS com a adição de 10% dos compatibilizantes C1 e C2.

Na Figura 35 nota-se que a resistência à tração dos polímeros ABS e HIPS virgens e reciclados altera-se de forma significativa com a adição de compatibilizantes, apesar de não ocorrerem mudanças químicas aparentes, conforme observado nos espectros de FTIR (Apêndice B).

Para o HIPS virgem ocorre uma redução na resistência à tração de aproximadamente 8%, enquanto que para o ABS virgem foi de 14%. Nos polímeros reciclados esta diminuição com o uso de compatibilizantes também é observada, indicando que independentemente da origem dos polímeros, a perda de resistência tração é averiguada tanto para os polímeros contendo C1 como C2, o que pode ser um indício do efeito tenacificador destes copolímeros compatibilizantes.

Figura 35 – Resistência à tração: (a) HIPS e (b) ABS com compatibilizantes C1 e C2.

Fonte: Autoria própria.

Comparando a resistência à tração dos polímeros virgens e reciclados sem compatibilizantes, observa-se que a resistência do HIPS reciclado ($RT = 25,1$ MPa) é maior que do HIPS virgem ($RT = 22,8$ MPa) e para o ABS reciclado este aumento foi de 0,6 MPa.

Os polímeros reciclados diferenciam-se dos polímeros virgens pela presença de aditivos e a pela degradação sofrida durante o uso e reprocessamento. De acordo com as análises químicas da seção 5.1.4 e 5.1.5 constata-se que o dióxido de titânio está presente em todos os rejeitos de ABS e HIPS. A incorporação deste aditivo em matrizes termoplásticas produz modificações nas propriedades mecânicas como aumento na resistência à tração, do módulo de Young e redução da resistência ao impacto (THOMAS; THOMAS; BANDYOPADHYAY, 2009). Os estudos realizados por Salari e Ranjbar (2008) demonstraram que a degradação que ocorre durante o reprocessamento de polímeros tenacificados ocorre preferencialmente na fase borrachosa com cisão de cadeia e formação de ligações cruzadas, com consequente aumento do módulo de Young e redução no alongamento na ruptura, nas resistências à tração e ao impacto (SALARI; RANJBAR, 2008). Portanto, a maior resistência à tração observada nos polímeros reciclados deve ser um efeito principalmente da presença do dióxido de titânio nestes polímeros.

Em todas as situações (reciclado ou compatibilizado) o ABS mostrou resistência à tração superior ao HIPS, sugerindo que as blends com maior a

quantidade de ABS podem ter também maior resistência à tração, caso a mistura apresente um comportamento aditivo.

O módulo de Young (Figura 36) sofreu redução para o HIPS e para o ABS com a adição dos compatibilizantes C1 e C2, mostrando menor rigidez e um possível aumento de flexibilidade nos polímeros após compatibilização.

Figura 36 – Módulo de Young: (a) HIPS e (b) ABS com compatibilizantes C1 e C2.

Fonte: Autoria própria.

Para o HIPS, os compatibilizantes C1 e C2 provocaram aumento em média de 65% no alongamento na ruptura (Figura 37.a) para os polímeros virgens e reciclados. Observa-se que o alongamento do HIPS virgem é praticamente o dobro do HIPS reciclado e este comportamento se mantém com a presença dos compatibilizantes. Este fenômeno pode indicar a degradação da fase borrachosa de polibutadieno no HIPS reciclado.

A Figura 37.b mostra que a adição de compatibilizante C1 promoveu um ganho de aproximadamente 300% de alongamento para o ABS virgem e reciclado e que apesar do aumento do alongamento na ruptura com o compatibilizante C2 no ABS virgem, este compatibilizante não produz alterações significativas no ABS reciclado, indicando que para o ABS o compatibilizante C1 foi mais efetivo para o aumento do alongamento na ruptura.

Figura 37 – Alongamento na ruptura: (a) HIPS e (b) ABS com compatibilizantes C1 e C2.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de resistência ao impacto corroboram com os obtidos no ensaio de tração. A Figura 38 mostra que a adição de compatibilizantes aumenta de forma mais acentuada a resistência ao impacto dos polímeros virgens do que nos polímeros provenientes dos CP-REEE. Este ganho de ductilidade proveniente de agentes tenacificantes verificado pelo ensaio de impacto é acompanhado pela redução da resistência à tração e do módulo de Young e de um aumento do alongamento na ruptura, conforme discutido previamente.

Comparando a resistência ao impacto dos polímeros virgens e reciclados sem compatibilizantes, o HIPS não apresenta variações significativas, enquanto o ABS reciclado perde cerca de 75% de sua resistência ao impacto em relação ao ABS virgem.

Nota-se que com o uso de compatibilizantes o ABS reciclado recupera parcialmente a resistência ao impacto, porém não alcança a resistência de $17,8 \pm 1,5 \text{ kJ/m}^2$ do ABS virgem sem compatibilizantes. No HIPS reciclado os compatibilizantes promovem um aumento na resistência ao impacto suficiente para se igualar ao HIPS virgem sem compatibilizantes.

Figura 38 – Resistência ao impacto: (a) HIPS e (b) ABS com compatibilizantes C1 e C2.

Fonte: Autoria própria.

Os valores das propriedades de tração e impacto dos polímeros HIPS e ABS com compatibilizantes estão apresentados nas Tabelas 20 e 21, respectivamente.

Tabela 20 - Propriedades mecânicas do HIPS com os compatibilizantes C1 e C2.

Amostra	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m ²)
VH100	22,8±0,7	1589±61	18,2±1,3	5,7±0,1
RH100	25,1±0,2	1684±19	8,2±0,8	4,9±0,1
VH100C1	21,0±0,3	1456±29	28,6±1,7	8,9±0,3
RH100C1	23,4±0,9	1505±62	12,2±4,1	5,7±1,2
VH100C2	21,5±0,6	1412±39	30,0±3,9	7,1±0,5
RH100C2	21,1±0,1	1435±26	14,8±1,3	6,1±0,2

*V= polímero virgem e R = polímero reciclado

Tabela 21 - Propriedades mecânicas do ABS com os compatibilizantes C1 e C2.

Amostra	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m ²)
VA100	37,6±1,4	1608±22	3,6±0,5	17,8±1,5
RA100	38,2±0,7	1755±57	4,6±0,9	4,4±0,3
VA100C1	33,0±0,3	1437±31	16,8±1,6	33,7±2,1
RA100C1	27,5±0,6	1470±44	15±3,0	12,0±0,3
VA100C2	32,2±0,2	1467±14	12,8±1,3	33,2±1,0
RA100C2	30,1±0,3	1513±5	4,4±0,9	10,7±0,4

*V= polímero virgem e R = polímero reciclado

O principal desafio na reciclagem dos materiais poliméricos é a mudança química que ocorre durante o uso e o reprocessamento e que promovem alterações em suas propriedades mecânicas em relação aos polímeros de partida. O efeito dos aditivos e da degradação nos polímeros reciclados fica evidenciado com o aumento nos valores da resistência à tração e do módulo de Young e redução do alongamento na ruptura e resistência ao impacto quando comparados com os polímeros virgens.

Os dois sistemas de compatibilizantes utilizados neste trabalho foram capazes de reestabelecer parcialmente a ductibilidade dos polímeros reciclados. De acordo com a literatura, o ABS apresenta maior resistência ao impacto que o HIPS, em contrapartida o HIPS apresenta valores maiores de alongamento na ruptura em relação ao ABS (VIDEOLAR, 2015; STYROLUTION, 2015). Assim, a mistura de ABS e HIPS oriundos de CP-REEE com a incorporação de compatibilizantes na produção de blendas poliméricas pode gerar novos materiais com características intermediárias, promovendo a reciclagem destes rejeitos em aplicações mais nobres.

5.3. Caracterização das Blendas virgens e recicladas

As propriedades das blendas de ABS/HIPS recicladas podem ser afetadas pelo tipo de compatibilizante, concentração dos polímeros e pela degradação ocorrida durante o processamento ou aplicações prévia do material. Assim, foram feitas análises químicas, térmicas, morfológicas e mecânicas das blendas virgens e recicladas com o uso de compatibilizantes.

5.3.1. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

As mudanças químicas das blendas ABS/HIPS virgens e recicladas podem ser monitoradas por meio do FTIR e podem esclarecer as possíveis alterações nas propriedades mecânicas.

Como discutido anteriormente, a banda de absorção em 2240 cm^{-1} é referente ao grupo nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$) presente somente no ABS, enquanto que as bandas de absorção da dupla ligação de carbono ($\text{C}=\text{C}$) em 910 e 966 cm^{-1} e do anel aromático em 700 e 760 cm^{-1} encontram-se tanto no ABS quanto no HIPS.

As Figuras 39-41 ilustram as regiões referentes às ligações dos grupos nitrila, alcenos e aromáticos presentes nas blendas virgens sem compatibilizantes.

Figura 39 - Espectros de FTIR na região de $2290\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$ das blendas virgens sem compatibilizantes.

Fonte: Autoria própria.

Figura 40 - Espectros de FTIR na região de 1000-860 cm^{-1} das blendas virgens sem compatibilizantes.

Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Espectros de FTIR na região de 850-600 cm^{-1} das blendas virgens sem compatibilizantes.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros foram normalizados pela banda de absorção de $-\text{CH}_2-$ em 2920 cm^{-1} , pois a proporção de $-\text{CH}_2-$ na estrutura das unidades repetitivas é

constante para os polímeros ABS e HIPS. Na Figura 39 observa-se que a intensidade da banda de absorção do grupo nitrila aumenta com a quantidade de ABS nas blendas. Nas bandas referentes aos alcenos e aromáticos (Figuras 40 e 41) as intensidades não apresentam alterações significativas com a quantidade de ABS. Contudo, as bandas de absorção em 910 cm^{-1} (C=C) e em 760 cm^{-1} (aromáticos) sofrem deslocamentos para números de onda maiores em função do aumento do teor de ABS nas blendas, indicando que a presença do grupo nitrila do ABS pode afetar a energia de ligação das duplas ligações de carbono e do anel aromático.

Foram calculadas as razões entre as intensidades das bandas de FTIR dos grupos químicos específicos (nitrila, alceno e aromáticos) e com relação ao metileno ($-\text{CH}_2-$) para determinar as mudanças efetivas ocorridas nos espectros em função da composição das blendas virgens sem compatibilizantes, como mostra a Tabela 22.

Tabela 22 – Razão da intensidade de bandas de absorção de FTIR dos grupos químicos das blendas virgens sem compatibilizantes.

AMOSTRA	Razão de grupos/ metileno (2900cm^{-1})			
	Nitrila (2200 cm^{-1})	Alceno vinil (910 cm^{-1})	Alceno trans (960 cm^{-1})	Aromáticos (700 cm^{-1})
VH100	0,00	0,45	0,49	1,27
VA10VH90S	0,04	0,29	0,34	1,26
VA20VH80S	0,09	0,35	0,42	1,25
VA25VH75S	0,16	0,44	0,53	1,13
VA50VH50S	0,23	0,36	0,50	1,20
VA60VH40S	0,30	0,40	0,57	1,27
VA70VH30S	0,23	0,35	0,49	1,30
VA75VH25S	0,26	0,33	0,50	1,33
VA100	0,47	0,50	0,72	1,37

Estes resultados mostram quantitativamente o comportamento averiguado nas Figuras 39-41, cuja intensidade das bandas do grupo de nitrila aumenta em função do teor de ABS nas blendas, enquanto para os outros grupos químicos não são verificadas tendências explícitas.

Utilizou-se a regressão linear simples para verificar a correlação entre a quantidade de ABS nas blendas e a razão dos grupos nitrila, alcenos e aromáticos, como mostra a Figura 42.

Verifica-se uma correlação forte entre a quantidade de ABS e a razão de nitrila/metileno, confirmada pelo coeficiente de correlação linear de $R = 0,94$. As correlações para os demais grupos (Figura 42.b, 42.c e 42.c) são fracas com valores de R próximos de zero. Portanto, somente para a razão nitrila/metileno pode-se ajustar uma reta de regressão ao conjunto de pontos.

Foi determinada a equação da regressão ($y = 0,006 + 0,004x$) para as blendas de ABS e HIPS sem compatibilizantes para estimar a quantidade de ABS nas blendas.

Figura 42 – Dispersão dos valores e reta de regressão linear da razão dos grupos nitrila (a), alcenos (b)(c) e aromáticos(d) com teor de ABS.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: Autoria própria.

As Figuras 43- 45 ilustram as regiões dos espectros de infravermelho das blendas virgens e recicladas com o compatibilizante C1. Os espectros completos das blendas com compatibilizante C1 e C2 encontram-se no Apêndice C.

Figura 43 - Espectro de FTIR na região de 2290-2170 cm^{-1} das blendas: (a) virgens e (b) recicladas contendo o compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

Figura 44 - Espectro de FTIR na região de 1000-860 cm^{-1} das blendas: (a) virgens e (b) recicladas contendo o compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

Figura 45 - Espectro de FTIR na região de 850-860 cm^{-1} das blendas: (a) virgens e (b) recicladas contendo o compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 43 mostra a relação entre a quantidade de ABS e a intensidade da banda de 2240 cm^{-1} (nitrila) nas blendas virgens e recicladas. Considerando as discussões anteriores, presume-se que a banda da nitrila esteja presente somente nos compostos com ABS. Contudo, no espectro do HIPS reciclado foi observada uma banda de baixa intensidade em 2240 cm^{-1} , indicando que apesar da seleção de material, uma pequena parcela de ABS foi misturada com as amostras de HIPS.

Como indicado nas blendas virgens sem compatibilizantes, as bandas de absorção referentes às duplas ligações 966 cm^{-1} e 910 cm^{-1} (Figura 44) e as bandas referentes às ligações com o anel aromáticos 700 cm^{-1} e 760 cm^{-1} (Figura 45) permanecem inalteradas com a adição de ABS. Observa-se somente um leve deslocamento das bandas de 910 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , atribuído à nitrila do ABS.

As Tabelas 23 e 24 apresentam os resultados do cálculo da razão de intensidades de bandas de FTIR dos grupos químicos específicos (nitrila, alceno e aromáticos) com a metileno e a estimativa do teor de ABS, de acordo com a equação de regressão ($y=0,006+0,004x$) para blendas virgens e recicladas, respectivamente.

Tabela 23 – Razão da intensidade de bandas de absorção de FTIR dos grupos específicos com o da metileno das blendas virgens.

AMOSTRA	Razão de grupos/ metileno (2900cm ⁻¹)				Teor de ABS (%)
	Nitrila (2200 cm ⁻¹)	Alceno vinil (910 cm ⁻¹)	Alceno trans (966 cm ⁻¹)	Aromáticos (700 cm ⁻¹)	
VH100	0,00	0,45	0,49	1,27	-2
VA25VH75C1	0,17	0,57	0,79	1,41	41
VA25VH75C2	0,13	0,30	0,38	1,40	32
VA50VH50C1	0,36	0,63	0,89	1,35	89
VA50VH50C2	0,25	0,44	0,59	1,39	61
VA75VH25C1	0,40	0,54	0,80	1,28	99
VA75VH25C2	0,37	0,47	0,64	1,23	90
VA100	0,47	0,50	0,72	1,37	115

Fonte: Autoria própria.

Tabela 24 – Razão da intensidade de bandas de absorção de FTIR dos grupos específicos com o da metileno das blendas recicladas.

AMOSTRA	Razão de grupos/ metileno (2900cm ⁻¹)				Teor de ABS (%)
	Nitrila (2200 cm ⁻¹)	Alceno vinil (910 cm ⁻¹)	Alceno trans (966 cm ⁻¹)	Aromáticos (700 cm ⁻¹)	
RH100	0,13	0,49	0,50	1,44	32
RA25RH75C1	0,24	0,65	0,93	1,40	58
RA25RH75C2	0,25	0,44	0,54	1,15	60
RA50RH50C1	0,36	0,57	0,80	1,16	89
RA50RH50C2	0,31	0,48	0,65	1,26	75
RA75RH25C1	0,50	0,63	0,90	0,97	124
RA75RH25C2	0,34	0,42	0,62	1,09	84
RA100	0,62	0,60	0,68	1,31	153

Fonte: Autoria própria.

Como o previsto, para a maioria das composições a razão nitrila/metileno das blendas virgens e recicladas compatibilizadas aumentam com a concentração de ABS. O teor de ABS calculado por meio da regressão linear das blendas virgens sem compatibilizantes reflete esta tendência. Contudo, estes valores são maiores que os valores reais, sugerindo que os compatibilizantes podem influenciar na intensidade das bandas dos espectros, sobretudo nas composições contendo o compatibilizante C1.

De modo geral, o teor de ABS calculado para as blendas recicladas apresenta valores maiores que os reais. Assim, a razão de nitrila/metileno é um parâmetro grosseiro para determinar a quantidade de ABS e confirmar sua presença nas blendas virgens e recicladas.

5.3.2. Difração de raios X (DRX)

A presença das estruturas cristalinas de dióxido de titânio (rutilo) e trióxido de antimônio (Sb_2O_3) nos CP-REEE sugere que os difratogramas de raios X das blendas recicladas apresentem picos referentes aos polímeros e as estruturas dos aditivos. A Figura 46 compara os difratogramas das blendas virgens e recicladas de ABS/HIPS compatibilizadas com C1.

Figura 46 - Difratogramas de raios X das blendas ABS/HIPS : (a) virgens e (b) recicladas com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

Nas blendas virgens (Figura 46..a) os picos largos demonstram comportamento amorfo das blendas virgens e a ausência de aditivos. Os picos indexados nas blendas recicladas (Figura 46.b), como visto nas análises dos CP-REEE, referem-se às estruturas cristalinas dos aditivos dióxido de titânio e do trióxido de antimônio.

Nota-se que o trióxido de antimônio está presente somente no ABS e em suas blendas, sugerindo que este é oriundo do ABS reciclado. Portanto, com o aumento de ABS nas blendas recicladas aumenta-se a concentração de trióxido de antimônio e consequentemente a intensidade dos seus picos.

