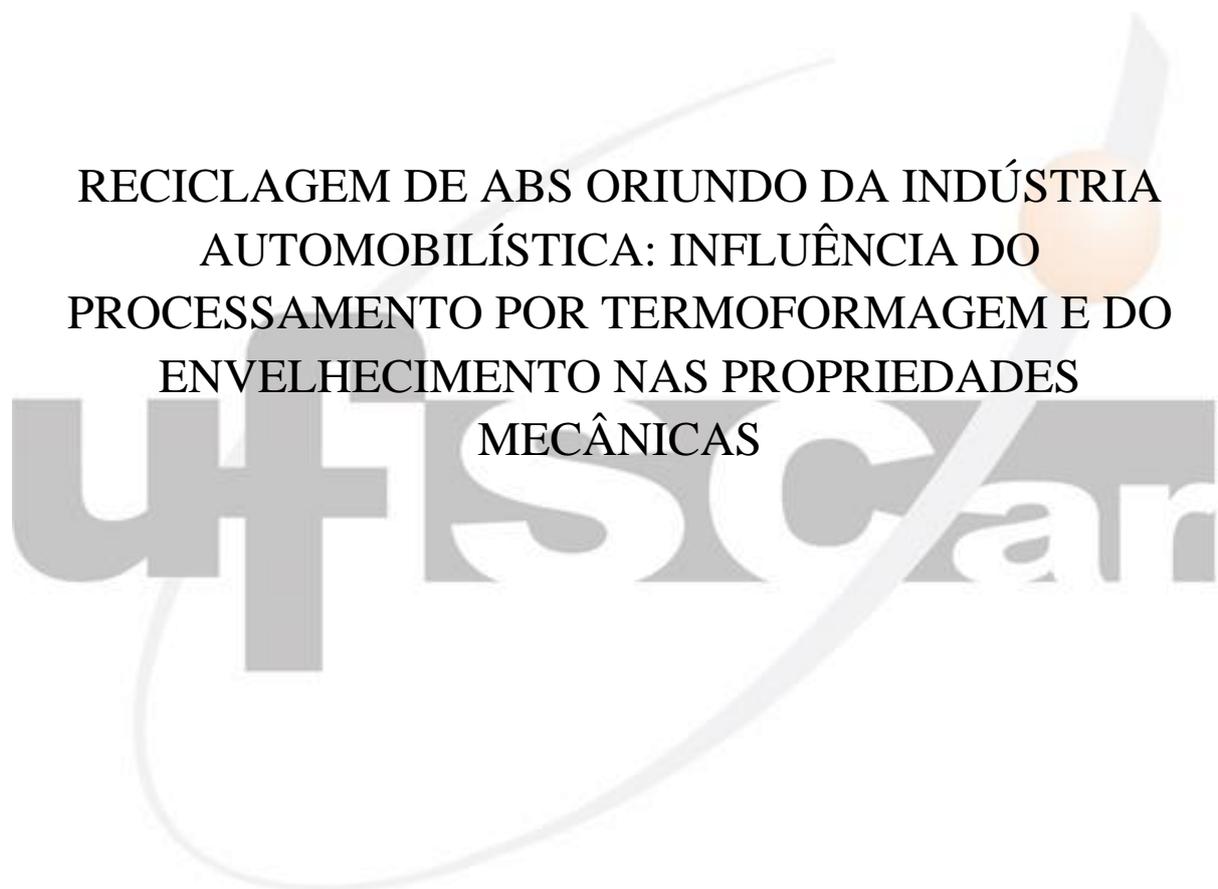


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUCAS QUEIROZ DE ALMEIDA

RECICLAGEM DE ABS ORIUNDO DA INDÚSTRIA
AUTOMOBILÍSTICA: INFLUÊNCIA DO
PROCESSAMENTO POR TERMOFORMAGEM E DO
ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS



SÃO CARLOS – SP
2022

LUCAS QUEIROZ DE ALMEIDA

RECICLAGEM DE ABS ORIUNDO DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA:
INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO POR TERMOFORMAGEM E DO
ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Scuracchio

São Carlos - SP
2022



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Lucas Queiroz de Almeida

RA: 725696

TÍTULO: RECICLAGEM DE ABS ORIUNDO DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA:
INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO POR TERMOFORMAGEM E DO
ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 20/04/2022, 15h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio	7,5	7,5
Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli	7,5	7,5
Média	7,5	7,5

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio e Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

FICHA CATALOGRÁFICA

RESUMO

A crescente demanda pela reciclagem de materiais de uso industrial, advinda da demanda social por práticas sustentáveis, traz à tona a necessidade de estudos mais aprofundados sobre alterações estruturais a que esses materiais estão sujeitos, sejam essas devidas ao uso original do material ou das técnicas de seu reprocessamento. O presente estudo tem como foco o estudo da degradação do terpolímero acrilonitrila butadieno estireno, popularmente conhecido pela sigla ABS, altamente empregado nas indústrias automobilísticas e de eletrodomésticos, tendo analisado três amostras: uma extrudada, uma recém termoformada e uma de pós-uso. Tal estudo se justifica para aperfeiçoar o entendimento das alterações estruturais a que está sujeito o ABS, e, por consequência, o emprego mais eficaz e seguro de cada técnica em seu reprocessamento, prezando por minimizar a depreciação do material e otimizar seu reaproveitamento.

Palavras-Chave: ABS; reciclagem; comportamento mecânico

ABSTRACT

The growing demand for the recycling of materials for industrial use, arising from the social demand for sustainable practices, brings to the fore the need for more in-depth studies on structural changes to which these materials are subject, whether due to the original use of the material or the techniques of its reprocessing. The present study focuses on the study of the degradation of the terpolymer acrylonitrile butadiene styrene, popularly known by the acronym ABS, highly used in the automotive and home appliance industries, having analyzed three samples: one extruded, one newly thermoformed and one of post-use. This study is justified to improve the understanding of the structural changes to which ABS is subject, and, consequently, the most effective and safe use of each technique in its reprocessing, focusing on minimizing the depreciation of the material and optimizing its reuse.