Os difratogramas das blendas ABS/HIPS sem compatibilizantes e com compatibilizante C2 apresentaram resultados similares e estão ilustradas no Apêndice D.

Assim, os resultados de difração de raios X demonstram que os aditivos oriundos dos CP-REEE se mantiveram no material após o processamento das blendas recicladas. Esta pode ser uma das razões para possíveis alterações nas propriedades mecânicas das blendas recicladas em relação às blendas virgens.

5.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)

As mudanças na estabilidade térmica devido à composição das blendas de ABS/HIPS e a presença de aditivos nas blendas recicladas podem ser vistas nas Figuras 47-48.

Figura 47 – Curvas de TGA e DTG das blendas virgens ABS/HIPS com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

Figura 48 - Curvas de TGA e DTG das blendas recicladas ABS/HIPS com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 47 mostra que os polímeros e as blendas virgens apresentam somente um único estágio de decomposição entre 410°C e 475°C. Contudo, um evento de perda de massa adicional (320°C a 400°C) é observado nas blendas recicladas (Figura 48).

A princípio, as fases de SAN, PS e PB deveriam apresentar características distintas de decomposição térmica que poderiam servir para identificá-las nas análises de TGA do ABS ou do HIPS. Entretanto, como foi verificado um único evento de decomposição (410°C e 475°C) nas blendas virgens (Figura 47), não é possível distingui-las por este tipo de análise. De acordo com a literatura, o HIPS e o ABS mostram proximidade nas temperaturas de início de decomposição em atmosfera de nitrogênio (JANG; JUNG; CHOI, 2009). Portanto, a perda de massa entre 320°C à 400°C verificada no material reciclado (Figura 48) não se refere as fases da blenda.

Estudos realizados por Shaohong et al. (2009) e Zuo et al. (2008) demonstraram que a combinação de retardantes de chama com supressores de fumaça geram decomposição térmica entre 290°C a 350°C. Nota-se na Figura 48 que a fração de perda de massa entre 320°C a 400°C é proporcional à quantidade de ABS reciclado nas blendas. Portanto, os resultados de TGA confirmam a presença de retardantes de chama à base de bromo e supressores de fumaça

(Sb₂O₃) oriundos do ABS reciclado e estão em concordância com os resultados das técnicas anteriores.

O segundo estágio de decomposição (410°C e 475°C) ocorre tanto no material reciclado quanto no virgem, indicando que este evento refere-se a decomposição térmica da fração polimérica.

Pode-se concluir que o primeiro estágio é referente à decomposição dos aditivos e a perda de massa do segundo estágio é relacionada à decomposição dos polímeros ABS e HIPS.

As demais análises termogravimétricas com o compatibilizante C2 das blendas virgens e recicladas são apresentadas no Apêndice E.

Nas Tabelas 25 e 26 constam os resultados de perda de massa do início da decomposição térmica e da temperatura de pico (obtida pelos resultados de DTG) de todas as blendas virgens e recicladas.

Tabela 25 - Resultados do TGA e DTG das blendas virgens ABS/HIPS.

Amostra	T_{início1} (°C)	T_{pico1} (°C)	Perda massa (%)	T_{início2} (°C)	T_{pico2} (°C)	Perda massa (%)
VH100	-	-	-	420,7	433,9	100
VA25VH75S	-	-	-	418,8	436,3	99,7
VA25VH75C1	-	-	-	421,9	436	100
VA25VH75C2	-	-	-	420,6	434,8	100
VA50VH50S	-	-	-	417,8	435,5	100
VA50VH50C1	-	-	-	424,9	438,2	100
VA50VH50C2	-	-	-	422,5	436,4	100
VA75VH25S	-	-	-	416,9	430,4	100
VA75VH25C1	-	-	-	416,8	435,5	98,83
VA75VH25C2	-	-	-	421,8	435,1	99,61
VA100	-	-	-	415,6	432,9	96,8

Fonte: Autoria própria.

Tabela 26 - Resultados do TGA e DTG das blendas reciclada ABS/HIPS.

Amostra	T_{início}1 (°C)	T_{pico}1 (°C)	Perda massa (%)	T_{início}2 (°C)	T_{pico}2 (°C)	Perda massa (%)
RH100	-	-	-	413,5	438,1	99,18
RA25RH75C1	-	-	-	422,7	437,7	98,93
RA25RH75C2	-	-	-	420,2	434	96,18
RA50RH50C1	324	333,9	6,97	421,8	434,5	86,55
RA50RH50C2	314,9	332,2	8,73	412,1	435,7	89,03
RA75RH25C1	309,7	327,4	10,21	411,7	435,2	86,48
RA75RH25C2	309,5	329,6	9,91	411,5	435,7	86,97
RA100	314,5	333	13,05	409,1	428,2	83,1

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 25 observa-se um pequeno aumento da estabilidade das blendas com a adição de 10% em massa dos compatibilizantes. Para a blenda com 25% de ABS com C1 o aumento é de 0,7% na temperatura de decomposição e 0,5% para o C2. A literatura relata sobre a maior estabilidade térmica dos compatibilizantes que apresentam temperatura de decomposição para o SBS em 446,9°C e para o SEBS em 426,3°C (PICCHIONI et al., 2003), esclarecendo assim o ganho de estabilidade térmica das blendas compatibilizadas.

A partir das temperaturas de início de decomposição do segundo evento (Tabelas 25 e 26) observa-se que o HIPS apresentou uma estabilidade térmica levemente maior que do ABS e suas blendas mostram valores intermediários de temperatura de decomposição (410°C e 425°C). Assim, a proporção de cada polímero na blenda é acompanhada pelo deslocamento sutil da temperatura de decomposição.

As temperaturas de início de decomposição dos polímeros e das blendas recicladas mostraram-se menores que dos materiais virgens, indicando uma possível degradação devido à exposição às intempéries durante a aplicação prévia do material e ao reprocessamento do material.

Por meio dos resultados de TGA foi possível observar a semelhança na decomposição dos polímeros ABS e HIPS e se confirma a presença de determinados aditivos no material reciclado.

5.3.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros ABS e HIPS e suas blendas. Por meio da temperatura de transição vítrea é possível avaliar a miscibilidade dos polímeros em uma blenda.

Diversos estudos mostram que a T_g da fase rígida das blendas virgens e recicladas do ABS/HIPS encontra-se na faixa de 90 a 104°C (BRENNAN; ISAAC; ARNOLD, 2002; TARANTILI; MITSAKAKI; PETOUSSI, 2010; SOUZA; CUCCHIARA; EREIO, 2014). Considerando os valores de T_g da literatura, a miscibilidade das matrizes das blendas foi analisada na faixa de temperatura de 80°C à 120°C, como mostra a Figura 49.

Figura 49 – Curvas de DSC das blendas virgens ABS/HIPS com compatibilizante C2 referente ao segundo aquecimento.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 49 que o perfil das curvas de DSC de algumas blendas (exemplo: as blendas com 25% e 50% de ABS) apresentam duas inflexões na linha base, indicando a existência de duas temperaturas de transição vítrea,

enquanto os polímeros puros e a blenda com 75% de ABS apresentaram uma única T_g . As mudanças nas linhas bases das blends virgens ABS/HIPS com 50% de ABS e 75% de ABS com compatibilizante C2 são ilustradas na Figura 50.a e 50.b, respectivamente. As derivadas destas curvas de DSC (Figura 50.c e 50.d) evidenciam que a blenda com 50% de ABS apresenta duas T_g (em torno de 100°C e 110°C), enquanto a convolução dos picos relacionados as T_g s presentes na blenda com 75% de ABS possibilita a determinação de uma única T_g .

Figura 50 – Mudanças de linha base e derivadas das curvas de DSC das blends virgens ABS/HIPS com compatibilizante C2 : (a) (c) 50% de ABS e (b) (d) 75% ABS.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de DSC na determinação das temperaturas de transição vítrea e suas variações de capacidade calorífica das blendas virgens e recicladas constam nas Tabelas 27 e 28 e são obtidas das curvas do Apêndice F.

Tabela 27 - Resultados de DSC das blendas virgens ABS/HIPS.

Amostra	Tg₁(°C)	Δcp (J/K)	Tg₂(°C)	Δcp (J/K)
VH100	99,0	0,004	-	-
VA25VH75S	97,8	0,002	-	-
VA25VH75C1	100,5	0,002	-	-
VA25VH75C2	99,9	0,002	110,6	0,000
VA50VH50S	96,2	0,001	109,7	0,000
VA50VH50C1	99,2	0,001	111,4	0,000
VA50VH50C2	101,7	0,002	110,8	0,001
VA75VH25S	-	-	105,7	0,003
VA75VH25C1	-	-	107,1	0,003
VA75VH25C2	-	-	105,3	0,003
VA100	-	-	109,6	0,004

Fonte: Autoria própria.

Tabela 28 - Resultados de DSC das blendas recicladas ABS/HIPS.

Amostra	Tg₁(°C)	Δcp (J/K)	Tg₂(°C)	Δcp (J/K)
RH100	98,8	0,002	110,4	0,000
RA25RH75C1	99	0,002	110,9	0,000
RA25RH75C2	-	-	104,4	0,003
RA50RH50C1	-	-	105,1	0,003
RA50RH50C2	-	-	104,5	0,003
RA75RH25C1	-	-	104,9	0,002
RA75RH25C2	-	-	105,7	0,003
RA100	-	-	103,4	0,004

Fonte: Autoria própria.

A temperatura de transição vítrea é uma transição de segunda ordem que é acompanhado pela variação de linha base do DSC e também pela variação de capacidade calorífica (Δcp) da amostra. Assim, apesar de observadas variações nas linhas bases, algumas blendas apresentaram Δcp igual a zero, sugerindo que a determinação da Tg para esses casos não pode ser considerada. Condições de ensaios como taxa de aquecimento, massa da amostra e a quantidade da fase a qual deseja-se determinar a Tg são fatores que podem

influenciar no cálculo da variação de capacidade calorífica (CANEVAROLO, 2004).

Estudos anteriores que relacionam a T_g com a miscibilidade sugerem que os componentes da fase rígida (PS e SAN) são miscíveis (BRENNAN; ISAAC; ARNOLD, 2002; TARANTILI; MITSAKAKI; PETOUSSI, 2010; SOUZA; CUCCHIARA; EREIO, 2014). Estes autores consideram que uma blenda é miscível quando apresentam uma única temperatura de transição vítrea, enquanto as blendas imiscíveis apresentam temperaturas de transição vítrea características aos componentes puros. Quando estas transições se deslocam para temperaturas intermediárias aos polímeros puros se trata de uma blenda parcialmente miscível.

De acordo com estas considerações, os resultados apresentados nas Tabelas 27 e 28 indicam que a maioria das blendas ABS/HIPS são miscíveis, pois apresentaram uma única T_g intermediária às T_g s do ABS e do HIPS. Nota-se que nas blendas virgens de 50% de ABS aparecem duas temperaturas de transição vítrea referentes aos SAN e PS, sendo, neste caso, uma blenda não totalmente miscível.

Contudo, de acordo com ensaios de tração feitos por (FEKETE et al., 2000), foi constatado que a mistura dos polímeros PS e SAN é incompatível, indicando a imiscibilidade do sistema. Outra consideração importante é a diferença de T_g entre o ABS e o HIPS, que para o material virgem é de 10,6°C e para o material reciclado é de 4,6°C. Como visto na literatura, para avaliar a miscibilidade das blendas é necessário que os componentes apresentem uma diferença de T_g de pelo menos 20°C (CASSU; FELISBERTI, 2005). Portanto, a miscibilidade das blendas ABS/HIPS não pode ser deduzida somente pelas propriedades térmicas e consequentemente o efeito dos compatibilizantes sobre as blendas também não pode ser determinada pela técnica de DSC.

Comparando os resultados das Tabelas 27 e 28 nota-se que para a mesma composição há uma diferença nas T_g s dos materiais virgens e reciclados. Com exemplo tem-se a temperatura de transição vítrea do ABS virgem que diminui de 109,6°C para 103,4°C para o polímero reciclado. Esta redução pode ser um indicativo de degradação do material durante o uso e/ou reprocessamento.

O HIPS virgem apresentou uma T_g em 99°C , enquanto no HIPS reciclado a temperatura de transição vítrea foi determinada em $98,8^\circ\text{C}$ e em $110,4^\circ\text{C}$. Assim, contaminação de ABS no HIPS reciclado observada nas análises de FTIR pode ser confirmada pela presença destas duas T_g s para o HIPS reciclado (RH100).

A fase borrachosa (PB) presente nos materiais tenacificados como ABS e HIPS apresenta T_g em aproximadamente -80°C que não pôde ser identificada com clareza pela técnica de DSC, possivelmente devido a baixa concentração deste componente nas blendas.

5.3.5. Análise dinâmica mecânica (DMA)

O estudo do comportamento dinâmico-mecânico das blendas virgens e recicladas foi realizado para avaliar a temperatura de transição vítrea das fases borrachosas (PB), das fases rígidas SAN e PS e transições secundárias.

Na Figura 51 são apresentados os resultados do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e do fator de perda ($\tan\delta$) da blenda reciclada ABS/HIPS com compatibilizantes C1 e C2. Estas curvas, de modo geral, representam o comportamento das demais blendas.

Figura 51 - DMA das blendas reciclada ABS/HIPS (a) C1 e (b) C2.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a literatura, a temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser atribuída às relaxações dos materiais e verificadas por meio das inflexões nas curvas de módulo de armazenamento (E'), dos picos nas curvas de módulo de perda (E'') ou dos picos do fator de perda ($\tan\delta$) (MENDIETA-TABOADA; DE CARVALHO; SOBRAL, 2008). Neste trabalho a T_g foi atribuída como sendo o valor do pico do fator de perda ($\tan\delta$).

Nota-se que na Figura 51 ocorrem mudanças nas curvas do módulo de perda e do $\tan\delta$ principalmente nas temperaturas de -80°C , -50°C e 110°C . As blendas de ABS/HIPS podem ser consideradas como uma mistura de SAN, PS e PB com T_g de 99°C , 110°C e -80°C , respectivamente (TRIANTOU; TARANTILI, 2014).

A Figura 52 ilustra os resultados de $\tan\delta$ das blendas virgens ABS/HIPS sem compatibilizantes na faixa de 90°C a 125°C . Os picos do $\tan\delta$ nesta faixa de temperatura representam os valores de temperatura de transição vítrea da fase rígida PS e SAN, como abordado nas análises de DSC.

Figura 52 – DMA das blendas virgem ABS/HIPS sem compatibilizante.

Fonte: Autoria própria.

As temperaturas de transição vítrea apresentam valores intermediários entre 105°C e 112°C. Através da regra de Fox (Equação 3) foram calculadas as Tgs das blendas virgens sem compatibilizantes (Tabela 29) para determinar a miscibilidade das blendas.

Tabela 29 – Temperatura de transição vítrea da fase rígida calculada pela equação de Fox para as técnicas de DSC e DMA.

Amostra	DSC		DMA	
	Tg (exp)	Tg(calc)	Tg (exp)	Tg(calc)
VA25VH75S	97,8	101,4	108,2	107,0
VA50VH50S	109,7	104,0	111,6	108,1
VA75VH25S	105,7	106,7	110,6	109,4

Comparando as Tgs experimentais com os calculados pela regra de Fox nota-se que existe uma boa proximidade dos valores, indicando que o par polimérico PS e SAN é miscível. Contudo, como mostrado anteriormente nos resultados de DSC, em algumas blendas foi constatada a imiscibilidade, que não pode ser observada nas análises de DMA devido à pequena diferença de Tg destes polímeros puros.

Os valores das temperaturas de transição das blendas ABS/HIPS virgens e recicladas constam nas Tabelas 30 e 31 e foram obtidas das curvas de DMA apresentadas no Apêndice G.

Tabela 30 – Resultados de DMA das blendas virgens ABS/HIPS.

Amostra	T _{PB1} (°C)	T _{PB2} (°C)	T _{SEBS} (°C)	T _{outros} (°C)	T _{SAN/PS} (°C)
VH100	-76,4	-60,9	-	8,2	105,8
VA25VH75S	-68,4	-	-	-1,9	108,2
VA25VH75C1	-80,4	-	-	-	109,4
VA25VH75C2	-82,2	-	-40,3	-	108,7
VA50VH50S	-78,9	-	-	6,2	111,6
VA50VH50C1	-78,4	-	-	27,2	108,1
VA50VH50C2	-79,3	-	-50,9	17,5	110,1
VA75VH25S	-80,2	-	-	-6,6	110,6
VA75VH25C1	-78,4	-	-	27,2	108,1
VA75VH25C2	-75,7	-	-52,4	6,1	107,1
VA100	-87,8	-51,6	-	-11,0	110,6

Tabela 31 - Resultados de DMA das blendas recicladas ABS/HIPS.

Amostra	T_{PB1}(°C)	T_{PB2}(°C)	T_{SEBS}(°C)	T_{outros}(°C)	T_{SAN/PS}(°C)
RH100	-79,4	-69,4	-	-3,0	109,6
RA25RH75C1	-80,5	-	-	-	108,0
RA25RH75C2	-80,1	-	-48,6	-	107,8
RA50RH50C1	-81,6	-	-	-	109,2
RA50RH50C2	-83,4	-	-50,0		106,0
RA75RH25C1	-79,5	-	-	-24,8	107,0
RA75RH25C2	-86,1	-	-46,6	43,2	107,0
RA100	-87,2	-	-	-	105,9

Observa-se que, de forma geral, para as blendas virgens (Tabelas 30) a Tg da fase rígida (T_{SAN/PS}) aumenta com a quantidade de ABS, enquanto que para blendas recicladas (Tabelas 31) a temperatura de transição vítrea diminui. É importante ressaltar que a Tg do HIPS virgem é 105,8°C e do ABS virgem é de 110,6°C. Portanto, a maior Tg é do ABS, enquanto que nos polímeros reciclados, a Tg do HIPS (109,6°C) supera a Tg do ABS (105,9°C) em torno de 4°C. Esta redução na Tg do ABS reciclado deve ser derivada da maior degradação deste polímero. Os resultados de DMA sugerem que as blendas virgens e recicladas seguem a regra da mistura, pois com a inversão do polímero de maior Tg, as temperaturas de transição vítrea das blendas mudam de um comportamento ascendente (blendas virgens) para decrescente (blendas recicladas) com quantidade de ABS. As análises de DSC confirmam estes resultados.

A Tg da fase borrachosa (PB) em -80°C foi claramente visualizada pelas curvas de tanδ dos ensaios de DMA, diferente dos resultados de DSC. A Figura 53 mostra as blendas virgens com C1 e C2 na faixa de temperatura entre -130°C à 50°C.

Figura 53 – DMA das blendas virgem (a) C1 e (b) C2.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 53 ilustra que os polímeros ABS e HIPS bem como suas blendas apresentam diferentes processos de relaxações em baixa temperatura. Estas transições inferiores à temperatura ambiente referentes basicamente a fase elastomérica de polibutadieno que confere o efeito tenacificante. O deslocamento da Tg da fase borrachosa para temperaturas mais altas é um indicativo da degradação da fase dispersa.

Observa-se que o máximo da curva de $\tan \delta$ em -80°C , que corresponde à temperatura de transição vítrea do polibutadieno, não apresentou mudanças significativas na magnitude ou na posição do pico, indicando assim que não houve diminuição da fração de polibutadieno pela degradação durante o processamento das blendas ou durante o uso.

Os valores das temperaturas de transição vítrea (Tg) da fase borrachosa (PB) e outras transições das blendas ABS/HIPS virgens e recicladas compatibilizadas constam nas Tabelas 30 e 31.

Comparando as Tgs da fase borrachosa nas Tabelas 30 e 31 nota-se que a Tg das blendas e dos polímeros reciclados são menores que a dos virgens, sugerindo que a presença de aditivos pode facilitar a movimentação das cadeias presentes na fase borrachosa e consequentemente reduzir a temperatura de transição vítrea.

A presença de uma segunda relaxação ($T_{g_{PB2}}$) nos polímeros puros, com exceção do ABS reciclado, pode sugerir a existência de diferentes isômeros no polibutadieno. Estudos anteriores utilizando a técnica de DMA determinaram que a T_g do polibutadieno em HIPS com alta concentração de *cis* foi de -85°C e com alta concentração de *trans* foi de -60°C (RIVERA, 2006). A visualização destas duas relaxações indica que os polímeros puros contêm tanto a forma *cis* como *trans* em sua fase elastomérica. No ABS reciclado a ausência do pico em -60°C pode ser um indicativo da baixa de concentração dos isômeros *trans* ou na síntese deste ABS utilizou-se somente polibutadieno predominantemente na forma *cis*.

Outra explicação para a $T_{g_{PB2}}$ seria relacionada com a cavitação das partículas de borrachas que se caracterizam como um pico adicional próximo a T_g da fase borrachosa. Um pico localizado em temperatura mais baixa está relacionado com as partículas de borracha intactas, enquanto a T_g das partículas de borracha com cavitação é aproximadamente 10°C acima da temperatura do primeiro pico (PAUL; BUCKNALL, 2000). Observa-se que somente o HIPS virgem e reciclado mostraram a formação de cavitação na fase de borracha. Contudo é visto na literatura que para o ABS também ocorre este mecanismo de tenacificação, indicando que os parâmetros empregados no ensaio não são capazes de identificar cavitação em partículas menores, como no caso do ABS.

Nota-se nas Tabelas 30 e 31 que nas blendas com o compatibilizante C2 é recorrente um máximo de $\tan\delta$ em torno de -50°C , sugerindo que esta relaxação pertence ao compatibilizante C2. Consultando a ficha técnica do compatibilizante C1: (Kraton® D1155 B) observa-se uma $T_g = -80^{\circ}\text{C}$ e para o compatibilizante C2: (Kraton® G1657 M e Kraton® FG1901 G) uma $T_g = -42^{\circ}\text{C}$ (Kraton, 2015). Devido à proximidade da T_g do polibutadieno e do compatibilizante C1, a presença deste compatibilizante não pode ser determinada. Contudo, como não existe outra relaxação na região onde o compatibilizante C2 é identificado, pode-se confirmar sua presença nas blendas.

As demais relaxações secundárias betas e gamas entre -12°C e 50°C podem estar relacionadas com o alívio de tensões acumuladas do material, aditivos e outros fenômenos relacionados com as interações entre as fases e as interfases das blendas que podem afetar na mobilidade das cadeias.

Assim, por meio dos resultados de DMA observa-se que as blendas apresentam uma fase borrachosa ($T_g = -80^\circ\text{C}$) e uma fase rígida ($T_g = 110^\circ\text{C}$). Conclui-se que existe uma imiscibilidade nítida da fase do polibutadieno e da fase da rígida. Porém, deve-se levar em consideração que a fase rígida pode não ser totalmente miscível.

5.3.6. Ensaios mecânicos (tração, impacto e dureza)

As propriedades mecânicas das blendas ABS/HIPS virgens e recicladas compatibilizadas foram analisadas em termos de resistência à tração, de módulo de Young, de alongamento na ruptura, da resistência ao impacto e da dureza Vickers.

Os resultados dos ensaios de tração das blendas virgens e recicladas são apresentados nas Tabelas 32 e 33, respectivamente.

Tabela 32 - Propriedades mecânicas de tração das blendas ABS/HIPS virgem

Amostra	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m ²)
VA25VH75S	22,8±0,7	1577±36	13,3±0,6	4,0±0,1
VA25VH75C1	22,8±0,4	1454±27	17,2±2,2	6,4±1,5
VA25VH75C2	23,1±0,3	1405±26	16,2±1,1	5,8±0,3
VA50VH50S	25,5±0,2	1592±44	10,1±1,0	4,8±1,0
VA50VH50C1	25,0±0,8	1429±47	18,2±2,3	11,1±1,5
VA50VH50C2	25,5±0,3	1440±29	9,8±0,4	7,7±0,3
VA75VH25S	28,9±0,5	1589±47	10,0±1,6	6,2±0,2
VA75VH25C1	27,7±0,5	1415±43	14,6±1,9	11,7±0,6
VA75VH25C2	27,1±0,6	1383±40	11,4±1,1	8,4±0,9

Tabela 33 - Propriedades mecânicas de tração das blendas ABS/HIPS recicladas.

Amostra	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m ²)
RA25RH75S	27,2±0,5	1635±37	5,4±1,6	5,4±0,7
RA25RH75C1	22,7±0,8	1424±53	8,2±2,0	4,9±0,2
RA25RH75C2	24,2±0,3	1429±31	10,2±0,8	7,7±0,4
RA50RH50S	31,1±0,2	1703±22	5,4±1,1	6,2±0,5
RA50RH50C1	24,5±0,3	1424±33	11,6±0,8	6,4±0,8
RA50RH50C2	25,4±0,3	1414±43	12,8±0,8	9,3±0,6
RA75RH25S	33,4±0,5	1722±26	5,2±0,4	5,9±0,2
RA75RH25C1	26,2±0,3	1439±33	11,4±1,3	5,5±0,2
RA75RH25C2	26,3±1,1	1437±37	5,0±1,0	6,5±0,3

Como discutido anteriormente, a adição de 10% dos compatibilizantes C1 e C2 nos polímeros puros ABS e HIPS altera de forma significativa as suas propriedades mecânicas. Assim, com o intuito de analisar os reais efeitos dos compatibilizantes nas blendas, utilizou-se para efeito de comparação nas curvas de mistura, os resultados de ensaios mecânicos dos polímeros puros ABS e HIPS com 10% de compatibilizantes.

A Figura 54 compara a resistência à tração das blendas virgens e recicladas sem e com os compatibilizantes C1 e C2.

Figura 54 - Resistência à tração das blendas: (a) virgens e (b) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o comportamento das blendas virgens compatibilizadas com C1 e C2 (Figura 54.a) não apresentam mudanças significativas entre si e estão próximas a um comportamento aditivo. Nas blendas sem compatibilizantes ocorre um desvio negativo em relação à sua curva de aditivação. Este desvio sugere certa incompatibilidade entre os polímeros ABS e HIPS virgens.

Os valores de resistência à tração das blendas virgens são similares em suas respectivas composições. Com 25% de ABS a resistência a tração foi de $22,8 \pm 0,7$ MPa para blenda sem compatibilizante, de $22,8 \pm 0,4$ MPa com C1 e de $23,1 \pm 0,3$ MPa com C2. A diferença foi menor que 1,5%, indicando que a adição de compatibilizantes nas blendas não promove uma redução drástica da

resistência à tração como sugeriram os resultados anteriores dos polímeros puros compatibilizados.

Na Figura 54.b nota-se que a adição de compatibilizantes nas blendas recicladas causou uma perda significativa na resistência à tração em relação aos resultados das blendas sem compatibilizante. Esta redução em torno de 5 MPa caracteriza o efeito tenacificante dos compatibilizantes.

As propriedades de resistência à tração de todas as blendas recicladas seguem uma tendência ascendente em função da quantidade de ABS. Contudo, os perfis das curvas de resistência à tração em função da composição são distintos com uso dos compatibilizantes. Para o compatibilizante C2 os valores de resistência à tração em algumas composições são levemente superiores em comparação ao previsto pela regra da mistura, enquanto o uso do compatibilizante C1 nas blendas promove um desvio negativo em relação a uma curva de aditivação. Portanto, a interação dos compatibilizantes com os polímeros, os aditivos e os produtos de degradação atuam de forma diferente nas blendas.

Na comparação das blendas virgens e recicladas sem compatibilizantes, a resistência à tração do material reciclado é maior que a do material virgem. Como discutido anteriormente, a presença dos aditivos e a degradação do material reciclado podem promover um aumento da resistência à tração.

Com a redução da resistência à tração com a adição dos compatibilizantes nas blendas recicladas e a pouca alteração de resistência à tração para a blenda virgem, tem-se como resultado que as blendas recicladas e virgens apresentaram valores similares de resistência à tração em suas respectivas composições quando os compatibilizantes são incorporados. Portanto, para esta propriedade somente a quantidade de ABS nas blendas compatibilizadas define seu desempenho mecânico.

A rigidez das blendas virgens e recicladas pode ser avaliada pelos resultados de módulo de Young, ilustrados na Figura 55.

Figura 55 – Módulo de Young das blendas: (a) virgens e (b) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 55 que para as blendas sem compatibilizantes a variação do módulo de Young em função do teor de ABS foi pequena, sendo que nos materiais reciclados os valores de módulos são levemente superiores, o que pode ser um possível efeito de degradação do material. Estes resultados apresentam comportamento próximo aos encontrados na literatura (TARANTILI; MITSAKAKI; PETOUSSI, 2010).

Para as blendas compatibilizadas virgens e recicladas ocorre uma diminuição significativa nos valores do módulo de Young para todas as composições. Como discutido na seção 5.2, a adição de 10% dos compatibilizantes C1 e C2 nos polímeros ABS e HIPS também promoveu uma redução do módulo de Young.

Novamente a presença de aditivos e possíveis efeitos de degradação do material proporcionam às blendas recicladas sem compatibilizantes maior rigidez em relação às blendas virgens sem compatibilizantes. Porém, quando são adicionados compatibilizantes nas blendas recicladas ocorre uma redução nos valores de módulo, de modo que as blendas virgens e recicladas apresentam valores semelhantes.

A influência dos compatibilizantes nos resultados de alongamento na ruptura das blendas virgens e recicladas é ilustrada na Figura 56.

Figura 56 – Alongamento na ruptura das blendas: (a) virgens e (b) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

Para as blendas sem compatibilizantes, virgens e recicladas, os valores de alongamento na ruptura mostram uma curva com um comportamento próximo ao da aditivação, apresentando redução de valores proporcional à quantidade de ABS nas blendas.

Com o uso dos compatibilizantes C1 e C2 o comportamento da maioria das curvas das blendas demonstra valores abaixo da curva de aditivação. Nota-se que somente a blenda reciclada com 50% de ABS e com o compatibilizante C2 demonstrou um resultado anômalo e um efeito sinérgico. Apesar dos valores abaixo da linha de aditivação, as blendas compatibilizadas mostram valores superiores ou iguais às blendas sem compatibilizantes, indicando que os compatibilizantes são capazes de atuar de forma favorável nos mecanismos de tenacificação na maioria das composições.

Devido possivelmente aos efeitos de degradação e aos aditivos presentes nos polímeros reciclados, a deformação destes é menor. Contudo, os compatibilizantes são capazes de restaurar parcialmente a ductibilidade dos polímeros reciclados e de suas blendas.

Na avaliação dos compatibilizantes, os resultados de alongamento demonstraram que o compatibilizante C1 proporcionou um aumento de ductibilidade para todas as amostras, enquanto o compatibilizante C2 foi efetivo somente nas composições com 50% de ABS. Portanto, para blendas com

composição desconhecidas seria mais indicado a adição de 10% do compatibilizante C1 para restaurar a ductibilidade das blendas recicladas.

Os resultados de resistência ao impacto das blendas ABS/HIPS virgens e recicladas são apresentados na Figura 57.

Figura 57 – Resistência ao impacto das blendas: (a) virgens e (b) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

Como discutido anteriormente, a adição de compatibilizantes aumenta de forma mais acentuada a resistência ao impacto do ABS (33 kJ/m^2). Contudo, apesar da alta resistência ao impacto do ABS, nas blendas virgens o valor desta propriedade é menor que 12 kJ/m^2 , abaixo da curva de aditivação, sugerindo que a formação de blendas deve ter alterado a interação entre as partículas de borracha e a matriz rígida e afetado os mecanismos de cavitação, microfissura e bandas de cisalhamento que são atribuídos como os responsáveis pelas características de alto desempenho de resistência ao impacto do ABS.

Apesar destas alterações no mecanismo de tenacificação, a incorporação dos compatibilizantes C1 e C2 nas blendas virgens foi capaz de aumentar os valores de resistência ao impacto em suas respectivas composições em relação às blendas sem compatibilizantes.

As curvas de resistência ao impacto das blendas recicladas sem compatibilizantes e com compatibilizante C1 mostram um efeito de sinergismo, enquanto que nas blendas recicladas com compatibilizante C2, ocorreu um

comportamento aditivo, exceto na composição de 75% de ABS em que os valores de resistência ao impacto foram similares nas blendas com os compatibilizantes C1, C2 e sem compatibilizantes.

A resistência ao impacto é outro parâmetro que é influenciado pela presença de aditivos e degradação. Portanto, as blendas recicladas apresentaram valores menores de resistência ao impacto em relação às respectivas blendas virgens.

Nas Tabelas 34 e 35 são apresentados os valores obtidos nas análises de microdureza Vickers e de índice de fluidez (MFI) das blendas virgens e recicladas, respectivamente.

Tabela 34 - Propriedades mecânicas e reológicas blendas ABS/HIPS virgem.

Amostra	Microdureza Vickers (HV)	MFI (g/10 min)
VH100	11,2±0,4	5,5±0,4
VA25VH75S	10,0±1,6	6,4±0,1
VA25VH75C1	7,1±0,3	3,1±0,3
VA25VH75C2	5,8±0,4	4,2±0,3
VA50VH50S	12,8±0,5	5,8±0,3
VA50VH50C1	7,2±0,3	3,4±0,2
VA50VH50C2	5,9±0,4	5,8±0,4
VA75VH25S	6,9±0,4	4,5±0,3
VA75VH25C1	7,0±0,3	4,3±0,1
VA75VH25C2	5,4±0,3	3,7±0,2
VA100	11,6±0,5	3,5±0,1

Tabela 35 - Propriedades mecânicas e reológicas blendas ABS/HIPS recicladas.

Amostra	Microdureza Vickers (HV)	MFI (g/10 min)
RH100	10,9±0,8	6,0±0,4
RA25RH75C1	7,5±0,4	6,1±0,2
RA25RH75C2	6,9±0,4	7,4±0,6
RA50RH50C1	7,5±0,4	3,7±0,2
RA50RH50C2	7,0±0,2	7,3±0,4
RA75RH25C1	7,0±0,4	4,4±0,2
RA75RH25C2	7,7±0,4	7,0±0,3
RA100	12,3±0,3	6,4±0,3

As análises de microdureza Vickers demonstraram que os polímeros puros são, de modo geral, mais duros que suas blendas sem compatibilizantes. Nas blendas virgens e recicladas compatibilizadas observa-se uma redução acentuada da microdureza Vickers que coincide com os resultados de módulo de Young (Tabelas 32 e 33), sugerindo uma relação entre rigidez do material e sua dureza.

Quanto ao índice de fluidez, a mistura dos polímeros HIPS e ABS produziu blendas com valores próximos aos de seus polímeros de partidas. Comparando as blendas com o mesmo compatibilizante, o aumento na quantidade de ABS provoca um aumento no índice de fluidez, enquanto que nas blendas recicladas o índice diminui. Como foram utilizados os mesmos parâmetros de processamento, a composição das blendas pode interferir na sua estrutura morfológica devido suas diferentes viscosidades.

Durante o processamento, dependendo da viscosidade dos polímeros envolvidos na mistura, o cisalhamento do material pode produzir domínios com tamanhos diferentes. Nota-se que a maioria das blendas virgens demonstrou menor índice de fluidez em relação às blendas recicladas, indicando maior viscosidade. Assim, de acordo com a equação de número capilar (equação 5), a morfologia das blendas virgens deverá ser mais fina que das recicladas e a composição das blendas determina o tamanho e o formato dos domínios.