Keywords: ABS; recycling; mechanical behavior

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do terpolímero ABS.....	11
Figura 2. Diagrama de reciclagem mecânica.	14
Figura 3. Equipamento utilizado para análise de DSC.....	19
Figura 4. Equipamento utilizado para análise de FT-IR.....	20
Figura 5. Kit utilizado para análise de densidade.....	21
Figura 6. Equipamento utilizado para análise de HDT	22
Figura 7. Equipamento plastômetro utilizado para análise de índice de fluidez.....	23
Figura 8. Equipamento mufla utilizada para análise de teor de carga.....	24
Figura 9. Equipamento utilizado para análise de temperatura de amolecimento Vicat	25
Figura 10. Equipamento utilizado para análise de resistência ao impacto Charpy	26
Figura 11. Equipamento utilizado para análise de resistência à flexão.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Possíveis composições para o terpolímero ABS.....	11
Tabela 2. Resultados da análise de DSC	29
Tabela 3. Resultado do ensaio de densidade	29
Tabela 4. Resultados do ensaio de índice de fluidez	32
Tabela 5. Resultados de teor de carga	33
Tabela 6. Dimensões e resultados do ensaio de resistência ao impacto	34
Tabela 7. Resultados do ensaio de flexão.....	35
Tabela 8. Resultados do ensaio de HDT.....	36
Tabela 9. Resultados do ensaio de temperatura de amolecimento Vicat.....	37

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Curvas DSC.....	28
Gráfico 2. Gráfico comparativo de densidade	30
Gráfico 3. Espectros de infravermelho	31
Gráfico 4. Gráfico comparativo de índice de fluidez	32
Gráfico 5. Gráfico comparativo de teor de carga	33
Gráfico 6. Gráfico comparativo de teor de resistência ao impacto.....	34
Gráfico 7. Gráfico comparativo de teor de resistência à flexão	35
Gráfico 8. Gráfico comparativo de teor de temperatura de deflexão térmica	36
Gráfico 9. Gráfico comparativo de teor de temperatura de amolecimento vicat.....	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1	POLÍMEROS	10
2.2	TERPOLÍMERO DE ACRILONITRILA BUTADIENO ESTIRENO (ABS) 10	
2.3	PROCESSAMENTO POLIMÉRICO	12
2.4	RECICLAGEM	13
2.5	RECICLAGEM MECÂNICA	14
2.6	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	15
2.7	DEGRADAÇÃO DO ABS	15
2.7.1	Degradação na fase PB	16
2.7.2	Degradação na fase SAN	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	MATERIAIS	18
3.2	MÉTODOS	18
3.2.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	18
3.2.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) .	19
3.2.3	Densidade	20
3.2.4	Temperatura de deflexão térmica (HDT)	21
3.2.5	Índice de fluidez	22
3.2.6	Teor de carga	23
3.2.7	Temperatura de amolecimento vicat	24
3.2.8	Impacto Charpy	25
3.2.9	Flexão	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	28
4.2	DENSIDADE	29
4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	31
4.4	ÍNDICE DE FLUIDEZ	32
4.5	TEOR DE CARGA	32
4.7	FLEXÃO	35
4.8	TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA – HDT	36
4.9	TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT	37

5	CONCLUSÃO	39
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

Como ponto de partida desse trabalho, observa-se os dados publicados no estudo Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2021 (ABRALPE, 2021), que apontam que são gerados no Brasil aproximadamente 82,5 milhões de toneladas de lixo por ano, sendo cerca de 20% desse montante composto por plásticos. Tais números por si só são elevados, e causam preocupação ao se pensar que apesar dos esforços e políticas voltadas para produção e consumo conscientes, os patamares de reaproveitamento de materiais descartados ainda são extremamente baixos frente a produção de resíduos sólidos.

No caso dos polímeros, o baixo reaproveitamento, aliado à problemática do descarte inapropriado, causa progressivo impacto ambiental devido ao seu acúmulo em aterros, descarte em águas, e tempo elevado de decomposição. Em face a esses problemas, conjugados à crescentes demandas sociais e de mercado por práticas mais sustentáveis, a ciência de materiais se volta com atenção redobrada à demanda por avanços tecnológicos que permitam melhor compreensão sobre a estabilidade e processos de degradação a que estão sujeitos certos materiais como os polímeros, visando desenvolver processos cada vez mais eficientes e direcionar um emprego seguro de materiais reaproveitados.

As categorias e técnicas de reciclagem de polímeros são diversas, e cada qual conta com suas particularidades, tanto no que diz respeito ao processo quanto a aplicação do produto final, podendo reduzir custos de produção por reaproveitamento direto, por emprego de derivados reprocessados, buscando diminuição do impacto ambiental e complementarmente agregar valor aos seus processos e produtos perante o consumidor devido ao emprego de práticas sustentáveis.

Para que tudo isso se concretize, no entanto, se faz necessário compreender as possibilidades e limitações do emprego de polímeros reciclados, devido a necessidade de preservação de suas diversas propriedades para seu emprego eficaz e seguro, frente a fatores de degradação provenientes do próprio uso original do material, seu armazenamento, ou técnicas de reprocessamento. Tal degradação, ao afetar as propriedades do material, pode afetar o desempenho do produto final, o que pode ser parcialmente solucionado pela adição de de um teor de matéria-prima virgem ou outros aditivos.

Dessa forma, a pesquisa sobre o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno, popularmente conhecido pela sigla ABS, desperta muito interesse, devido a suas propriedades, a facilidade de seu processamento e seu baixo custo relativo, fatores que também motivam sua alta empregabilidade na indústria. Esse mesmo emprego diversificado na indústria permite observar a demanda por suas propriedades em diferentes contextos, direcionando então os estudos de degradação para a perda das propriedades mais significativas em seu emprego.

Assim, o presente estudo se propõe a investigar o que diz a literatura sobre as propriedades do ABS, bem como as técnicas para sua definição e ensaios que permitem observar sua degradação. Após a discussão teórica, o estudo apresenta e discute os resultados de experimentos realizados com três amostras: uma extrudada, uma passada por termoformagem e uma de pós-uso, todas estas partindo do mesmo ABS que diferenciam-se em composições, buscando compreender as dinâmicas de sua degradação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Os polímeros podem ser definidos como macromoléculas orgânicas, compostas por muitas unidades de repetição denominadas meros, que são a matéria-prima para a produção de um polímero, e estão ligadas a partir de ligações covalentes. (CANEVAROLO, 2006).

Baseado nisso, os polímeros possuem dezenas de milhares de unidades de repetição, o que impacta diretamente o comprimento da molécula e, conseqüentemente, sua massa molar. Dessa forma, tais macromoléculas são classificadas com uma relação diretamente proporcional de massa molar com propriedades físicas: geralmente quanto maior a massa molar melhores são suas propriedades. Além disso, os polímeros estão presentes em uma vasta faixa de valores de massa molar, tendo uma grande variação de propriedades (CANEVAROLO, 2006).

O processo de síntese de polímeros é baseado na bifuncionalidade dos monômeros, ou seja, cada monômero deve conseguir ligar-se com pelo menos outras duas moléculas, permitindo, assim, que a reação de polimerização possa ocorrer. Esta bi-funcionalidade é obtida através de grupos funcionais ou duplas ligações reativas (CANEVAROLO, 2006).

Assim, os polímeros possuem uma cadeia principal, que é formada pelas unidades de repetição, que podem se subdividir em classes de homopolímeros, em que a cadeia principal é constituída de um único tipo de mero, podendo-se citar como exemplo o PP e PE. Os copolímeros são formados por dois meros diferentes na cadeia principal, como o SBR. Já o terpolímero é formado por três meros diferentes, como o caso do ABS. (CANEVAROLO, 2006).

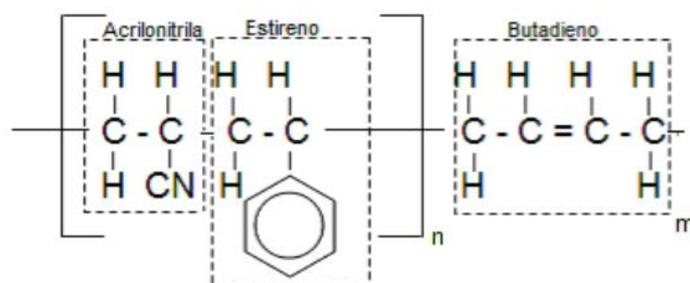
2.2 TERPOLÍMERO DE ACRILONITRILA BUTADIENO ESTIRENO (ABS)

Como definição, tem-se que copolímeros são compostos formados por dois ou mais monômeros bifuncionais, que podem entre si realizar a homopolimerização, ou e, quando combinados, se copolimerizam, podendo ser de maneira estatística, em blocos, entre outras. Com isso varia-se, o tipo e a concentração dos monômeros durante a polimerização, obtendo-se uma vasta gama de materiais, sendo um deles o ABS (WILLIANS, 1971).

Destarte, o ABS é um terpolímero termoplástico de engenharia, que possui em sua cadeia principal três meros diferentes, sendo obtido através da graftização (ou enxerto do copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) em uma fase de borracha polibutadieno (PB). Esta fase elastomérica está dispersa na matriz vítrea, que caracteriza as propriedades do polímero, exibindo boa estabilidade dimensional e tenacidade. O processo de polimerização do ABS é realizado por graftização da acrilonitrila e do estireno no polibutadieno. Comercialmente pode ser feito um tipo de ABS obtido por mistura mecânica, por exemplo, envolvendo o copolímero SAN com a borracha butadieno- acrilonitrila - NBR (AGOSTINI, 2018).

O copolímero SAN é o responsável pela fase contínua do ABS, enquanto a segunda fase é a dispersão do polibutadieno na matriz polimérica de estireno-acrilonitrila. Esta dispersão é o que proporciona ao ABS a compatibilidade entre os constituintes e a obtenção de propriedades (SALARI; RANJBAR, 2008).

Figura 1. Estrutura química do terpolímero de ABS



Fonte: MANO, 1999

Tabela 1. Possíveis composições para o terpolímero ABS

<i>Polímero</i>	<i>Comum (%)</i>	<i>Varição (%)</i>
Butadieno	20	20-30
Acrilonitrila	25	20-30
Estireno	55	40-60

Fonte: WIEBECK; HARADA, 2005

Dessa maneira, o ABS é um material com ótimo custo-benefício, leve, rígido, com alguma flexibilidade e resistência na absorção do impacto. Assim, pode assumir diversas formas por moldagem térmica a altas temperaturas e possui ótimo acabamento de alto brilho, sendo essas características adquiridas devido à combinação de propriedades que cada monômero (acrilonitrila, butadieno e estireno) fornece.

Com isso, existe uma vasta quantidade de aplicações, dentre elas no setor automobilístico, de telecomunicações, em máquinas comerciais e outros. Sua elevada aplicabilidade deve-se ao fato deste termoplástico de engenharia possuir custo intermediário, se comparado aos outros tipos de termoplásticos de engenharia e aos polímeros convencionais, sendo também extremamente interessante a utilização de ABS reciclado (SALARI et al., 2008).

2.3 PROCESSAMENTO POLIMÉRICO

As aplicações de materiais estão associadas diretamente ao seu processo disponível para a conformação. Dessa maneira, os métodos de processamento polimérico mais comumente empregados na indústria são a extrusão, injeção, moldagem por compressão e moldagem por sopro.

A respeito de extrusão, pellets de polímeros são introduzidos na extrusora, sendo forçados a passar por uma rosca até a fusão do material polimérico, que é empurrado para a frente da máquina, chegando assim continuamente extrudado através de uma matriz ao final da rosca no formato de fios, tubos, chapas, e, passando por um sistema de resfriamento, é novamente solidificado (GURNEE, 1971).

Tratando-se do processamento de ABS na indústria automobilística, o processo de injeção é um dos mais utilizados, onde obtém-se produtos finais com ótima estabilidade dimensional e geometrias complexas. O processamento por injeção termoplástica ocorre de forma intermitente, onde um polímero em pellets é fundido e introduzido em molde (que pode apresentar geometria complexa) sob pressão. A peça dentro do molde sofre resfriamento e é extraída do molde (GURNEE, 1971).

Durante o reprocessamento em reciclagem, como citado, os polímeros passam por uma extrusora, onde se funde novamente realizando também uma mistura homogênea de todo polímero reciclado e novamente transformado em pellets, ou placas. Disso, tem-se então a transformação em um novo produto acabado, passando assim pelo processo de injeção para obtenção desta nova peça.

2.4 RECICLAGEM

A reciclagem de materiais poliméricos é uma importante alternativa para a manutenção de matérias-primas, redução do uso de petróleo, e de emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Além disso, pode contribuir para a diminuição de resíduos sólidos gerados do descarte irregular destes produtos, e são muito aplicados nas áreas automotivas, substituindo, sem grandes perdas de propriedades, o produto virgem (AGOSTINI, 2018).