Considerando os resultados do ensaio de tração e impacto, a mistura de ABS e HIPS virgens mostrou-se para a maioria das propriedades ter comportamento variável. A adição de compatibilizantes contribui para o aumento dos valores de alongamento na ruptura e resistência ao impacto para a maioria das composições. Porém, este ganho de ductilidade é acompanhado pela redução da resistência à tração e do módulo de Young.

As blendas recicladas apresentam comportamento que vão desde sinérgico até incompatível, sugerindo que ocorram mudanças nas interações entre os polímeros (SAN, PS e PB) devido à presença de aditivos e efeitos de degradação. O uso de diferentes tipos de compatibilizantes também promoveu mudanças no comportamento das curvas de mistura. Contudo nas blendas recicladas o aumento resistência ao impacto e o alongamento na ruptura é mais pronunciado em determinadas composições, indicando que as perdas da tenacidade, ocorridas

pela degradação do material, podem ser corrigidas com a adição de compatibilizantes.

De acordo com os resultados anteriores, nota-se que a etapa determinante para definir as propriedades mecânicas do material reciclado proveniente de CP-REEE é a de separação dos polímeros ABS e HIPS. Devido às características similares do ABS e HIPS, a separação pode ser ineficiente e gerar blendas poliméricas, ou seja, polímeros contaminados.

Para um HIPS reciclado contaminado com ABS reciclado (no caso a blenda reciclada com 25% de ABS), esta blenda sem o uso de compatibilizante mostraria perda de 2,8% no alongamento e um aumento de 2,1 MPa na resistência à tração e $0,5 \text{ kJ/m}^2$ de resistência ao impacto em relação ao HIPS puro reciclado ($RT=25,1 \text{ MPa}$ / $\text{Along}= 8,2\%$ / $RI=4,9 \text{ kJ/m}^2$). Com a adição do compatibilizante C2, a blenda com 25% de ABS teria um acréscimo de 2% no alongamento na ruptura e de $2,8 \text{ kJ/m}^2$ na resistência ao impacto com uma leve redução da resistência à tração ($0,9 \text{ MPa}$), comparando com o HIPS puro reciclado. O uso do compatibilizante C1 no HIPS contaminado não demonstrou acréscimos significativos na maioria das propriedades. Neste caso, a blenda reciclada de ABS/HIPS com compatibilizante C2 mostra-se mais favorável para restaurar as propriedades mecânicas do polímero.

Na reciclagem do ABS sem compatibilizante, a contaminação pelo HIPS produziu blendas com menor resistência à tração (Figura 54) e com um leve ganho na resistência ao impacto (Figura 57) e no alongamento (Figura 56). Com o compatibilizante C1, a blenda com 25% HIPS (ABS contaminado) ganhou 6,8% no alongamento e $2,1 \text{ kJ/m}^2$ na resistência ao impacto e uma perda acentuada de resistência à tração (12 MPa) em relação ao ABS reciclado puro ($RT=38,2 \text{ MPa}$ / $\text{Along}= 4,6\%$ / $RI=4,4 \text{ kJ/m}^2$), enquanto a compatibilização com C2 mostrou perda na resistência de tração e ganho inexpressivo das demais propriedades.

O uso de compatibilizantes na reciclagem dos polímeros puros depende do polímero que se deseja como produto. O compatibilizante C1 demonstrou ser adequado para o ABS reciclado e o compatibilizante C2 para o HIPS reciclado nos casos de contaminação de 25% pelo outro polímero.

Considerando os melhores resultados, o valor de alongamento da ruptura foi a única propriedade que o HIPS reciclado contaminado compatibilizado com

C2 não alcançou em relação a um HIPS virgem ($\Delta\text{Along} = 8\%$). A resistência à tração e ao impacto do ABS reciclado contaminado e compatibilizado com C1 foi menor que o ABS virgem somente o alongamento na ruptura foi melhorado. Portanto, neste caso, não foram reestabelecidas as propriedades do ABS.

Os diferentes comportamentos das blendas nas propriedades mecânicas com a adição de compatibilizantes podem ter origem nas morfologias dos materiais.

5.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As microestruturas das blendas ABS/HIPS foram estudadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia das fases SAN/PS/PB. A partir das superfícies fraturadas criogenicamente e tratadas com tetróxido de ósmio foram obtidas imagens com ampliação de 5000x e 10000x.

Inicialmente foram analisadas as morfologias dos polímeros HIPS e ABS, ilustradas nas Figuras 58 e 59, respectivamente. Os polímeros puros ABS e HIPS são sistemas tenacificados com polibutadieno. Portanto, as fases dispersas representam as partículas de borracha em uma matriz rígida de SAN ou PS.

Figura 58 – Micrografia por MEV do HIPS com ampliação de 10000x.

Fonte: Autoria própria.

Na imagem de MEV com ampliação de 10000x do HIPS virgem (Figura 58) é possível observar que sua morfologia apresenta uma grande dispersão nos tamanhos das partículas. As partículas apresentam áreas que variam de $0,02 \mu\text{m}^2$ a $7,22 \mu\text{m}^2$. As partículas tenacificadoras maiores (área média de $3,57 \mu\text{m}^2$) demonstram conter inclusões de PS que podem ser responsáveis por uma redução na resistência à tração do material (ROVERE et al., 2008).

Assim como o HIPS, é prevista para o ABS uma morfologia composta por uma matriz rígida com partículas de polibutadieno e algumas inclusões (Xu, 2005). Contudo, pode-se observar na microestrutura do ABS virgem com ampliação de 10000x (Figura 59) que as partículas de polibutadieno apresentam um tamanho muito reduzido (em torno de $0,08 \mu\text{m}^2$). Na microestrutura do ABS não são visualizadas as inclusões dentro das partículas das borrachas devido à ampliação adotada neste trabalho.

De acordo com os estudos presentes na literatura, as morfologias do ABS e do HIPS são similares. Porém, o tamanho das partículas de borracha do ABS é menor (GRELLMANN; SEIDLER, 2001). As imagens de MEV do ABS (Figura 59) e HIPS (Figura 58) virgem confirmam estas informações.

Figura 59 – Micrografia por MEV do ABS com ampliação de 10000x.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 60 mostra as micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada dos polímeros virgens e reciclados com ampliação de 10000x. No canto superior direito das fotomicrografias, há uma representação de sua forma binária obtida por processamento digital. Nas imagens binárias as regiões pretas representam a fase dispersa e as regiões brancas a matriz.

Figura 60 – Micrografias de MEV dos polímeros: (a) HIPS virgem, (b) ABS virgem, (c) HIPS reciclado e (d) ABS reciclado.

Fonte: Autoria própria

Comparando a morfologia dos polímeros virgens e reciclados, observa-se a diferença de tamanho e formato da fase dispersa do HIPS virgem (Figura 60.a) e do HIPS reciclada (Figura 60.d). O HIPS virgem apresenta domínios circulares com tamanhos que variam de $0,002 \mu\text{m}^2$ a $7,22 \mu\text{m}^2$, enquanto o HIPS reciclado apresenta domínios em formatos desuniformes com tamanhos que variam $0,02 \mu\text{m}^2$ a $27 \mu\text{m}^2$. Como demonstrado pelas análises de FTIR, o HIPS reciclado continha uma fração de ABS. Assim, uma parcela da fase dispersa presente no HIPS reciclado com tamanho médio de $5,1 \mu\text{m}^2$ deve representar a fase do SAN, provenientes da ineficiente separação do HIPS e do ABS reciclado. Nas Figuras 60.b e 60.d nota-se que a morfologia do ABS não apresentou alterações

acentuadas, sendo que o tamanho médio de partícula para o ABS virgem foi de $0,08 \mu\text{m}^2$ e do ABS reciclado de $0,12 \mu\text{m}^2$.

Conforme já discutido, os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que os materiais reciclados apresentam valores de alongamento na ruptura e resistência ao impacto menores que dos materiais virgens. Para o HIPS esta perda de alongamento pode ser atribuída à presença de uma fase adicional (SAN) que possivelmente não tem adesão plena com a outra fase (PS). Assim, a interface pode representar uma região propícia à fratura do material.

O tamanho das partículas de borracha do ABS virgem e reciclado mostraram-se similares. Contudo, outros fatores podem afetar os resultados dos ensaios mecânicos. Nota-se que a distribuição das partículas de borracha é pouco uniforme no ABS reciclado e a limitação da ampliação das superfícies das fraturas impede a visualização das mudanças na morfologia das fases dispersas, como as inclusões de SAN nas partículas de polibutadieno, que podem influenciar no mecanismo de tenacificação.

Estas imagens demonstram que o mecanismo de tenacificação dos polímeros ABS e HIPS apresentam morfologias diferentes. Portanto, as blendas destes polímeros devem apresentar microestruturas complexas.

As mudanças na morfologia das blendas ABS/HIPS sem compatibilizantes são ilustradas na Figura 61.

Figura 61 – Micrografias de MEV das blendas virgens sem compatibilizantes: (a) 25% de ABS, (b) 50% de ABS, (c) 75% de ABS.

Fonte: Autoria própria

Estudos de Arnold et al. (2010) mostraram que para blendas ABS/HIPS com 25% e 75% de ABS a morfologia encontrada foi de matriz (PS ou SAN) e domínios (SAN ou PS), enquanto que a morfologia para a blenda 50% de ABS depende das condições de processamento, podendo ser uma morfologia do tipo domínios-matriz até a formação de uma mistura co-contínua.

Na Figura 61 observa-se que todas as blendas apresentam além das partículas de polibutadieno com tamanho menor que $1 \mu\text{m}^2$, outra fase com tamanho médio de domínios maiores ($5,5 \mu\text{m}^2$) que pode ser de SAN ou PS e que sugerem a imiscibilidade dos polímeros PS e SAN.

A Figura 61.a ilustra a imagem da blenda virgem com 25% de ABS com uma distribuição homogênea e com domínios circulares com tamanho médio de $0,24 \mu\text{m}^2$ e outros domínios irregulares maiores que $7,1 \mu\text{m}^2$.

O tamanho da fase dispersa referente ao polibutadieno se mostra constante para todas as composições, enquanto o tamanho dos domínios referentes ao SAN ou PS demonstram uma redução com a concentração de ABS. Na blenda com 50% de ABS sem compatibilizantes (Figura 61.b) estes domínios apresenta um tamanho de $5,1 \mu\text{m}^2$.

Com 75% de ABS (Figura 61.c) a blenda apresentou morfologia com formatos de fibrilas com tamanho médio da fase dispersa de $4,5 \mu\text{m}^2$. Este formato de domínio sugere que alterações no tempo de residência ou velocidade da rosca no processo poderiam promover uma redução do tamanho da fase dispersa.

Assim, de acordo com micrografias analisadas e informações da literatura (ARNOLD et al., 2010), pode-se determinar um esquema da morfologia das blendas ABS/HIPS (Figura 62).

Figura 62 - Esquema da morfologia das blendas ABS/HIPS: (a) baixa concentração de ABS e (b) alta concentração de ABS.

Fonte: Autoria própria.

Como é esquematizado na Figura 62, as blendas de ABS/HIPS são constituídas de três fases. A fase dispersa com menor tamanho (em torno de $1\ \mu\text{m}^2$) é formada por partículas de polibutadieno com inclusões de PS ou SAN. Os outros polímeros (SAN e PS) presentes nas blendas podem atuar como matriz ou como uma outra fase dispersa, dependendo do teor de ABS na blenda.

Observa-se na Figura 62.a que a concentração de ABS é baixa na blenda. Portanto, a quantidade de HIPS na mistura será alta e o PS constituirá a matriz da blenda, que promove maior alongamento na ruptura em relação ao SAN. Nas blendas com a alta concentração de ABS (Figura 62.b) ocorre uma inversão de fase, com uma matriz de SAN e domínios de PS, e a blenda é mais rígida e mais resistente à tração.

A adição de compatibilizantes pode alterar a morfologia das blendas de ABS/HIPS como ilustram as Figuras 63 -65. Nas blendas com composição de 25% de ABS (Figura 63) as micrografias mostram uma mudança acentuada na morfologia dos materiais virgens e reciclados.

Comparando estas blendas compatibilizadas com 25% de ABS com a blenda sem compatibilizante com a Figura 61.a nota-se alterações no formato e tamanho da fase dispersa de SAN. A compatibilização com C1 e C2 promove uma redução no tamanho de domínios para as blendas virgens. Entretanto, as blendas recicladas se comportam quase como uma mistura co-contínua. Para as blendas recicladas a presença de aditivos (pigmentos, retardantes de chama e supressores de chama) poderiam inibir o mecanismo de separação das fases. Além deste efeito, de acordo com o índice de fluidez, a viscosidade do material virgem é maior que do reciclado, favorecendo a redução do tamanho dos domínios durante o processamento.

Figura 63 – Micrografias de MEV das blendas com 25% de ABS: (a) virgem com C1, (b) virgem com C2 (c) reciclada com C1 e (d) reciclada com C2.

Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados dos ensaios mecânicos observou-se que a resistência ao impacto e o alongamento na ruptura das blendas com 25% de ABS são maiores para as blendas com menores domínios (blendas virgens). Apesar da blenda reciclada compatibilizada com C2 apresentar tamanhos de domínios de SAN maior, suas propriedades mecânicas são melhores que das blendas compatibilizadas com C1. Nota-se que entre os domínios de PS e SAN para as blendas recicladas compatibilizadas com C1 existem vazios (Figura 63.c), que sugerem a pouca adesão entre as fases. Este fato deve contribuir para o menor

desempenho observado nas propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao impacto e de alongamento na ruptura destes materiais.

O acréscimo de ABS em uma porcentagem de 50% nas blendas virgens e recicladas promove modificações na microestrutura das blendas como ilustra a Figura 64.

Figura 64 – Micrografias de MEV das blendas com 50% de ABS: (a) virgem com C1, (b) virgem com C2 (c) reciclada com C1 e (d) reciclada com C2.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 64 que a morfologia para as blendas virgens e recicladas com 50% de ABS apresentam fases do SAN ou PS com formatos irregulares e grosseiros com tamanho em torno de $6 \mu\text{m}^2$. As blendas virgens compatibilizadas

($C1=5,2 \mu\text{m}^2$ e $C2=5,5 \mu\text{m}^2$) apresentaram tamanho próximo das blendas sem compatibilizante ($5,1 \mu\text{m}^2$). Para as blendas recicladas compatibilizadas nota-se um acréscimo de $1,9 \mu\text{m}^2$ para C1 e $4,3 \mu\text{m}^2$ para C2 no tamanho da fase dispersa.

A resistência ao impacto e o alongamento na ruptura das blendas de 50% de ABS sofrem alteração com o tipo de polímero (reciclado ou virgem) e com os compatibilizantes utilizados (C1 e C2). Para as blendas virgens, os valores de alongamento na ruptura e de resistência ao impacto foram maiores com o uso do compatibilizante C1, enquanto que para as blendas recicladas o compatibilizante C2 foi mais eficiente no ganho de resistência ao impacto e de alongamento na ruptura. De acordo com as micrografias de MEV, o aumento no tamanho da fase dispersa ou a presença de vazios entre as fases não tem uma relação com as propriedades mecânicas. Assim, as mudanças no comportamento mecânico de tração e impacto verificadas para as blendas de materiais reciclados devem ser referentes à presença dos aditivos, degradação dos polímeros e às características dos compatibilizantes.

A Figura 65 mostra as micrografias das blendas virgens e recicladas com 75% de ABS em presença dos compatibilizantes C1 e C2.

Observa-se que o formato das fases dispersas apresenta-se circular e com tamanhos em média de $4,5 \mu\text{m}^2$. Como nas outras composições, as blendas virgens compatibilizadas demonstram redução no tamanho da fase dispersa em relação à blenda sem compatibilizante. Contudo, nas blendas recicladas o tamanho da fase dispersa de PS é maior que das blendas virgens.

As blendas com menores tamanhos da fase dispersa de PS apresentaram também os maiores valores de alongamento na ruptura, que são as blendas virgens compatibilizadas (Along.= 14,6% para C1 e 11,4% para C2) e para a blenda reciclada com C1 (Along.= 11,4%).

Analisando todas as composições, observa-se em suas morfologias sempre uma fase dispersa pequena ($<1 \mu\text{m}^2$) referentes à fase borrachosa com tamanhos similares. Contudo, o tamanho da fase dispersa do PS varia de forma significativa com a composição e o tipo de polímero. Assim, de acordo com a morfologia e as propriedades mecânicas, o tamanho da fase dispersa também influencia nos mecanismos de tenacificação.

Figura 65 – Micrografias de MEV das blendas com 75% de ABS: (a) virgem com C1, (b) virgem com C2 (c) reciclada com C1 e (d) reciclada com C2.

Fonte: Autoria própria.

As microestruturas das blendas ABS/HIPS obtidas por microscopia eletrônica de varredura e as análises térmicas mostraram a imiscibilidade das fases SAN, PS e PB. A concentração de ABS altera as propriedades mecânicas das blendas e a constituição de sua matriz.

As diferenças nas propriedades mecânicas das blendas virgens e recicladas também são observadas em suas morfologias. Para as mesmas composições, as blendas recicladas demonstraram tamanhos de fase dispersa maiores que das blendas virgens, que refletem em uma redução no alongamento e na resistência ao impacto.

De modo geral, a adição de compatibilizante auxilia na redução e estabilização do tamanho da fase dispersa referente ao SAN ou ao PS das blendas virgens e recicladas. Esta redução é acompanhada pela diminuição da resistência à tração e módulo de Young e aumento do alongamento e resistência ao impacto.

5.4. Caracterização das Blendas Mistas

A mistura de polímeros virgens em polímeros reciclados tem sido estudada como uma alternativa para restaurar as propriedades do material, geralmente depreciadas devido aos processos de degradação em que estes são submetidos durante a aplicação e etapas de processamento termomecânico (HASEGAWA et al., 2009). Assim, nesta seção do trabalho foram preparadas blendas recicladas e compatibilizadas de ABS/HIPS em que um dos polímeros é reciclado e o outro é virgem.

Foram denominadas “blendas mistas de ABSR” a mistura de ABS reciclado e HIPS virgem e para “blendas mistas de HIPSR” a mistura de HIPS reciclado e ABS virgem. As blendas mistas foram compatibilizadas e realizadas análises químicas, térmicas, morfológicas e mecânicas.

5.4.1. Análises químicas, térmicas e reológicas (FTIR, TGA, DRX, DSC, DMA e MFI)

Os ensaios mecânicos anteriores mostraram que as mudanças mais significativas ocorrem com o aumento na quantidade de ABS nas blendas. Assim, para avaliar a quantidade de ABS nas blendas mistas utilizou-se como parâmetro a razão de nitrila/metileno (Tabelas 36 e 37) obtido por meio dos resultados de FTIR que constam no Apêndice C.

Tabela 36 - Análise química e termogravimétrica das blendas mistas ABSR.

Amostra	FTIR	TGA			
	Razão Nitrila/metileno	T _{pico1} (°C)	Perda massa (%)	T _{pico2} (°C)	Perda massa (%)
RA25VH75C1	0,20	-	-	434,1	100
RA25VH75C2	0,15	-	-	436	100
RA50VH50C1	0,27	-	-	430,8	98,29
RA50VH50C2	0,28	-	-	436,3	97,41
RA75VH25C1	0,49	332,9	14,9	436,6	99,94
RA75VH25C2	0,52	333	16,57	435,1	89,8

Tabela 37 - Análise química e termogravimétrica das blendas mistas HIPSR.

Amostra	FTIR	TGA			
	Razão Nitrila/metileno	T _{pico1} (°C)	Perda massa (%)	T _{pico2} (°C)	Perda massa (%)
VA25RH75C1	0,36	-	-	432	95,61
VA25RH75C2	0,22	-	-	436,8	85
VA50RH50C1	0,38	-	-	436,2	97,4
VA50RH50C2	0,22	-	-	436,1	87,61
VA75RH25C1	0,40	-	-	436,9	97,69
VA75RH25C2	0,49	-	-	441,2	88,58

Nota-se um aumento na concentração de grupos nitrila nas blendas mistas independente do tipo de ABS (virgem ou reciclado) incorporado nas blendas. Estes resultados confirmam que a presença de SAN nas blendas mistas está relacionada com a composição da blenda.

Nas Tabelas 36 e 37 também estão apresentados os resultados de perda de massa e da temperatura da taxa máxima de decomposição das blendas mistas ABSR e mistas HIPSR, respectivamente. No Apêndice E constam os resultados das análises termogravimétricas de todas as blendas mistas.

Comparando estes resultados de TGA com os das blendas virgens e recicladas, observa-se que as temperaturas de decomposição (T_{pico2}) não sofreram mudanças significativas com a mistura de material virgem, demonstrando que a mistura de polímeros reciclados e virgens não altera a estabilidade térmica das blendas.

A perda de massa adicional referente à decomposição dos retardantes de chama com supressores de fumaça (320°C à 400°C) foi detectada apenas na composição de 75% de ABS nas blendas mistas de ABSR. Contudo, nas blendas

recicladas (Tabela 26) esta perda de massa foi constatada nas amostras com 50% de ABS. A diluição dos aditivos nas blendas mistas poderia explicar este efeito. No caso da blenda mista, a substituição do HIPS reciclado por um virgem promove uma redução no teor dos retardantes de chama e supressores de fumaça presentes nas blendas. Assim, quantidades reduzidas destes aditivos nas blendas impedem sua caracterização pelas análises de TGA.

Na Tabela 37 nota-se que as blendas mistas de HIPSR apresentaram somente o evento de decomposição do polímero, demonstrando que os aditivos presentes no HIPS reciclado não alteram a estabilidade térmica das blendas.

As análises de difração de raios X foram realizadas para as blendas mistas (Apêndice D) e como previsto pelos resultados anteriores, as blendas mistas continham aditivos de pigmentação e supressores de chama. Nas blendas mistas de ABSR foram identificadas as estruturas cristalinas de dióxido de titânio e o do trióxido de antimônio, enquanto as blendas mistas de HIPSR apresentaram no seu difratograma somente picos relacionados com o dióxido de titânio.

As temperaturas de transição vítrea do PB, do SAN e do PS das blendas mistas ABSR e mistas HIPSR foram determinadas pelas técnicas de DSC e DMA (Tabelas 38 e 39) a partir dos resultados das análises apresentadas nos Apêndices F e G. Nestas tabelas também são apresentados os resultados de índice de fluidez.

Tabela 38 – Resultados de DSC, DMA e MFI das blendas mistas ABSR.

Amostra	DSC		DMA		MFI (g/10 min)
	T _g _{SAN/PS1} (°C)	T _g _{SAN/PS2} (°C)	T _{PB1} (°C)	T _{SAN/PS} (°C)	
RA25VH75C1	98,5	110,4	-80,1	106,2	2,3±0,2
RA25VH75C2	98,6	109,6	-78,9	105,1	6,5±0,3
RA50VH50C1	97,4	109,4	-80,2	103,1	2,7±0,4
RA50VH50C2	98,5	109	-80,1	102,9	7,1±0,8
RA75VH25C1	103,9	111,4	-77,9	105,4	6,3±0,3
RA75VH25C2	-	103	-79,3	100,3	6,2±0,4

Tabela 39 – Resultados de DSC, DMA e MFI das blendas mistas HIPSR.

Amostra	DSC		DMA		MFI (g/10 min)
	T _g _{SAN/PS1} (°C)	T _g _{SAN/PS2} (°C)	T _{PB1} (°C)	T _{SAN/PS} (°C)	
VA25RH75C1	98,9	110,5	-78	104,7	2,8±0,1
VA25RH75C2	100,5	110	-79	102,2	7,1±0,5
VA50RH50C1	105,1	-	-81,7	104,7	5,6±0,4
VA50RH50C2	105,5	-	-83,9	105,2	4,9±0,3
VA75RH25C1	106,1	-	-80,2	104,6	5,7±0,5
VA75RH25C2	105,1	-	-79,6	104,7	3,5±0,1

Por meio das análises térmicas de DSC e DMA confirma-se que as blendas apresentam uma T_g em -80°C referente à fase borrachosa do polibutadieno e temperaturas de transição vítrea entre 98 a 112°C referentes às fases rígidas de SAN e PS. O aparecimento de duas T_gs sugere que ocorra imiscibilidade das fases SAN e PS, que pode ser averiguada por meio da morfologia das blendas.

Os resultados de índice de fluidez das blendas mistas apresentaram valores que variam de 2,3 g/10min a 7,1 g/10min. Observa-se que com o uso do compatibilizante C1 o índice de fluidez aumenta com a quantidade de ABS nas blendas mistas ABSR e HIPSR, enquanto nas blendas compatibilizadas com C2 o índice de fluidez diminui com o aumento de ABS para as mistas de HIPSR e mantém valores próximos para as mistas ABSR, indicando que a composição e o compatibilizante interferem na viscosidade das blendas e consequentemente na sua morfologia.

5.4.2. Ensaios mecânicos

Os efeitos causados pela substituição do polímero reciclado por um virgem foram investigados comparando as propriedades mecânicas das blendas mistas ABSR e HIPSR com as blendas recicladas sem compatibilizante.

Os resultados de propriedades mecânicas das blendas mistas ABSR e HIPSR são apresentados nas Tabelas 40 e 41, respectivamente.

Tabela 40 – Propriedades mecânicas das blendas mistas ABSR.

Amostra	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m ²)	HV
RA25VH75C1	19,2±0,4	1271±57	13,0±2,0	5,3±0,2	7,6±0,6
RA25VH75C2	19,4±0,4	1266±29	10,6±0,8	4,2±0,2	6,5±0,8
RA50VH50C1	22,1±0,3	1320±28	13,4±1,1	8,9±1,1	8,6±0,2
RA50VH50C2	21,9±0,3	1330±48	16,0±0,7	6,0±0,8	7,7±0,6
RA75VH25C1	26,3±0,2	1360±29	9,0±1,0	9,0±1,6	7,9±0,4
RA75VH25C2	25,0±0,2	1363±32	14,4±2,3	5,7±0,7	7,7±0,8

Tabela 41 – Propriedades mecânicas das blendas mistas HIPSR.

Amostra	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m ²)	HV
VA25RH75C1	21,2±0,3	1357±14	10,6±0,2	4,6±0,8	7,2±0,5
VA25RH75C2	23,8±0,3	1334±35	8,0±3,3	5,4±0,8	8,0±0,4
VA50RH50C1	26,0±0,2	1361±13	12,6±0,5	7,9±0,9	7,2±0,8
VA50RH50C2	25,4±0,2	1378±14	11,6 ±1,1	5,4 ±0,9	8,3 ±0,8
VA75RH25C1	26,3±0,1	1340±17	15,8±1,3	12,0±1,7	6,3±0,7
VA75RH25C2	27,7±0,3	1467±29	8,6±0,9	5,9±0,6	7,8±0,8

A resistência à tração (LRT) e o módulo de Young (E) das blendas mistas ABSR e mistas HIPSR compatibilizadas são ilustradas nas Figuras 66 e 67.

Figura 66 – Resistência à tração das blendas mistas: (a) ABSr e (b) HIPSR.

Fonte: Autoria própria.

Figura 67 – Módulo de Young das blendas mistas: (a) ABSr e (b) HIPSR.

Fonte: Autoria própria.

As curvas de resistência à tração (Figura 66) e de módulo de Young (Figura 67) das blendas mistas demonstraram um comportamento de incompatibilidade e uma redução acentuada de propriedade em relação à blenda sem compatibilizante. Como discutido anteriormente, a adição de compatibilizante promove uma diminuição da resistência à tração e do módulo de Young. Porém, comparando estes resultados com aqueles de suas respectivas blendas recicladas compatibilizadas (Tabela 33) nota-se que houve redução maior nas propriedades das blendas mistas, indicando que além do efeito provocada pelo compatibilizante, a substituição do polímero reciclado por um virgem promove a perda de resistência e de rigidez.

As alterações nos valores de alongamento na ruptura nas blendas mistas ABSR e HIPSR são ilustradas na Figura 68.

Figura 68 – Alongamento das blendas mistas: (a) ABSr e (b) HIPSR.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que o alongamento das blendas mistas (Figura 68) mostrou ser superior às das blendas recicladas sem compatibilizantes, confirmando o efeito tenacificante dos compatibilizantes.

Para as blendas mistas de ABSR o uso do compatibilizante C2 e para as blendas mistas HIPSR o compatibilizante C1 foram as situações em que houve maior ganho de alongamento na ruptura. Nota-se que este efeito é mais pronunciado na composição com 75% de ABS, enquanto nas outras composições o tipo de compatibilizante provocou pouca variação de propriedade.

A Figura 69 ilustra o comportamento de resistência ao impacto das blendas mistas ABSR e HIPSR.

Figura 69 – Resistência ao impacto das blendas mistas: (a) ABSr e (b) HIPSr.

Fonte: Autoria própria.

A resistência ao impacto das blendas mistas mostrou uma melhoria somente com a compatibilização feita com o C1. Na composição de 25% de ABS das blendas mistas, a resistência ao impacto foi menor ou igual ao da blenda reciclada sem compatibilizante. Para as outras composições (50% e 75% de ABS) o compatibilizante C1 ocasionou um aumento expressivo na resistência ao impacto das blendas mistas.

Nas Tabelas 40 e 41 os resultados de microdureza Vickers (HV) das blendas mistas compatibilizadas não demonstraram variações significativas entre si e seus valores foram semelhantes aos das blendas recicladas compatibilizadas, sugerindo que os aditivos presentes nos materiais reciclados alteram a dureza do material, mesmo em blendas mistas.

5.4.3. Análise morfológica

As imagens de MEV das blendas mistas ABSr e HIPSr com compatibilizantes são apresentadas nas Figuras 70-72.

Figura 70 – Micrografias de MEV das blendas com 25% de ABS: (a) mista ABSR com C1, (b) mista ABSR com C2 (c) mista HIPSR com C1 e (d) mista HIPSR com C2.

Fonte: Autoria própria.

Nas blendas mistas com 25% de ABS (Figura 70) a morfologia mostrou similaridades com os resultados anteriores das blendas com a mesma composição (Figura 63). Contudo, para a blenda mista de ABSR com compatibilizante C1, nota-se que a fase dispersa apresenta uma baixa adesão com a matriz. A presença de vazios indica que na fratura realizada a baixa temperatura as partículas de borracha se descolaram com facilidade da matriz, mostrando baixa adesão entre a matriz e a fase dispersa. Esta baixa interação entre as fases encontrada na blenda ABSR C1 não se reflete nas propriedades mecânicas. Comparando os valores do ensaio (Tabela 40), nota-se que os

valores de LRT, E, AL, RI da blenda ABSRR C1 são superiores ao da blenda ABSR C2 (que não demonstra vazios entre as fases), indicando que a interação entre as fases não afeta de forma significativa as propriedades mecânicas.

Nesta concentração de ABS nota-se um leve aumento no tamanho da fase dispersa nas blendas mistas comparadas com a blenda virgem, sugerindo que a mistura de material reciclado gere morfologias mais grosseiras e justifique a perda de algumas propriedades mecânicas.

A mudança de morfologia das blendas mistas ABSR e HIPS com o aumento ABS (50% de ABS) pode ser observada na Figura 71.

Figura 71 – Micrografias de MEV das blendas com 50% de ABS: (a) mista ABSR com C1, (b) mista ABSR com C2 (c) mista HIPSR com C1 e (d) mista HIPSR com C2.

Fonte: Autoria própria.

Para a maioria das blendas com 50% de ABS a fase dispersa se apresenta na forma de fibrilas, sugerindo que os parâmetros de processo adotados na mistura das blendas não foram adequados para garantir a melhor dispersão das partículas nesta concentração de ABS. A blenda ABSR com 50% compatibilizada com C2 foi a que demonstrou a fase dispersa na forma de esferas e comparando com os resultados mecânicos das outras blendas, o alongamento na ruptura foi o mais elevado.

Na Figura 72, observam-se as morfologias distintas apresentadas pelas blendas mistas com 75% de ABS.

Figura 72 – Micrografias de MEV das blendas com 75% de ABS: (a) mista ABSR com C1, (b) mista ABSR com C2 (c) mista HIPSR com C1 e (d) mista HIPSR com C2.

Fonte: Autoria própria.

As micrografias das blendas mistas com 75% de ABS não exibem uma diferença significativa entre os tamanhos da fase dispersa. Contudo, na fratura a relação entre as fases é distinta. Nota-se que nas blendas mistas ABSR com C2 e nas mistas HIPSR com C1 as partículas de borracha sofreram deformação antes da quebra total do material, demonstrando a fragilidade da matriz. Na blenda mista HIPS com C1 também foram observados buracos e espaços vazios entre a partícula e a matriz. Neste caso, como é constatado nos valores de ensaios mecânicos das blendas mistas, a baixa resistência à tração reflete a falta de adesão entre as fases.

De forma geral, na produção de blendas mistas foi observada baixa adesão entre as fases. Contudo, a tenacidade das blendas é aumentada com a adição de compatibilizantes e de uma fração de polímero não degradado.

5.5. Comparação entre as blendas ABS/HIPS

A comparação das propriedades mecânicas das blendas virgens e recicladas com os polímeros puros ABS e HIPS virgem se torna pertinente também para as blendas mistas, considerando a substituição do polímero reciclado pelo virgem. A Figura 73 apresenta um gráfico radar que compara as propriedades mecânicas e o índice de fluidez das diferentes blendas com 25% de ABS com o propósito de determinar a composição da blenda ABS/HIPS mais apropriada para substituição do HIPS.

Figura 73 – Propriedades das blendas ABS/HIPS com 25% de ABS (a) C1 e (b) C2.

Fonte: Autoria própria.

De modo geral, as blendas mistas de HIPS/RS demonstraram menor resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura em relação ao HIPS virgem. A adição de compatibilizantes e as propriedades do HIPS reciclados pode ser o motivo da redução de propriedades.

Os compatibilizantes influenciam de forma acentuada no alongamento, na resistência ao impacto e no índice de fluidez nas blendas mistas de ABS/RS e HIPS/RS. O ganho de alongamento e resistência ao impacto das blendas mistas em relação ao da uma blenda reciclada é, geralmente, maior com o uso do compatibilizante C1. O índice de fluidez das blendas mistas foi menor que a blenda reciclada, indicando que existe um aumento de viscosidade com a substituição do material reciclado pelo virgem.

Assim, considerando o objetivo como a reciclagem de um HIPS contaminado com ABS reciclado ou com substituição por polímeros virgem nas blendas compatibilizadas, a situação em que as propriedades mecânicas das blendas foram mais próximas de um HIPS puro seria a blenda reciclada com C2 (RA25RH75C2) que demonstrou pouca alteração na resistência à tração e no

módulo e um ganho na resistência ao impacto com uma certa perda de alongamento.

As propriedades das blendas com 50% de ABS são comparadas com os polímeros ABS e HIPS na Figura 74, para determinar entre os polímeros qual se assemelha ao comportamento destas blendas.

Figura 74 – Propriedades das blendas ABS/HIPS com 50% de ABS (a) C1 e (b) C2.

Fonte: Autoria própria.

Considerando as propriedades das blendas virgens compatibilizadas e os polímeros ABS e HIPS observa-se que com 50% de ABS as propriedades mecânicas das blendas se aproximam mais do HIPS virgem.

Para as blendas compatibilizadas com C1 (Figura 74.a), a resistência à tração e módulo de Young não apresentam mudanças significativas entre as blendas. Contudo, a resistência ao impacto e o alongamento na ruptura das blendas recicladas e mistas são menores que da blenda virgem. A perda da resistência ao impacto ocorre de forma mais acentuada na blenda reciclada seguida da blenda mista HIPSR.