Divide-se a reciclagem de polímeros em quatro tipos, sendo: reciclagem primária e secundária, classificadas como reciclagem física ou mecânica, e terciária e quaternária, conhecidas respectivamente como química e energética (SPINACE; PAOLI, 2005).

Dessa forma, reciclagem primária é aquela onde há uma reincorporação de resíduos de processamento no mesmo processamento onde foram gerados. Por exemplo as rebarbas de injeção, que são reinsertas ao processo de produção, obtendo, assim, produtos finais com propriedades próximas quando comparadas ao produto não reciclado (SPINACE; PAOLI, 2005; AGOSTINI, 2018).

Já a reciclagem secundária pode ser entendida pelo processo de transformação de produtos pós-consumo em novos componentes, tendo uma ampla aplicação. O composto formado geralmente possui propriedades mecânicas e físicas inferiores ao produto virgem que foi reaproveitado. Além disso, há também casos de resíduos que são transformados em produtos finais, como bolsas e sandálias feitas com couro reaproveitado, e até mesmo móveis feitos com madeira descartada e com pneus (SPINACE; PAOLI, 2005).

Soma-se a estas a reciclagem terciária, um processo químico e tecnológico em que ocorre a transformação da estrutura química e de resíduos sólidos em combustíveis ou insumos, respectivamente (SPINACE; PAOLI, 2005). Este modo de reaproveitamento pode ser realizado mesmo que o material polimérico tenha percorrido inúmeras reciclagens primárias e secundárias, sendo assim, praticamente, uma completa transformação do material.

Por último, na reciclagem quaternária, reaproveitam-se os resíduos poliméricos na transformação energética a partir de queima controlada. Assim, se vislumbra um

exemplo nas indústrias de cimentos, que utilizam a queima de pneus para geração de energia calorífica (SPINACE; PAOLI, 2005).

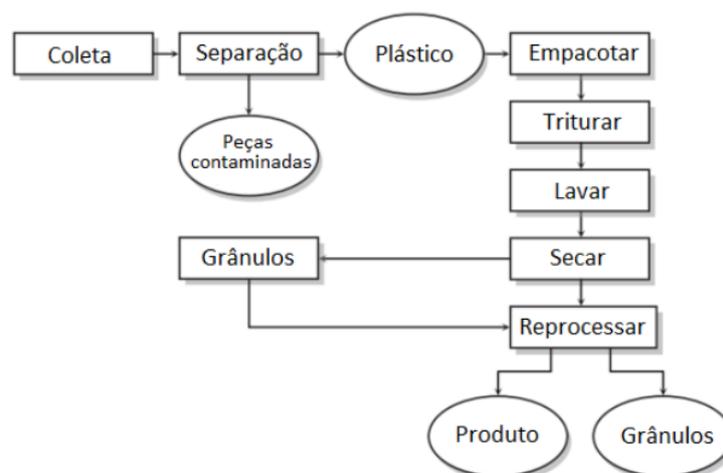
2.5 RECICLAGEM MECÂNICA

No que tange a reciclagem mecânica, observa-se que esta é fundamental para a execução das reciclagens primárias e secundárias, visto que está atrelada aos processamentos de materiais poliméricos tal como extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão e entre outros. Com isso, utiliza-se as seguintes etapas para realização da reciclagem de maneira satisfatória:

- Separação do resíduo polimérico;
- Moagem;
- Lavagem;
- Secagem;
- Reprocessamento;
- Transformação do polímero em produto acabado (SPINACE; PAOLI, 2005).

O diagrama da Figura 2 abaixo nos mostra o esquema de reciclagem mecânica:

Figura 2. Diagrama de reciclagem mecânica.



Fonte: Pacheco et al, 2012.

Os materiais produzidos a partir de reciclagem mecânica geralmente apresentam certa perda de propriedades, mesmo tendo em vista que o projeto de reciclagem é simples conceitualmente. Isso se dá devido ao histórico do produto virgem, que sofreu

envelhecimentos, como exposição ao calor excessivo, exposição à luz, intemperismo e ações degradativas de vida do produto. Em muitas aplicações, principalmente em áreas automotivas, como no caso do terpolímero ABS (acrilonitrila butadieno estireno) tende a haver um grande grau de amarelecimento em serviço (AGOSTINI, 2018).

A degradação e mudanças na estrutura molecular ocorrem assim de forma natural, que afeta diretamente os desempenhos mecânicos e reológicos dos materiais reciclados possuidores de deterioração natural, quando submetidos a mais um processo termomecânico oxidativo, a reciclagem mecânica (THAKUR, 2015).

2.6 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Degradação de materiais poliméricos é toda e qualquer atividade, sendo esta reação química ou física que, como consequência, leva à perda ou alterações de suas propriedades. Os motivos para a degradação polimérica são diversos, entre eles podemos citar o processamento, o uso, o descarte e a reciclagem, sendo que os fatores também podem ser diversos, como nas aplicações com alta exposição de luz, altas temperaturas e umidades constantes (KLEIN, 2009).

Comumente nos processos de reciclagem, os polímeros passam por um reprocessamento que acaba implicando em taxas de cisalhamento, temperaturas de processamento maiores do que a especificada, tudo isso levando a uma alta na temperatura que a matriz polimérica sofre, o que resulta em perda das propriedades. Este processo é chamado de degradação termo-oxidativa, que tem como iniciador o movimento atômico gerado pela absorção de calor da amostra (KLEIN, 2009).

Pode-se associar a degradação de materiais poliméricos com base em sua aplicação em serviço, por exemplo, em peças automotivas onde materiais plásticos estão diretamente expostos à luz e calor. Neste caso a luz pode ser natural ou artificial, gerando um processo de degradação chamado foto-oxidação, que afeta diretamente as propriedades do polímero, onde o mecanismo de absorção de fótons leva a uma excitação maior dos átomos, resultando na quebra de cadeias (KLEIN, 2009).

2.7 DEGRADAÇÃO DO ABS

Como citado no item acima, tem-se que a degradação de polímeros é a perda de propriedades devido a reações químicas ou físicas sofridas pela estrutura polimérica. Para o ABS, o principal limitante de sua aplicação e responsável pela degradação do

material é o polibutadieno (BR), que em contato com a foto-oxidação tem uma enorme perda de propriedades devido à reticulação da fase elastomérica, que leva diretamente à perda de resistência ao impacto e aumento do módulo de elasticidade (SANCHEZ et al., 2003).

O ABS é um terpolímero extremamente susceptível à degradação térmica ou foto-oxidativa. Já que as duplas ligações presentes na fase elastomérica tendem a se quebrar na presença de luz ou calor (KLEIN, 2009). Macroscopicamente, nota-se que houve a degradação do ABS quando ocorre a presença de amarelecimento e perda de propriedades mecânicas (MANO, 1999).

Estruturalmente, a degradação do ABS é observada por fatores como a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), diminuição da massa molar, ou da distribuição de massa molar. Somado a isso, pode também ser útil a utilização e técnicas como DSC e FT-IR e na busca de uma alteração da fase elastomérica quando comparado a padrões conhecidos (SANCHEZ et al., 2003).

Além da alta susceptibilidade do ABS de se degradar com a presença de luz e calor, ainda se tem uma alta utilização deste material no mercado automobilístico que está diretamente associado à luz e calor, principalmente para peças plásticas. A possibilidade de emprego do ABS para estes fins se deve ao uso de aditivos e/ou com a sua variação de composição entre as quantidades de monômeros ali aplicados (KLEIN, 2009).

Experimentalmente, é possível constatar a degradação do ABS a partir da perda de propriedades como a resistência ao impacto, uma vez que a degradação deste polímero inicia-se na região elastomérica inicialmente. Durante o processo de degradação da fase elastomérica PB, forma-se uma camada superficial de material fragilizado, responsável pela diminuição da resistência ao impacto. Concomitante a isso, se tem o aumento do módulo de elasticidade para constatar o início de degradação (KLEIN, 2009).

2.7.1 Degradação na fase PB

A degradação da fase PB em ABS é iniciada pela retirada do hidrogênio dos átomos de carbono, que apresentam insaturações, as quais na presença de oxigênio levam a formação de radicais carboxílicos e hidroxílicos. Estes radicais favorecem as ligações cruzadas na fase PB, que acabam reticulando-se com outras cadeias, levando a

possíveis aumentos de densidade, diminuições de propriedades de impacto e elevada propriedade de flexão (TIGANIS et al., 2002).

Assim, a partir do espectro de FT-IR, pode-se observar uma diminuição significativa das bandas de absorção (C=C) em polibutadieno correspondente ao número de onda (λ) 966 cm^{-1} e da banda $\lambda = 911 \text{ cm}^{-1}$ C-H terminal que estão diretamente ligadas a reticulação da fase PB, geradas de ligações cruzadas após as cisões de cadeias. Em contrapartida, observa-se um aumento significativo nas bandas de absorção de carboxilas ($\lambda = 1724 \text{ nm}$) e hidroxilas ($\lambda = 3473 \text{ nm}$) (TIGANIS et al., 2002).

Além disso, degradação da fase PB também é verificada através da diminuição de volume livre que impacta diretamente as propriedades de impacto e flexão. Com a redução de mobilidade de cadeia, observa-se um aumento da resistência e módulo de flexão e diminuição da resistência ao impacto. Além disso, ocorre o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) para esta fase, devido ao aumento de ligações cruzadas presentes (TIGANIS et al., 2002).

2.7.2 Degradação na fase SAN

O mecanismo de degradação da fase SAN pode ocorrer como envelhecimento físico, quando esta ocorre próxima a temperatura de transição vítrea, porém abaixo dessa temperatura e degradação termo-oxidativa quando é acima da T_g (TIGANIS et al., 2002).

No que tange a análise de perdas de propriedades mecânicas, o envelhecimento da fase SAN é insignificante quando comparado à degradação da fase PB, porém verifica-se este tipo de degradação termo-oxidativa devido ao amarelecimento das amostras (KINOUCHI; YOUNG, 1983).

Dessa forma, a degradação física para polímeros vítreos, no caso do SAN, que são envelhecidos abaixo da temperatura de transição vítrea, ocorre pelo o recozimento da fase, levando a um rearranjo de cadeias que acarreta na diminuição do volume livre, tal como a fase PB. Contudo, não ocorre a degradação química, e, conseqüentemente, não há reticulação desta fase (TIGANIS et al., 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, apresenta-se uma série de ensaios de materiais que são utilizados para caracterizar, identificar e comparar amostras poliméricas. Disto, têm-se na parte de resultados e discussões os valores obtidos dos ensaios que foram realizados para assim conseguir uma caracterização e comparação, tanto da degradação, como das propriedades mecânicas que são obtidas dos diversos tipos de amostras.

3.1 MATERIAIS

Foram utilizadas placas de ABS da Mondiana, que são confeccionadas pelo processo de extrusão plana e apresentam a coloração cinza a partir de masterbatch.

1. Amostra extrudada: placas que passaram apenas pelo processamento de extrusão plana, sendo elas lisas e sem outros tipos de tratamentos ou usos.
2. Amostra termoformada: é também processada pelo processo de extrusão plana, porém ao obter-se a placa, esta passa por um processo de termoformagem para adquirir a forma necessária.
3. Amostra pós-uso: é uma amostra já envelhecida naturalmente, que também é fabricada a partir de extrusão plana e termoformagem, porém que se utilizou em serviço de seu produto acabado.

Estas amostras foram disponibilizadas pela empresa NewTech Consultoria, Assessoria e Prestadora de serviços LTDA, todas estas amostras partem do mesmo ABS e diferenciam-se em composições e foram realizadas usinagens a partir destas placas para a execução dos ensaios. Além disso, vale salientar que estas amostras são de uso industriais, mostrando como seria a variação de propriedades dentro de uma empresa.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica que utiliza a diferença entre a taxa de fluxo de calor para uma amostra e um cadinho de referência. Estes estão submetidos a um sistema de medição com ambiente e atmosfera específica e controlada, que se obtêm informações de mudanças físicas, químicas envolvendo processos exotérmicos como o caso da temperatura de transição vítrea (T_g), ou como a cristalinidade de materiais em função da temperatura em que ocorre, conforme descrito na norma ISO 11357-1 (2016).

Esta técnica é uma das principais técnicas de caracterização de polímeros, onde pode-se obter propriedades como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), grau de cristalinidade, temperatura de cristalização, tempo de indução oxidativa (OIT), contaminação e misturas de polímeros.

Este ensaio foi realizado baseado na norma ISO 11357-1 (2016), e na análise de DSC utilizou-se um equipamento da Netzsch DSC214, cadinho de alumínio hermeticamente fechado e atmosfera dinâmica de nitrogênio, onde aplicou-se um aquecimento de 0 °C até 200 °C com taxa de 20 °C/min em um corpo de prova para cada material. Esta etapa serve para retirar a história térmica da amostra, após isso realizou-se um resfriamento e um segundo aquecimento com as mesmas taxas e temperatura. Na Figura 3 é mostrado o equipamento utilizado na análise de DSC.