Na Figura 74.b observa-se que o uso do compatibilizante C2 contribui para o aumento na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura das blendas

recicladas em relação à blenda virgem. A adição de HIPS virgem no material reciclado promove uma melhoria no alongamento na ruptura. Porém, há redução da resistência ao impacto como demonstra a blenda mista ABSR com C2. As outras propriedades mecânicas mostraram-se similares para as blendas compatibilizadas com C2.

Nesta composição (50% de ABS) propriedades mecânicas das blendas foram mais próximas de um HIPS, e novamente a blenda composta somente com material reciclado e compatibilizada com C2 demonstrou ser a mais viável para a produção.

A aplicação de diversos sistemas para melhoria das blendas com 75% de ABS é ilustrada na Figura 75 em comparação com as propriedades de um ABS virgem.

Figura 75 – Propriedades das blendas ABS/HIPS com 75% de ABS (a) C1 e (b) C2.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados da Figura 75 mostram que em relação a um ABS virgem, a maioria das blendas, incluindo as mistas, apresentaram menores valores de viscosidade, módulo de Young e resistência à tração e ao impacto e um ganho no

alongamento na ruptura. A blenda mista HIPSR com 25% de HIPS reciclado compatibilizada com C1 mostrou o maior alongamento nesta composição, seguida da blenda mista ABSR com compatibilizante C2. A baixa resistência ao impacto das blendas pode ser atribuída às características do ABS reciclados ($AL= 4,5\%$ e $RI= 4,4 \text{ kJ/m}^2$) e incompatibilidade dos polímeros, como mostra a blenda virgem compatibilizada (curva vermelha da Figura 74).

Nota-se que em relação ao ABS reciclado todas as blendas apresentaram melhoria no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto, sugerindo que os compatibilizantes e a substituição por uma fração virgem promoveram aumento na ductibilidade e na tenacidade do material. Porém, com altas concentrações de ABS os polímeros mostram um comportamento incompatível e as blendas perderam as características principais de um ABS, que é a alta resistência ao impacto.

Assim, podem ser sugeridas duas formas de reaproveitamento de ABS reciclado. A primeira proposta seria uma seleção rigorosa dos polímeros ABS e HIPS para garantir a menor contaminação possível no ABS e a segunda, utilizar as blendas contaminadas com 25% de HIPS compatibilizadas somente como HIPS.

5.6. Caracterização das blendas ABS/HIPS (75% de ABS C2) envelhecidas

5.6.1. Análise de cor

As blendas de ABS/HIPS com 75% de ABS compatibilizadas com C2 foram escolhidas para serem submetidas ao envelhecimento acelerado com o propósito de avaliar de forma comparativa o desempenho deste material frente à degradação fotoquímica, prevendo um possível comportamento das blendas recicladas em situações de aplicação prática. A comparação das blendas recicladas com blendas virgens permite ainda avaliar como a presença de aditivos residuais nas blendas recicladas pode influenciar nos processos de degradação do material.

A Figura 76 apresenta imagens dos corpos de prova das blendas virgens e recicladas compatibilizadas com C2, em que é possível observar os efeitos provocados pelo envelhecimento fotoquímico sob a superfície dos materiais ao longo do período de ensaio.

Figura 76 – Imagens das blendas ao longo do tempo de envelhecimento (a) virgem e (b) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que as áreas expostas ao envelhecimento sofreram amarelecimento ao longo do ensaio. As amostras que não foram envelhecidas (primeira da esquerda) e as que passaram 48 horas na câmara de envelhecimento não apresentam diferenças aparentes. Com o tempo de envelhecimento, a cor das amostras gradativamente foi se alterando para um amarelo escuro. Estas alterações visuais podem ser quantificadas a partir de análises de colorimetria. (Tabelas 42 e 43).

Tabela 42 – Parâmetros de cor da blenda virgem envelhecida.

Tempo (horas)	Parâmetros		
	L*	a*	b*
0	86,73	-2,32	6,68
48	84,62	-2,94	14,98
168	84,55	-3,33	16,09
672	79,3	0,51	33,14
1296	75,51	3,6	38,72
2560	70,34	6,67	41,67
4320	70,77	5,94	41,42

Fonte: Autoria própria.

Tabela 43 – Parâmetros de cor da blenda reciclada envelhecida.

Tempo (horas)	Parâmetros		
	L*	a*	b*
0	62,43	-0,87	1,87
48	62,46	-1,78	5,08
168	61,75	-1,92	7,58
672	57,02	0,66	20,32
1296	55,98	1,78	19,64
2560	57,51	0,53	15,98
4320	56,47	1,33	14,93

Fonte: Autoria própria.

Nas coordenadas de cor, o eixo L* representa a luminosidade, de modo que o valor zero indica o preto e o máximo valor de 100 indica o branco, que juntamente com o cinza (L* = 50) são acromáticos. Os eixos a* e b* representam as cores primárias, sendo que os valores positivos de a* são destinados a quantificar a intensidade da cor vermelha, enquanto os valores negativos neste eixo indicam a cor complementar do vermelho, ou seja, o verde. Já os valores positivos de b* indicam a cor amarela, enquanto os valores negativos de b* a cor complementar azul.

Os valores dos parâmetros L*, a* e b* para as blendas virgens antes do envelhecimento mostram alta luminosidade (L* = 86,73) e expressão de cromaticidade verde (a* = - 2,32) e amarelo (b* = 6,68), enquanto que nas blendas recicladas antes do envelhecimento verifica-se menor luminosidade e também menor expressão de cromaticidade (L* = 62,43; a* = - 0,87; b* = 1,87).

A variação nas coordenadas de cor das blendas virgem e reciclada é representada nas Figuras 77 e 78.

Figura 77 - Coordenadas de cor da blenda virgem.

Fonte: Autoria própria.

Figura 78 - Coordenadas de cor da blenda reciclada.

Fonte: Autoria própria.

Outro parâmetro relativo à mudança de coloração em polímeros é o índice de amarelecimento, o qual é calculado a partir da equação 8. A Figura 79 representa os resultados de índice de amarelecimento em função do tempo de envelhecimento.

Figura 79 – Índice de amarelecimento das blendas envelhecidas (■) virgens e (△) recicladas.

Fonte: Autoria própria.

O índice de amarelecimento apresentou variação para a blenda virgem e reciclada. A blenda virgem e reciclada antes do envelhecimento mostraram diferenças no índice de amarelecimento. Isto pode ser devido à própria presença de colorantes e dos efeitos prévios de degradação nas blendas recicladas. O índice de amarelecimento da blenda virgem em função do tempo de envelhecimento foi maior que da blenda reciclada, indicando possivelmente que a blenda virgem sofreu uma degradação mais acentuada que a blenda reciclada.

5.6.2. Análises de FTIR, RMN e de superfície

As Figuras 80 e 81 apresentam os espectros de FTIR da superfície dos corpos de provas das blendas virgem e reciclada ABS/HIPS em diferentes tempos de envelhecimento.

Figura 80 – Espectros de FTIR da blenda virgem envelhecida.

Fonte: Autoria própria.

Figura 81 – Espectros de FTIR da blenda reciclada envelhecida.

Fonte: Autoria própria.

Como discutido previamente na seção 5.1.3, as principais bandas de FTIR características dos polímeros ABS e HIPS são em 2238 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 965 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) e 760 cm^{-1} (anel aromático), as quais podem ser observadas mais nitidamente nas blendas virgem e reciclada antes do envelhecimento. O processo de envelhecimento causa mudanças químicas na superfície das amostras desde as primeiras horas de envelhecimento. A intensidade das bandas de hidroxila ($3350 - 3200\text{ cm}^{-1}$) e carbonila (1725 cm^{-1}) aumenta com o envelhecimento, enquanto as bandas relacionadas com a poliacrilonitrila e ao poliestireno se mantêm constantes. A banda correspondente às ligações insaturadas de carbono *trans*-1,4 (966 cm^{-1}) mostra uma mudança no formato, acompanhado de uma redução na intensidade, sugerindo que a degradação das blendas ocorre principalmente na fase do polibutadieno com a formação de carbonilas e hidroxilas.

Os índices de carbonila foram calculados a partir das áreas das bandas de carbonila, usando como referência a banda da nitrila (2236 cm^{-1}), que permaneceu inalterada durante o envelhecimento. As demais bandas que sofreram alterações durante o envelhecimento não foram quantificadas, devido a convolução destas, interferindo no cálculo dos índices.

A variação dos índices de carbonila das blendas virgem e reciclada em função do tempo de envelhecimento é ilustrada na Figura 82.

Figura 82 – Índice de carbonila das blendas envelhecidas (■) virgem e (△) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

O aumento do índice de carbonila, que denota a formação dos produtos de degradação, alcança um máximo em torno de 1296 horas de envelhecimento. Para tempos maiores de envelhecimento o índice de carbonila mantém-se praticamente constante.

Desta forma, os resultados de FTIR mostram que as alterações químicas nas blendas virgem (Figura 80) e reciclada (Figura 81) provocados pelo envelhecimento estão na mesma ordem de magnitude, indicando que a presença de aditivos e a degradação prévia do material reciclado, ocorrida durante a aplicação anterior não influenciam no mecanismo e na intensidade de degradação que ocorre nas blendas virgens e recicladas.

As mudanças químicas causadas pelo envelhecimento foto-oxidativo acelerado podem ser averiguadas também pelas análises de RMN de prótons de hidrogênios. As Figuras 80 e 81 ilustram os espectros de RMN sem envelhecimento (0 horas) e com um envelhecimento de 6 meses (4320 horas) para as blendas virgem e reciclada, respectivamente. Estes espectros de RMN ^1H foram adquiridos em clorofórmio deuterado com deslocamento químico localizado em 7,1 ppm.

Figura 83 – Comparação entre os espectros de RMN da blenda virgem sem envelhecimento e com 6 meses de envelhecimento.

Fonte: Autoria própria.

Figura 84 – Comparação entre os espectros de RMN da blenda reciclada sem envelhecimento e com 6 meses de envelhecimento.

Fonte: Autoria própria.

Como foi discutido nas análises de FTIR, as ligações relacionadas com os compostos de estireno e acrilonitrila mantiveram-se constantes ao longo do envelhecimento. Portanto, atribuiu-se ao sinal dos 5 hidrogênios do anel aromático em 7,1 ppm a um valor de integral equivalente a 5 para todas as amostras, com o propósito de correlacionar quantitativamente as mudanças ocorridas nas das outras estruturas.

Ao final do envelhecimento (6 meses) nota-se que o sinal em 5,3 ppm referente ao hidrogênio do carbono da dupla ligação desaparece nas amostras virgem e reciclada, comprovando que a foto-oxidação provoca mudanças significativas na região da dupla ligação do componente polibutadieno para a formação de outras estruturas.

Os deslocamentos químicos em 1,57 ppm e 1,25 ppm são referentes aos hidrogênios localizados ao longo das cadeias poliméricas. As alterações na proporção destas estruturas podem sugerir a formação de reticulações, cisão de cadeias ou grafitação.

Durante a degradação foto-oxidativa os polímeros reagem com o oxigênio, formando principalmente carbonilas e hidroxilas. Nota-se o aparecimento do pico em 3,66 ppm do espectro de RMN ^1H da blenda virgem envelhecida referente aos hidrogênios ligados $-\text{C}-\text{O}$, indicando que o ciclo de auto-oxidação ocorre nos polímeros ABS e HIPS com a possível formação de produtos de ácido, álcool e éster.

Alguns contaminantes foram identificados nos polímeros virgens em deslocamentos químicos de 0,06 ppm, 0,87ppm, 2,18 ppm, 3,64ppm e 3,37 ppm e nos polímeros reciclados em 0,07 ppm, 0,85ppm, 2,05 ppm, 6,67ppm. As amostras analisadas são provenientes de polímeros comerciais e rejeitos poliméricos. Portanto, a presença de contaminantes é algo esperado.

Analisando as superfícies por meio da microscopia ótica das blends virgens (Figura 85) e recicladas (Figura 86) pode-se observar que as mudanças químicas promovem a formação de trincas durante o envelhecimento.

Figura 85 – Imagens de microscopia ótica da superfície degradada da blenda virgem: (a) 0 hora, (b) 48 horas, (c) 168 horas, (d) 672 horas, (e) 1296 horas, (f) 2560 horas e (g) 4320 horas.

Fonte: Autoria própria.

Figura 86 – Imagens de microscopia ótica da superfície degradada da blenda reciclada: (a) 0 hora, (b) 48 horas, (c) 168 horas, (d) 672 horas, (e) 1296 horas, (f) 2560 horas e (g) 4320 horas.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que nas primeiras 48 horas de envelhecimento as mudanças químicas já são observadas pelas análises de FTIR. Contudo, nas superfícies das blendas o aparecimento de trincas inicia-se somente com 672 horas de envelhecimento.

O comprimento e a profundidade das trincas aumentam com o tempo de envelhecimento. Para a blenda reciclada, o aparecimento das trincas ocorre no mesmo tempo de envelhecimento que na blenda virgem. Porém, a extensão e a profundidade das trincas são menores. A presença de estabilizantes térmicos nos CP-REEE podem inibir o efeito degradativo durante o envelhecimento.

De acordo com as análises químicas, a degradação ocorre preferencialmente nas estruturas com dupla ligação, sugerindo que a cisão das cadeias poliméricas ocorre principalmente nas partículas de borracha. Ao longo do envelhecimento estas partículas degradam e devido ao ciclo auto-oxidativo são formadas trincas em determinadas regiões.

Ao analisar a face do interior dos corpos de prova por microscópio ótico, observou-se a degradação (ou amarelecimento) do material que atinge em média uma profundidade de 200µm.

Conclui-se que somente a superfície da blenda envelhecida sofreu alterações de coloração devido a mudanças químicas do material, e que promoveu a formação de trincas no material.

5.6.3. Análises térmicas e mecânicas

As análises térmicas e mecânicas dos materiais podem determinar se as mudanças ocorridas somente na superfície das amostras são capazes de fragilizar as blendas envelhecidas.

Nas análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram identificadas as temperaturas de transição vítrea da fase borrachosa e da fase rígida da blenda virgem (Tabela 44) e da blenda reciclada (Tabela 45) em diferentes tempos de envelhecimento.

Tabela 44 – Resultados do DMA da blenda virgem envelhecida.

Tempo (horas)	T_{PB1}(°C)	T_{SAN/PS}(°C)
0	-78,8	103,2
48	-81,5	109,4
168	-80,2	105,6
1296	-81,3	109,5
2560	-80,3	110,7
4320	-77,2	109,4

Tabela 45 – Resultados do DMA da blenda reciclada envelhecida.

Tempo (horas)	T_{PB1}(°C)	T_{SAN/PS}(°C)
0	-93,7	103,8
48	-79,1	103,6
168	-79,2	102,0
1296	-81,6	106,2
2560	-79,6	106,0
4320	-77,7	107,1

Nas Tabelas 44 e 45 nota-se que a temperatura de relaxação correspondente à transição vítrea da fase rígida (poliestireno e poliacrilonitrila) em torno de 100°C tendem a aumentar com o tempo de envelhecimento. O aumento da Tg nas blendas virgem e reciclada, sugere que ao longo de envelhecimento as cadeias de poliestireno e poliacrilonitrila tenham sua mobilidade dificultada devido a modificações químicas desta fase ou a migração de produtos de degradação de

outras fases. As intensidades das temperaturas de transição vítrea (distância entre a linha base e o pico) da fase rígida podem ser verificadas na Figura 87.

Figura 87 – Análises dinâmico-mecânica da fase rígida da blenda virgem (a) e blenda reciclada (b) ao longo do envelhecimento.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 87.b nota-se que para as blendas recicladas os deslocamentos das temperaturas de transição vítrea estão relacionados com os tempos de envelhecimento, enquanto que os resultados das blendas virgens (Figura 87.a) não exibem este mesmo comportamento, indicando que a mobilidade das cadeias da fase rígida não é afetada de forma sistemática com o envelhecimento. Em relação as intensidade das temperaturas de transição vítrea da fase rígida observa-se que acima de 2560 horas de envelhecimento ocorre uma redução nas intensidades dos sinais para duas blendas, sugerindo uma perda real da fase rígida em materiais com alto grau de degradação.

De acordo com as Tabelas 44 e 45 a fase do polibutadieno não apresenta modificações significativas nos valores da T_g , porém mudanças quantitativas da estrutura química desta fase podem ser verificadas pelas intensidades das T_g . As intensidades do sinal das temperaturas de transição vítrea das blendas virgem e reciclada são ilustradas nas Figuras 88.

Figura 88 – Análises dinâmico-mecânica da fase borrachosa da blenda virgem (a) e blenda reciclada (b) ao longo do envelhecimento.

Fonte: Autoria própria

Nota-se que com o aumento no tempo de envelhecimento a intensidade da relaxação referente à fase do polibutadieno reduz, de forma proporcional somente para a blenda reciclada. Esta redução indica que a degradação das blendas promove o desaparecimento das estruturas de polibutadieno com a formação de produtos que podem influenciar nas relaxações das outras fases.

Portanto, de acordo com os resultados de DMA, as três fases presentes nas blendas mostram modificações em suas estruturas, com a redução da intensidade dos picos de $\tan \delta$ quando expostas à degradação acelerada.

Os resultados do comportamento mecânico das blendas virgem e reciclada com o envelhecimento foto-oxidativo são apresentados nas Tabelas 46 e 47.

Tabela 46 – Propriedades mecânicas da blenda virgem envelhecida.

Tempo(horas)	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m ²)
0	24,2±0,4	1365±16	12,6±0,5	9,8±0,3
48	25,0±0,2	1384±40	8,0±1,2	7,6±0,5
168	25,3±0,5	1439±38	5,2±0,4	8,3±0,7
672	23,7±0,8	1352±99	4,6±0,9	7,6±0,2
1296	24,9±0,5	1441±97	4,4±0,5	5,7±0,5
2560	24,2±0,7	1491±58	3,25±0,5	4,0±0,3
4320	22,9±0,9	1585±52	2,0±0,0	3,6±0,2

Tabela 47 – Propriedades mecânicas da blenda reciclada envelhecida.