Figura 3. Equipamento utilizado para análise de DSC



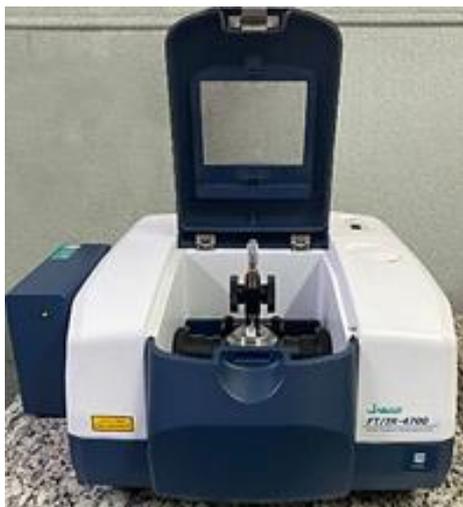
Fonte: próprio autor

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é um procedimento de caracterização e identificação de materiais, realizado pela identificação do grupo funcional, molécula, átomo ou grupo que possui uma frequência de vibração específica na região do infravermelho. Para identificação de toda a gama de vibrações, utiliza-se os espectrofotômetros com radiação infravermelho, obtendo assim uma análise qualitativa, e quando comparadas com espectros referência ou já conhecidos (desde que tenham sido realizados pela mesma técnica) é possível identificar e quantificar as substâncias presentes, conforme a norma ASTM E1252-98 (2021).

Tendo como norma de referência a ASTM E1252-98 (2013), utilizou-se o equipamento JASCO FTIR 4700, mostrado na figura 4, onde incorporou-se a amostra em pastilhas de KBr, e os espectros infravermelhos foram obtidos com 32 repetições e resolução igual a 4 cm^{-1} .

Figura 4. Equipamento utilizado para análise de FT-IR



Fonte: próprio autor

3.2.3 Densidade

A densidade de materiais é obtida através da razão entre a massa de uma amostra pelo seu volume, geralmente expressa em g/cm^3 ou kg/m^3 . A técnica mais utilizada para determinação de densidade para materiais poliméricos é o método por imersão. Nesse processo, mede-se a massa ainda ao ar e mergulha-se a amostra em líquido (geralmente para casos poliméricos são em água destilada ou álcool etílico) e realiza-se uma nova medição após a massa imersa. É importante salientar que toda a aparelhagem e o líquido de imersão devem estar a $23 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ e a medida de massa deve ser realizada no picnômetro vazio e com água destilada. Além disso, após a limpeza e secagem, a fim de encontrar a massa de água, deve-se calcular a densidade pela fórmula de densidade expressa pela Equação 1 abaixo, conforme a norma ISO 1183-1 (2019).

$$\rho_{iL} = \frac{m_{iL}}{m_w} \times \rho_w \quad (1)$$

Analisando a fórmula, tem-se que m_iL é a massa da amostra após imersão, m_w é a massa de água e ρ_w a densidade do líquido de imersão a 23 °C.

Este ensaio foi baseado no método A da norma ISO 1183-1 (2019), com o líquido de imersão sendo água deionizada, o teste ocorreu a temperatura de 23 °C em três corpos de prova para cada amostra, sendo avaliado em g/cm^3 . A figura 5 apresenta uma ilustração do Kit utilizado para análise de densidade.

Figura 5. Kit utilizado para análise de densidade



Fonte: próprio autor

3.2.4 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

O ensaio de temperatura de deflexão térmica consiste em aplicar sobre um corpo de prova uma flexão de três pontos na posição flatwise, com carga pré-estabelecida e adicionar também uma taxa de aquecimento uniforme. O HDT é a temperatura em que ocorre a deflexão padrão de acordo com a tensão aplicada no centro do corpo de prova, conforme a norma ISO 75-1 (2013).

A temperatura de deflexão térmica é aquela que define quando um polímero pode ser utilizado ainda como um material rígido, já que a partir disso ocorre um decréscimo das propriedades mecânicas.

Utilizou-se três corpos de prova, seguindo a norma de ensaio ISO 75-1 (2013). A carga utilizada foi de 1,82 MPa de acordo com o método A, com taxa de aquecimento de (120 ± 10) °C/h em meio de transferência de óleo de silicone, com os corpos de prova sendo posicionados na posição flatwise e um span de (64 ± 1) mm, de modo a

obter a temperatura de deflexão térmica das amostras. A figura 6 apresenta uma ilustração do equipamento utilizado no ensaio de HDT.

Figura 6. Equipamento utilizado para análise de HDT



Fonte: próprio autor

3.2.5 Índice de fluidez

O ensaio de índice de fluidez mede a quantidade em massa de material que é extrudado por uma matriz em uma determinada unidade de tempo. O dispositivo usado para realizar o processo é o plastômero, que aplica uma carga que pressiona as amostras a passarem por uma matriz com diâmetro conhecido, e um tempo de corte pré-estabelecido, como previsto na norma ISO 1133-1 (2011).

Existem dois tipos de procedimentos: taxa de fluxo de massa fundida (MFR), que tem como unidade g/10 min, e taxa de fluxo de volume fundido (MVR), medida em cm³/10 min. No procedimento de MFR, os segmentos temporizados extrudados são pesados a cada corte da amostra, enquanto o procedimento MVR é baseado no cálculo de taxa de extrusão em cm³ pela movimentação do pistão (conhecendo a densidade do material na temperatura do ensaio de índice de fluidez é possível realizar a conversão de MFR em MVR), em concordância com a norma ISO 1133-1 (2011).

Apesar de tratar-se de materiais fundidos, esta técnica não simula o comportamento de fluxo e o comportamento reológico dos materiais, uma vez que, para o estudo destas propriedades, necessita-se de uma tensão de cisalhamento tanto quanto encontra-se em extrusoras, injetoras ou reômetros (AFINKO POLÍMEROS, 2020).

Utilizou-se o equipamento plastômetro, a uma temperatura de aquecimento de 220 °C, carga de 10 kgf, aplicando intervalo de corte de 5 segundos, conforme método A da norma ISO 1133-1 (2011), para medição do índice de fluidez das amostras em três corpos de prova. A figura 7 apresenta uma ilustração do equipamento utilizado no ensaio de índice de fluidez.