Tempo(horas)	LRT (MPa)	E (MPa)	AL (%)	RI (kJ/m ²)
0	25,8±0,1	1380±17	15,6±1,5	11,8±0,3
48	26,0±0,3	1379±18	11,8±1,3	10,9±0,5
168	26,3±0,4	1408±58	7,6±0,5	10,2±0,7
672	25,7±0,5	1398±69	8,2±0,8	10,2±0,4
1296	26,2±0,1	1458±40	7,0±0,7	9,1±0,4
2560	27,2±0,4	1523±41	6,0±1,2	7,8±0,3
4320	26,9±0,4	1576±39	4,4±0,5	7,5±0,3

A Figura 89 ilustra o comportamento da resistência à tração das blendas ABS/HIPS virgem e reciclada ao longo do envelhecimento.

Figura 89 – Resistência à tração das blendas envelhecidas: (■) virgem e (△) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a resistência à tração da blenda reciclada apresenta um valor inicial superior ao da blenda virgem que tende a se manter constante ao longo do envelhecimento. A variação desta propriedade em função do envelhecimento para blenda virgem também não é significativa. Entretanto, no tempo máximo de envelhecimento a blenda reciclada apresentou resistência à tração de 27 MPa, enquanto na blenda virgem o valor final foi de 23 MPa. O pequeno aumento de resistência à tração nas primeiras horas de envelhecimento para ambos os materiais é atribuído a relaxações de tensão do material por ganho de energia.

O comportamento do módulo de Young para as blendas virgens e recicladas é ilustrado na Figura 90.

Figura 90 – Módulo de Young das blendas envelhecidas: (■) virgem e (△) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

A análise da Figura 90 mostra que o módulo de Young tende a aumentar com o tempo de envelhecimento para as blendas virgem e reciclada. O aumento das temperaturas de transição vítrea, observado a partir das análises de DMA, com redução da mobilidade das cadeias poliméricas deve se refletir no aumento de rigidez do material, verificado como efeito no aumento do módulo de Young.

A Figura 91 apresenta o comportamento do alongamento na ruptura das blendas em função do tempo de envelhecimento.

Figura 91 – Alongamento na ruptura das blendas envelhecidas: (■) virgem e (△) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

O comportamento do alongamento na ruptura das blendas virgem e reciclada apresenta um perfil muito parecido, mostrando uma diminuição abrupta até o tempo de envelhecimento de 168 que coincide com o aumento e estabilização do índice de carbonila, como mostram as análises de FTIR.

Acima de 168 horas de envelhecimento verifica-se uma tendência de redução de alongamento menos pronunciada. Nota-se que o alongamento da blenda reciclada é superior ao da virgem antes do envelhecimento e a diferença de valores de alongamento entre as duas blendas praticamente se mantêm em todos os tempos de envelhecimento.

A redução de alongamento das blendas com o aumento do tempo de envelhecimento está ligada às mudanças químicas da superfície das amostras. Com a degradação da fase de polibutadieno e modificação da Tg da fase rígida, como mostram as análises de DMA, as blendas se tornam mais rígidas e consequentemente o alongamento tende a reduzir.

A influência do tempo de envelhecimento na resistência ao impacto das blendas envelhecidas é ilustrada na Figura 92.

Figura 92 – Resistência ao impacto das blendas envelhecidas: (■) virgem e (△) reciclada.

Fonte: Autoria própria.

A queda na resistência ao impacto ocorre em duas fases do envelhecimento. A primeira fase ocorre nas primeiras 168 horas com uma perda em torno de 2 kJ/m² e uma segunda fase com perda de 3-4 kJ/m² entre 672 e 4320 horas de envelhecimento.

Similar ao alongamento na ruptura, a perda de resistência ao impacto na primeira fase pode ser atribuída à degradação das partículas de borracha, enquanto o aumento da extensão e espessura das trincas na superfície podem provocar a fratura das blendas com uma energia de impacto menor e, portanto, reduzir a resistência ao impacto.

De modo geral, as blendas virgem e reciclada apresentaram comportamentos similares durante o envelhecimento. Porém, as perdas acumuladas de alongamento e resistência ao impacto durante o processo de degradação da blenda reciclada foram distintas. A blenda reciclada demonstra perda de 84% do alongamento e 36% da resistência ao impacto, enquanto na blenda virgem a perda foi de 71% no alongamento e 63% na resistência ao

impacto. Esta perda mais acentuada da resistência ao impacto na blenda virgem pode ser devido a maior fragilidade da superfície fraturada (Figura 85-86) em relação à blenda reciclada.

Conclui-se que no envelhecimento foto-oxidativo das blendas ocorrem modificações químicas principalmente na superfície que afetam as suas propriedades mecânicas. A presença de aditivos na blenda reciclada não altera o comportamento mecânico frente à degradação, mas pode influenciar na intensidade das perdas de propriedades nas blendas.

O processo de envelhecimento acelerado sugere que o fato de utilizar materiais reciclados não altera de maneira negativa a durabilidade do material se comparado com a blenda virgem.

6. CONCLUSÕES

As análises dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos mostraram que os principais polímeros empregados são o ABS e HIPS e confirmaram a presença de pigmentos, retardantes de chama halogenados e de supressores de fumaça nestes materiais.

Os polímeros ABS e HIPS reciclados apresentam maiores valores de resistência à tração e de módulo de Young e menor alongamento na ruptura e resistência ao impacto quando comparados com os polímeros virgens. Estas mudanças nas propriedades mecânicas são atribuídas ao efeito dos aditivos e da degradação destes polímeros. As maiores perdas de propriedades foram de alongamento na ruptura para o HIPS e resistência ao impacto para o ABS.

Os compatibilizantes foram capazes de reestabelecer parcialmente a ductibilidade dos polímeros ABS e HIPS reciclados com o aumento do alongamento na ruptura e na resistência ao impacto, acompanhada de uma redução na resistência à tração e no módulo de Young.

Considerando os resultados das blendas virgem e reciclada, a maioria das propriedades mecânicas e térmicas das blendas seguiram a regra da mistura para as composições de 25%, 50% e 75% de ABS. As blendas virgens e recicladas refletiram o comportamento dos polímeros de partida. Assim, as blendas recicladas apresentam ser mais rígidas e menos dúcteis que as blendas virgens.

As diferenças nas propriedades mecânicas das blendas virgens e recicladas também são observadas em suas morfologias. Para as mesmas composições, as blendas recicladas demonstraram tamanhos de fase dispersa maiores que das blendas virgens.

A adição de compatibilizantes nas blendas virgens e recicladas contribui para o aumento de tenacidade do material. Contudo, devido a mudanças nas interações entre os polímeros (SAN, PS e PB), em algumas situações as propriedades das blendas se mostraram abaixo dos valores esperados para a regra da mistura. O aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto foi acompanhada de uma estabilização e redução do tamanho da fase dispersa referente ao SAN ou ao PS das blendas virgens e recicladas.

Os efeitos causados pela substituição do polímero reciclado por um virgem mostraram que as propriedades mecânicas das blendas mistas ABSR e HIPSR podem ser melhoradas para algumas composições. Entretanto, o baixo ganho de propriedade com a adição de material virgem não representa ser viável.

Comparando os resultados de todas as blendas pode-se concluir que a blenda com propriedades mais próxima de um HIPS virgem seria a blenda reciclada com C2 (RA25RH75C2) e que contaminação acima de 25% de HIPS nas blendas inviabiliza o uso desta em aplicações que empreguem o ABS. Assim, os processos de seleção dos polímeros ABS devem ser rigorosos para garantir a menor contaminação possível no ABS.

O processo de envelhecimento foto-oxidativo acelerado das blendas ABS/HIPS sugere que a durabilidade de uma blenda reciclada não apresenta mudanças significativas quando comparada com a blenda virgem, indicando que a utilização de material reciclado não alteraria a vida útil do produto final. Conclui-se que a produção de blendas é uma alternativa para a reciclagem de CP-REEE. Porém a mistura não controlada dos polímeros ABS e HIPS em processos de reciclagem pode inviabilizar o uso do material para determinadas aplicações.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURAS

O estudo da produção de blendas de ABS/HIPS a partir de material reciclados obtidos nesta Tese amplia o conhecimento na área de reciclagem de CP-REEE. Contudo, estudos complementares com o intuito de abranger outras formas de reciclagem ou aprofundar aspectos científicos pontuais poderão ser realizados em trabalhos futuros. Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se apontar:

- análise das propriedades mecânicas e morfológicas da mistura de ABS virgem com reciclado com o uso de compatibilizantes;
- análise das propriedades mecânicas e morfológicas da mistura de HIPS virgem com reciclado com o uso de compatibilizantes;
- estudo morfológico das blendas de ABS/HIPS por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) que possibilitariam a visualização da região interfacial das fases e a determinação do grau de adesão nas blendas;
- estudo da cinética de decomposição das blendas ABS/HIPS por meio de análises termogravimétricas e averiguar se a presença de aditivos no material reciclado podem promover mudanças na velocidade de degradação no âmbito químico.

REFERÊNCIAS

- ADENIYI, J. B.; KOLAWOLE, E. G. Thermal and photo-degradation of unstabilized ABS. **European Polymer Journal**, v. 20, n. 1, p. 43–47, 1984.
- ALLEN, N. S.; EDGE, M. **Fundamentals of polymer degradation and stabilization**. London: Elsevier, 1992.
- AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256 – 034**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D412 – 06a**: Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension. West Conshohocken, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E313 – 15**: Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates. West Conshohocken, 2010a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D6110 – 10**: Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. West Conshohocken, 2010b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E1252**: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. West Conshohocken, 2013a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D638 – 10**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2013b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D1238 – 13** : Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. West Conshohocken, 2014a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM. G154 – 12a**: Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. West Conshohocken, 2014b.
- ANDRADY, A. L. **Plastics and the environment**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.
- ARAKI, T.; TRAN-CONG, Q.; SHIBAYAMA, M. **Structure and properties of multiphase polymeric materials**. New York: Marcel Dekker, 1998.

ARAÚJO, M. G. et al. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. **Waste Management**, v. 32, p. 335–342, 2012.

ARNOLD, J. C. et al. The use of FTIR mapping to assess phase distribution in mixed and recycled WEEE plastics. **Polymer Testing**, v. 29, n. 4, p. 459–470, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR-13230**: Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia. Rio de Janeiro, 2008.

BABU, B. R.; PARANDE, A. K.; BASHA, C. A. Electrical and electronic waste: a global environmental problem. **Waste Management & Research**, v. 25, p. 307–318, 2007.

BOLDIZAR, A.; MÖLLER, K. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 2, p. 359–366, 2003.

BOSQUETTI, P. et al. Compostos de ABS e em blendas de ABS com SAN em ensaios de envelhecimento em weather-ometer. In: SLAP, 14., 2014, Porto de Galinhas. **Anais...** São Paulo: ABPOL, 2014

BRASIL. LEI Nº 12.305. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007/2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 9 mar. 2012.

BREGG, R. K. **Frontal Polymer Research..** New York: Nova Science, 2006.

BRENNAN, L. B.; ISAAC, D. H.; ARNOLD, J. C. Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 3, p. 572–578, 2002.

BURAT, F.; GÜNEY, A.; OLGAC KANGAL, M. Selective separation of virgin and post-consumer polymers (PET and PVC) by flotation method. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1807–1813, 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais** - Uma introdução. 5º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CANEVAROLO, S. V. C. J. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of polymer science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1989, n. 4.

CHIANG, W.; TZENG, G. Effect of the compatibilizers on flame-retardant polycarbonate (PC)/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) alloy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 795–805, 1997.

COLLYER, A. A. **Rubber toughened engineering plastics**. London: Chapman & Hall, 1994.

COLTRO, L.; GASPARINO, B. F.; QUEIROZ, G. D. C. Reciclagem de materiais plásticos: a importância da identificação correta. **Polímeros**, v. 18, p. 119–125, 2008.

DAVIS, P.; TIGANIS, B. E.; BURN, L. S. The effect of photo-oxidative degradation on fracture in ABS pipe resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 2, p. 233–242, 2004.

DE PAOLI, M. -A. The chemical effects of photo-oxidation on butadiene rubber. **European Polymer Journal**, v. 19, n. 9, p. 761–768, 1983.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. São Paulo: Chemkeys, 2008.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, 2007.

DEVESA, F. et al. Análisis Del Reciclado Conjunto De Abs Y Hips Obtenidos a Partir De Residuos Eléctricos Y Eletronico. In: Simposio Iberoamericano de Ingeniería de residuos, 1., 2008, Castellón. **Anais...** Castellón de la Plana: Redisa, 2008.

EPA-ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. **Electrical and Electronic Equipment (EEE)**. Disponível em: <http://www.epa.ie/enforcement/weee/electricalandelectronicequipment/#.VRGL7_nF8cd>. Acesso em: 24 mar. 2015.

FEKETE, E. et al. Interaction-structure-property relationships in amorphous polymer blends. **Polymer Bulletin**, v. 44, n. 4, p. 363–370, 2000.

FINK, H. et al. Determination of metal additives and bromine in recycled thermoplasts from electronic waste by TXRF analysis. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 368, p. 235–239, 2000.

FOCKE, W. W. et al. Mechanical properties of ternary blends of ABS + HIPS + PETG. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 8, p. 814–820, 2009.

FRANCO, R. G. F.; LANGE, L. C. Estimativa do fluxo dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos no município de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, p. 73–82, 2011.

GARFORTH, A. A. et al. Feedstock recycling of polymer wastes. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, p. 419–425, 2004.

GHOSH, P. **Polymer science and technology: plastics, rubbers, blends and composites**. 2nd ed. New Delhi: McGraw-Hill Education, 2001.

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

GRELLMANN, W.; SEIDLER, S. **Deformation and fracture behaviour of polymers**. New York: Springer Science & Business Media, 2001.

HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Fracture behavior of PBT-ABS blends compatibilized by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers. **Polymer**, v. 40, n. 12, p. 3353–3365, 1999.

HARRATS, C. **Multiphase polymer- based materials**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

IMAGEJ. **Download ImageJ 1**. Disponível em: <<http://imagej.net/Downloads>>. Acesso em: 09 set. 2015.

JANG, B. N.; JUNG, I.; CHOI, J. Study of a novel halogen-free flame retardant system through TGA and structure analysis of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 5, p. 2669–2675, 2009.

JCPDS. **Selected powder diffraction data for metals and alloys**. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data, 1978.

KANG, H. Y.; SCHOENUNG, J. M. Electronic waste recycling: a review of U.S. infrastructure and technology options. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 45, p. 368–400, 2005.

KASPER, A. C.; BERNARDES, A. M.; VEIT, H. M. Characterization and recovery of polymers from mobile phone scrap. **Waste management & research: the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA**, v. 29, p. 714–726, 2011.

KINLOCH, A. J. Adhesives in engineering. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering**, v. 211, n. January, p. 307–335, 1997.

KOCKOTT, D. Natural and artificial weathering of polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 25, n 2-4, p. 181-208, 1989.

KONING; C. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 707–757, 1998.

KRATON. **Ficha Técnica KRATON D1155**. Disponível em: <http://www.kraton.com/products/Kraton_D_SBS.php>. Acesso em: 12 abr. 2015a.

KRATON. **FICHA TÉCNICA KRATON FG1901**. Disponível em: <http://www.kraton.com/products/Kraton_FG.php>. Acesso em: 12 abr. 2015b.

LACERDA, L. Logística reversa: uma visão sobre os conceitos básicos e as práticas operacionais. **Centro de Estudos em Logística–COPPEAD**, p. 3, 2002.

LAMPMAN, P. et al. **Introductio to spectroscopy**. 4th ed. Belmont: Brooks, 2009.

LIU, B.; LEI, H. Recycled acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer resin strengthened and toughened by an elastomer/inorganic nanoparticles complex. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 4, p. 2458–2467, 2013.

MANO, E. B.; MENDES, L. . **Identificação de plásticos, borrachas e fibras**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013.

MARTINHO, G. et al. Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. **Waste Management**, v. 32, n. 6, p. 1213–1217, 2012.

MCKAY, G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 86, p. 343–368, 2002.

MENAD, N.; BJÖRKMAN, B.; ALLAIN, E. G. Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 24, n. 1, p. 65–85, 1998.

MENDIETA-TABOADA, O.; DE CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. D. A. Análise dinâmico-mecânica: Aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384–393, 2008.

MOSTAGHEL, S.; SAMUELSSON, C. Metallurgical use of glass fractions from waste electric and electronic equipment (WEEE). **Waste Management**, v. 30, n. 1, p. 140–144, 2010.

MONTEIRO, M. R. et al. Reciclagem de sucatas eletrônicos – Parte I: Caracterização de Componentes poliméricos presentes em equipamentos de informática. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 9., 2007, Campina Grande. **Anais...** São Paulo: ABPOL, 2007.

ONGONDO, F. O.; WILLIAMS, I. D.; CHERRETT, T. J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste Management**, v. 31, n. 4, p. 714–730, 2011.

OWEN, S. R.; HARPER, J. F. Mechanical, microscopical and fire retardant studies of ABS polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, p. 449–455, 1999.

PARLIAMENT, T. H. E. E. et al. **The European Parliament and the Council of the.** Disponível em:
<http://responsibility.motorolasolutions.com/images/downloads_page/suppliers-RoHS.pdf>.

PASCOE, R. D. The use of selective depressants for the separation of ABS and HIPS by froth flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 233–237, 2005.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends**. New York: John Wiley & Sons, 2000.

HASEGAWA, D. et al. **System for recycling a used plastic, method for reprocessing a used ABS resin, and reclaimed ABS resin**. US2009/0069453 A1, 12 mar 2009.

PÉREZ, J. M. et al. Effect of reprocessing and accelerated weathering on ABS properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 1, p. 71–78, 2010.