Figura 7. Equipamento plastômetro utilizado no ensaio de índice de fluidez



Fonte: próprio autor

3.2.6 Teor de carga

O método de teor de carga baseia-se na perda de massa da amostra devido a queima em mufla, para realizar a oxidação da matéria orgânica (principalmente matéria polimérica), restando apenas as cargas, geralmente inorgânicas, como descrito na norma ISO 3451-1 (2019).

A amostra é queimada em um cadinho, onde atinge a temperatura de 565 °C, de modo a restar apenas resíduos inorgânicos e cinzas, geralmente fibras de vidro, carga mineral, corantes, reforços, entre outros, tornando-se importante no processamento fabril e para quantificar a quantidade de cargas adicionadas.

Utilizando o método A da norma ISO 3451-1(2019), foram ensaiados três corpos de prova para cada tipo de amostra, onde houve um aquecimento até 630 °C por um tempo total de 120 minutos, de maneira a obter valores em porcentagem do teor de carga ou materiais inorgânicos impregnado em cada amostra. A figura 8 apresenta uma ilustração da mufla utilizada para análise de teor de carga.

Figura 8. Equipamento mufla utilizada para análise de teor de carga



Fonte: próprio autor

3.2.7 Temperatura de amolecimento vicat

A temperatura de amolecimento vicat é a técnica em que se simula o modo operante de materiais poliméricos e as condições de uso da peça. Uma ponta de endentação exerce uma força perpendicular na amostra, e tem-se uma taxa de aquecimento controlada para medir a temperatura em que a ponta plana penetra 1 mm na superfície da amostra. A temperatura mais próxima a qual a penetração chega a 1 mm é a temperatura de amolecimento *vicat*, conforme descreve a norma ISO 306 (2013).

A partir do método B 50 da norma ISO 306 (2013), aplica-se uma carga de 50 N no sistema, que é aquecido a uma taxa de 50 °C/h em meio de óleo de silicone, usando-se uma repetibilidade de três corpos de prova afim de determinar a temperatura de amolecimento Vicat. A Figura 9 apresenta uma ilustração da mufla utilizada para para o ensaio de temperatura de amolecimento Vicat.

Figura 9. Equipamento utilizado para o ensaio de temperatura de amolecimento Vicat



Fonte: próprio autor

3.2.8 Impacto Charpy

O ensaio de impacto Charpy avalia o comportamento de fratura dos materiais sob certas condições que não são avaliadas no ensaio de tração, sendo também possível identificar a quantidade de energia que pode ser obtida a partir do impacto realizado pelo pêndulo.

A amostra é apoiada na posição horizontal, onde um pêndulo de carga e velocidade pré-definida impacta sobre a peça, e a posição em que ocorre este impacto define se o charpy será flatwise, impacto realizado na largura do corpo de prova, ou edgewise, impacto na espessura da amostra. Existem duas técnicas, com e sem entalhe, no caso de amostras com entalhe este impacto é realizado na face oposta ao entalhe, de acordo com a norma ISO 179-1 (2001).

O ensaio é um dos meios mais eficazes, seguros, confiáveis e de baixo custo para atestar a qualidade de diversos produtos e peças específicas industriais. Inclusive, a simplicidade e o baixo custo são as principais vantagens do impacto Charpy, que fornece resultados precisos, por meio de um procedimento simples e eficiente.

O ensaio de resistência ao impacto Charpy é o primeiro dos ensaios mecânicos, onde se pode analisar a perda das propriedades com base no tipo de material. Foram utilizados corpos de prova retangular com entalhe em V, método 1eA da norma ISO 179-1 (2010), com um pêndulo de impacto de 2 joules e sob velocidade de 2,9 m/s,

tendo como repetibilidade dez corpos de prova, com o teste feito a 23,3 °C. A Figura 10 apresenta uma ilustração do equipamento utilizado no ensaio de impacto Charpy.

Figura 10. Equipamento utilizado para ensaio de impacto Charpy



Fonte: próprio autor

3.2.9 Flexão

No método de flexão, uma amostra de ensaio de seção transversal retangular é apoiada sobre dois suportes e sofre uma taxa de aplicação de carga de flexão central, onde a amostra é defletida até ocorrer a ruptura ou até obter-se 5 % de deformação. Dependendo da ductilidade do material pode-se utilizar taxa de deformação de 1 %/min, 5%/min ou até mesmo 50%/min, como descrito na norma ISO 178 (2019).

Utiliza-se este ensaio para simular as aplicações estruturais, como informações sobre propriedades como resistência a flexão e módulo tangente de flexão para avaliar o desempenho de materiais poliméricos.

Segundo a norma ISO 178 (2019), com velocidade de 2 mm/min e uma razão de span/espessura com proporção de 16:01, analisa-se o ensaio de flexão na máquina de ensaio universal EMIC, com repetibilidade de 5 corpos de prova por amostra. A partir do ensaio de flexão pode-se comparar o comportamento mecânico de materiais com base em sua degradação devido a fatores de processos. A Figura 11 apresenta uma ilustração do equipamento utilizado no ensaio de flexão.

Figura 11. Equipamento utilizado para ensaio de flexão



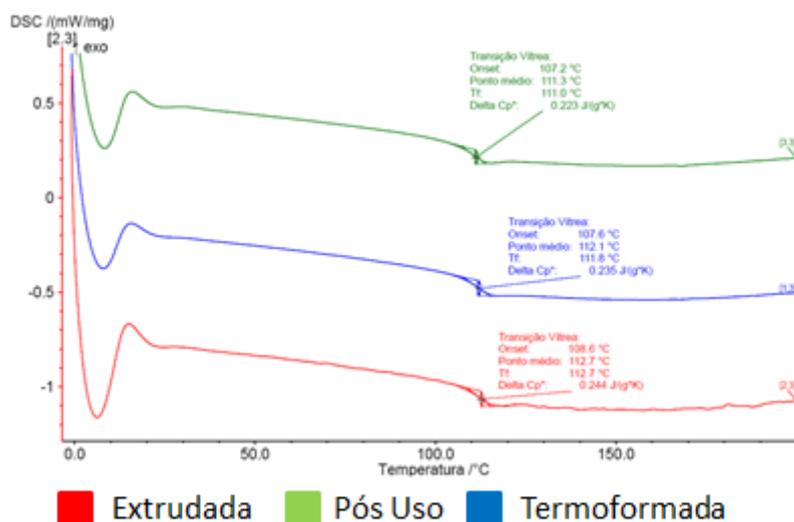
Fonte: próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este tópico tem como objetivo, apresentar resultados experimentais obtidos em três tipos de materiais, todos estes sendo de ABS, variando apenas suas composições. Dentre eles mostra-se uma placa de ABS extrudada, onde não houve nenhum processo de reciclagem ou de processamento posterior à extrusão, uma placa onde houve falha e uso das placas, ou seja, processo de envelhecimento natural, e uma placa que passou pelo processo de termoformagem. Com isso se tem a comparação de como o polímero ABS comporta-se conforme sua degradação por reciclagem e processamento em relação ao aumento de processamento e utilização deste material.