PEYDRÓ, M. A. et al. Study of mechanical behavior of reprocessing high impact polystyrene, recovery with SEBS. In: Annals of the Oradea University, 2012, Oradea. **Annals...** Oradea: University of Orade, 2012

PEYDRÓ, M. A. et al. Study of the mechanical properties of recycled ABS and recovery through mixing with SEBS. In: Annals of the Oradea University, 2014, Oradea. **Annals...** Oradea: University of Orade, 2014

PICCHIONI, F. et al. Blends of SBS triblock copolymer with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/polystyrene mixture. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 11, p. 2698–2705, 2003.

RABELO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002.

RADLOFF, D. et al. Interaction between polybrominated flame retardants and high impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, n. 1, p. 715–720, 1996.

RADONJIĆ, G.; MUSIL, V.; Å MIT, I. Compatibilization of polypropylene/polystyrene blends with poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) block copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 13, p. 2625–2639, 1998.

RIBEIRO, V. F.; DOMINGUES JR., N. S.; RIEGEL, I. C. Estudo da recuperação das propriedades de poliestireno de alto impacto (HIPS) através da incorporação de borracha termoplástica tipo estireno-butadieno-estireno (SBS). **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 186–192, 2012.

RIVERA, M. R. Structure and properties of model polybutadienes and HIPS: effect of rubber microstructure on HIPS dynamic mechanical properties. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 38, p. 133–146, 2006.

ROCCHETTI, L. et al. Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from WEEE residues using a portable prototype plant. **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 1581–1588, 2013.

ROVERE, J. et al. Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto (HIPS). **Polímeros**, v. 18, n. 1, p. 12–19, 2008.

SADEGHI, G. M. M. et al. Determination of the microstructure of polybutadiene-ol back-bone by FTIR and NMR spectroscopy. **Iranian Polymer Journal**, v. 12, n. 6, p. 515–521, 2003.

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

SANCHEZ, E. M. S. et al. Avaliação da degradação térmica e foto-oxidativa do ABS para fins de reciclagem. **Polímeros**, v. 13, n. 3, p. 166–172, 2003.

SARON, C. **Estudo da degradação térmica e fotoquímica das blendas PPO/HIPS**. 2001. 93f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SARON, C. et al. Influence of copper-phthalocyanine on the photodegradation of polycarbonate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 12, p. 3301–3311, 2006.

SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T.; MEYERS, G. F. **Polymer microscopy**. 3rd ed. New York: Springer, 2008.

SCHLUMMER, M. et al. Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. **Chemosphere**, v. 67, n. 2007, p. 1866–1876, 2007.

SHAOHONG, P. et al. Research on separation brominated flame retardants from waste TV housing plastic. In: ISFR, 5., Shengdu, 2009. **Anais...** London: International Society for Fracture Repair, 2009.

SHONAIKE, GABRIEL O; SIMON, GEORGE P. **Polymer blends and alloys**. New York: Marcel Dekker, 1999.

SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, K. J. D. **Spectrometric Identification of organic compounds**. In: Organic Chemistry. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

SOUZA, A. M. C. DE; CUCCHIARA, M. G.; EREIO, A. V. Mechanical properties of injected molding ABS / HIPS blends with and without previous extrusion In: SLAP, 14., 2014, Porto de Galinhas. **Anais...** São Paulo: ABPOL, 2014.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

STENVALL, E. et al. An analysis of the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Waste management**, v. 33, n. 4, p. 915–22, 2013.

STEVENS, MALCOLM P. **Polymer chemistry an introduction**. 3rd ed. New York: Oxford University, 1999.

STYROLUTION. **Ficha técnica Terluran GP-35**. Disponível em: <https://www.styrolution.com/Product/ABS_Terluran-GP-35_SKU300600120829.html>. Acesso em: 12 abr. 2015.

TARANTILI, P. A.; MITSAKAKI, A. N.; PETOUSSI, M. A. Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 3, p. 405–410, 2010.

TAURINO, R.; POZZI, P.; ZANASI, T. Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. **Waste Management**, v. 30, n. 12, p. 2601–2607, 2010.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. **DIRECTIVE 2008/98/EC: waste and repealing certain Directives**. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:pt:PD>>. Acesso em: 17 jun. 2015a.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. **DIRECTIVE 2012/19/EU: Waste electrical and electronic equipment (WEEE)**. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32012L0019>>. Acesso em: 17 jun. 2015b.

THOMAS, S.; SHANKS, R.; CHANDRASEKHARAKURUP, S. **Nanostructured polymer blends**. Waltham: Elsevier, 2014.

THOMAS, S. P.; THOMAS, S.; BANDYOPADHYAY, S. Mechanical, atomic force microscopy and focussed ion beam studies of isotactic polystyrene/titanium dioxide composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 40, n. 1, p. 36–44, 2009.

THOMAS, S.; ZAIKOV, G. E. **Polymer nanocomposite research advances**. New York: Nova Science, 2008.

TJONG, S. C.; XU, S. A. Impact and tensile properties of SEBS copolymer Compatibilized PS / HDPE Blends. **Journal of applied polymer science**, v. 68, n. September, p. 1099–1108, 1998.

TRIANTOU, M. I.; TARANTILI, P. A. Studies on morphology and thermomechanical performance of ABS/PC/organoclay hybrids. **Polymer Composites**, v. 35, n. 7, p. 1395–1407, 2014.

TSELIOS, C. et al. In situ compatibilization of polypropylene–polyethylene blends: a thermomechanical and spectroscopic study. **Polymer**, v. 39, n. 26, p.6807-6817, 1998.

TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v. 25, n. 1, p. 28–37, 2012.

UTRACKI, L. . **Two-phase polymer systems**. New York: Hamser, 1991.

UTRACKI, L. . **Polymer blends handbook**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1992.

VAZQUEZ, Y. V; BARBOSA, S. E. Análisis del comportamiento mecánico de mezclas de ABS y HIPS provenientes de RAEE. In: SLAP 14.,2014,, Porto de Galinhas. **Anais...** São Paulo: ABPOL, 2014.

VIDEOLAR. **Ficha técnica HIPS825**. Disponível em: <<http://www.videolar.com.br/fichastecnicas/4.5.0001> - Ficha Técnica Poliestireno HIPS 825-rev03.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2015.

VOGT, F. et al. Resíduos plásticos universitários: Um estudo de caso para o campos da UFRGS. In CBECIMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu 17., 2006. **Anais...** São Paulo: Metallum, 2006.

WHELAN, T. **Polymer technology dictionary**. London: Springer Netherlands, 1994.

WILDES, G. S. et al. Synthesis and characterization of an amine-functional SAN for the compatibilization of PC/ABS blends. **Polymer**, v. 40, n. 11, p. 3069–3082, 1999.

XU, X. F. et al. Effects of polybutadiene-g-SAN impact modifiers on the morphology and mechanical behaviors of ABS blends. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 8, p. 1919–1926, 2005.

YAMAKAWA, R. S.; CORREA, C. A; HAGE, E. Influence of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Morphology and Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) Content on Fracture Behavior of ABS/SAN Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 4, p. 2606–2611, 2004.

YU, Z. et al. Effect of rubber types on synthesis, morphology, and properties of ABS resins. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 11, p. 2249–2256, 2009.

ZUO, J. D. et al. Flame retardancy and its mechanism of polymers flame retarded by DBDPE/Sb₂O₃. **Journal of Central South University of Technology (English Edition)**, v. 15, n. 1, p. 64–68, 2008.

APÊNDICE A – Descrição dos componentes poliméricos dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos.

Amostra	Marca	Modelo	Símbolo	Coloração	FTIR
TEC_001	Monterey	K7000	-	branco	HIPS
TEC_002	Mirax	FK14J0967	-	branco	HIPS
TEC_003	MTEK Nired Basic	K288	-	branco	HIPS
TEC_004	Keyboard	K71-PS2B	-	preto	HIPS
TEC_005	-	-	-	branco	HIPS
TEC_006	Itec	MCK-600W	-	branco	-
TEC_007	Maxxtro/chicony	KWD-820	ABS ←HIPS	branco	HIPS
TEC_008	Ortek technology	MCK-980	-	branco	-
TEC_009	FCC	FKD46AK280	-	branco	-
TEC_010	Genius	KWD-820	ABS →HIPS	branco	HIPS
TEC_011	FCC	FKD46AK280	-	branco	-
TEC_012	Gertec	EZ-1000	PS ←ABS	branco	-
TEC_013	Mtec	2csi	-	branco	-
TEC_014	UIS	Q'ARK	ABS PS	branco	ABS
TEC_015	Mtec	-	-	branco	-
TEC_016	Netrix	-	ABS PS	branco	HIPS
TEC_017	Clone	N	PS←ABS	branco	HIPS
TEC_018	PS2/SLIM	NT9920	PS←	branco	-
TEC_019	PS2/SLIM	NT9920	PS←	branco	-
TEC_020	PS2/SLIM	NT9920	PS←	branco	-
TEC_021	Genius	KWD-820	ABS →HIPS	branco	HIPS
TEC_022	FCC	FKD46AK280	-	branco	-
TEC_023	Genius	KWD-820	ABS →HIPS	branco	HIPS
TEC_024	Turbo-Plus	KD8001R+	ABS →HIPS	branco	-
TEC_025	Troni	-	-	branco	-
TEC_026	BTC	-	-	branco	-
TEC_027	Keyboard	12E0TCOK100M	-	branco	-
TEC_028	Monterey	K208	-	branco	-
TEC_029	Troni	Turbo-Jet	ABS →PS	branco	-
TEC_030	Monterey	K290	HIIPS	branco	-
TEC_031	True touch	-	-	branco	-
TEC_032	Troni	KM-2501	PS	branco	-
TEC_033	PS2/SLIM	NT9920	PS	branco	-
TEC_034	PS2/SLIM	NT9920	PS	branco	-
TEC_035	PS2/SLIM	NT9920	PS	branco	-
TEC_036	PS2/SLIM	NT9920	PS	branco	-
TEC_037	HP	S12-2502C	PS←ABS	branco	-
TEC_038	PS2/SLIM	NT9920	PS	branco	-

TEC_039	PS2/SLIM	NT9920	PS	branco	-
TEC_040	PS2/SLIM	NT9920	PS	branco	-
TEC_041	PS2/SLIM	NT9920	PS	branco	-
MONIT-001	AOC	5ENA	-	branco	ABS
MONIT-002	LG	CI5JA-0	>ABS<	branco	ABS
MONIT-003	MegaWave	SA566	-	branco	ABS
MONIT-004	-	-	-	branco	ABS
MONIT-005	-	-	-	branco	ABS
MONIT-006	-	-	-	branco	-
MONIT-007	-	-	-	branco	-
MONIT-008	LG	CS564CAA	-	branco	-
MOUSE_01	Coletex	MS3202-3 BST USB	-	preto/prata	ABS
MOUSE_02	Parkarbell	MUSBJL	-	branco	ABS
MOUSE_03	CEFC	MS3201 IBKP2	-	preto	ABS
MOUSE_04	-	-	-	branco	-
MOUSE_05	Troni	KM-303W	-	branco	-
MOUSE_06	-	-	-	branco	-
MOUSE_07	MTEC	13AO36	-	branco	-
MOUSE_08	-	-	ABS	branco	-
MOUSE_09	COMPAC	-	>ABS<	branco	-
MOUSE_10	CLONE	-	ABS	branco/preto	-
MOUSE_11	MEGAWAVE	-	ABS	branco	-
MOUSE_12	LOGITECH	-	>ABS<	branco	-
MOUSE_13	ACER	-	>ABS<	branco	-
MOUSE_14	COMPAQ	-	>ABS<	branco	-
MOUSE_15	-	-	ABS	branco	-
MOUSE_16	Mtec	MO30402/217	HIIPS	branco	-
MOUSE_17	Genius	-	HIIPS	branco	-
MOUSE_18	Genius	Netscroll+	HIIPS	branco	-
MOUSE_19	Bright	2201	ABS	branco	-
MOUSE_20	Genius	Netscroll+	HIIPS	branco	-
MOUSE_21	LOGITECH	-	ABS	branco	-
MOUSE_22	-	-	ABS	preto/prata	-
MOUSE_23	LOGITECH	-	>ABS<	branco	-
MOUSE_24	LOGITECH	-	>ABS<	branco	-
MOUSE_25	HP	M-548	ABS	branco	-
MOUSE_26	HP	M-548	ABS	branco	-
MOUSE_27	HP	M-548	ABS	branco	-
MOUSE_28	LOGITECH	-	-	branco	-
MOUSE_29	-	-	-	branco	-
MOUSE_30	Troni	-	-	branco	-
MOUSE_31	XPC	4410	-	preto	-
MOUSE_32	-	SAGM002	-	branco	-

MOUSE_33	Clone	KE05093/9	-	branco	-
MOUSE_34	-	-	-	branco	-
MOUSE_35	XPC	4210	-	branco	-
MOUSE_36	-	-	-	branco	-
MOUSE_37	QARK	SEMI-OPTIC	-	branco	-
MOUSE_38	-	SAGM002	-	branco	-
MOUSE_39	-	MO870PS2	-	branco	-
MOUSE_40	Clone	O6088	-	branco	-
MOUSE_41	XPC	4410	-	preto	-
PRINT_001	Quality	Xerox	-	branco	HIPS
PRINT_002	HP	PSC1315	ABS/HIPS	cinza/azul	ABS/HIPS
PRINT_004	HP	-	ABS/HIPS	branco	-
PRINT_005	EPSON	-	-	branco	-
PRINT_006	HP	-	-	branco	-
CPU_001	-	-	-	branco	-
CPU_002	-	-	-	branco	-
CPU_003	-	-	-	branco	-
CPU_004	-	-	-	branco	-
SOM_001	-	-	-	-	-
SOM_002	Active Speaker	G00369388	-	branco	-
SOM_003	-	-	-	preto	-
MIC_001	-	-	-	branco	ABS
NOTE_001	HP	-	-	preto/prata	-

APÊNDICE B – Espectros de FTIR dos polímeros ABS e HIPS compatibilizados.

B. 1 – Espectro de FTIR do polímero ABS com compatibilizantes C1 e C2.

Fonte: Autoria própria.

B. 2 - Espectro de FTIR do polímero ABS com compatibilizantes C1 e C2.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C – Espectros de FTIR das blendas ABS/HIPS

C. 1 - Espectro de FTIR das blendas virgens ABS/HIPS com compatibilizantes C1.

Fonte: Autoria própria.

C. 2 - Espectro de FTIR das blendas virgens ABS/HIPS com compatibilizantes C2.

Fonte: Autoria própria.

C. 3 - Espectro de FTIR das blendas recicladas ABS/HIPS com compatibilizantes C1.

Fonte: Autoria própria.

C. 4 - Espectro de FTIR das blendas recicladas ABS/HIPS com compatibilizantes C2.

Fonte: Autoria própria.

C. 5 - Espectro de FTIR das blendas mistas ABSR com compatibilizantes C1.

Fonte: Autoria própria.

C. 6 - Espectro de FTIR das blendas mistas ABSR com compatibilizantes C2.

Fonte: Autoria própria.

C. 7 - Espectro de FTIR das blendas mistas HIPSR com compatibilizantes C1.

Fonte: Autoria própria.

C. 8 - Espectro de FTIR das blendas mistas HIPSR com compatibilizantes C2.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE D– Difratoograma de raios X das blendas ABS/HIPS

D. 1 - DRX das blendas virgens ABS/HIPS sem compatibilizante.

Fonte: Autoria própria.

D. 2 - DRX das blendas virgens ABS/HIPS com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

D. 3 - DRX das blendas reciclada ABS/HIPS com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

D. 4 - DRX das blendas mista ABSR com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

D. 5 - DRX das blendas mista ABSR com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

D. 6 - DRX das blendas mista HIPSR com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

D. 7 - DRX das blendas mista HIPSR com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE E– Análises termogravimétricas das blendas ABS/HIPS

E. 1 – Análises termogravimétricas das blendas virgem com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

E. 2 – Análises termogravimétricas das blendas recicladas com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

E. 3 – Análises termogravimétricas das blendas mista ABSR com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

E. 4 – Análises termogravimétricas das blendas mista ABSR com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

E. 5 – Análises termogravimétricas das blendas mista HIPSR com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

E. 6 – Análises termogravimétricas das blendas mista HIPSR com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE F– Calorimetria exploratória diferencial das blendas ABS/HIPS

F. 1– Calorimetria exploratória diferencial das blendas virgem sem compatibilizante.

Fonte: Autoria própria.

F. 2– Calorimetria exploratória diferencial das blendas virgem com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

F. 3– Calorimetria exploratória diferencial das blendas virgem com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

F. 4– Calorimetria exploratória diferencial das blendas reciclada com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

F. 5– Calorimetria exploratória diferencial das blendas reciclada com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

F. 6– Calorimetria exploratória diferencial das blendas mistas ABSR com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

F. 7– Calorimetria exploratória diferencial das blendas mistas ABSR com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

F. 8– Calorimetria exploratória diferencial das blendas mistas HIPSR com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

F. 9– Calorimetria exploratória diferencial das blendas mistas HIPSR com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE G– Análises dinâmico-mecânica das blendas ABS/HIPS

G. 1– Análises dinâmico-mecânica das blendas virgens sem compatibilizante.

Fonte: Autoria própria.

G. 2– Análises dinâmico-mecânica das blendas virgens com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

G. 3– Análises dinâmico-mecânica das blendas virgens com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

G. 4– Análises dinâmico-mecânica das blendas recicladas com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

G. 5– Análises dinâmico-mecânica das blendas recicladas com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

G. 6– Análises dinâmico-mecânica das blendas mistas ABSR com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

G. 7– Análises dinâmico-mecânica das blendas mistas ABSR com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.

G. 8– Análises dinâmico-mecânica das blendas mistas HIPSR com compatibilizante C1.

Fonte: Autoria própria.

G. 9– Análises dinâmico-mecânica das blendas mistas HIPSR com compatibilizante C2.

Fonte: Autoria própria.