4.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Gráfico 1. Curvas DSC



Fonte: próprio autor

A partir da análise de DSC, têm-se os resultados da tabela 2 apresentada a seguir.

Tabela 2. Resultados da análise por DSC

Amostra	Temperatura de transição vítrea (T_g) em °C
Extrudada	108,6
Termoformagem	107,6
Pós Uso	107,2

Fonte: próprio autor

Nesta técnica é possível identificar materiais com base em suas propriedades intrínsecas, como a temperatura de transição vítrea. Aliadas a outras técnicas experimentais pode auxiliar na determinação do material utilizado.

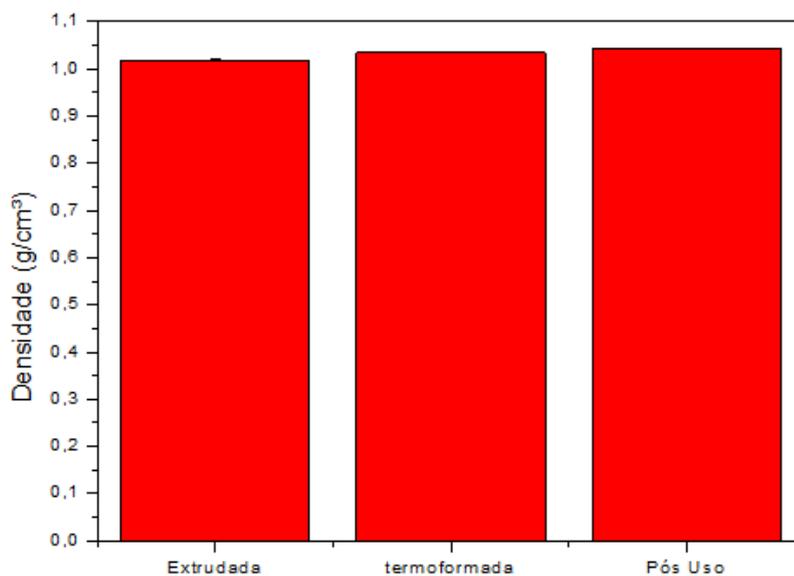
Da literatura temos que a temperatura de transição vítrea (T_g) da fase SAN do ABS é em torno de 109 °C (GEDEL PLÁSTICOS, 2021). A partir dos dados obtidos na Tabela 2, tem-se resultados muito próximos a literatura, o que faz com que se pode concluir que as três amostras possuem a mesma estrutura polimérica.

4.2 DENSIDADE

Tabela 3. Resultado do ensaio de densidade

<i>Amostra</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Desvio padrão</i>
Extrudada	1,019	0,001
Termoformagem	1,035	0,001
Pós Uso	1,043	0,001

Fonte: próprio autor

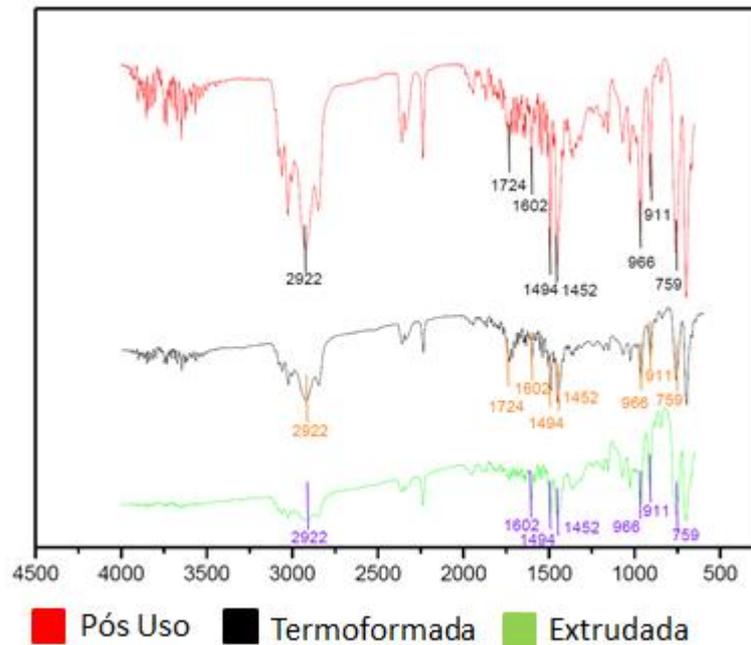
Gráfico 2. Gráfico comparativo de densidade

Fonte: próprio autor

Para realizar um complemento da técnica de DSC e seguir com a caracterização das três amostras, utiliza-se a densidade dos materiais, considerando que, a partir da literatura, tem-se que a densidade do ABS está em torno de $(1,05 \pm 0,02) \text{ g/cm}^3$ (GEDEL PLÁSTICOS, 2021). Observa-se pela tabela resumo dos resultados que a densidade está próxima do valor de literatura, concluindo que as três amostras são efetivamente o mesmo tipo de polímero, ABS.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Gráfico 3. Espectros de infravermelho



Fonte: próprio autor

Analisando os espectros no infravermelho obtidos para as três amostras, observam-se bandas em torno de 2922 cm^{-1} , que representam o estiramento das ligações CH; 1602 cm^{-1} e 1494 cm^{-1} onde se observa o estiramento do anel aromático; 1452 cm^{-1} representando as bandas de absorção CH₂; 966 cm^{-1} , caracterizando a banda C = CH; 759 cm^{-1} e anel aromático fora do plano de ligações = CH, todas características do material ABS, podendo-se então identificar uma matéria-prima (JUNG et al., 2018).

Porém, na técnica de FT-IR, nota-se bandas de absorção que demonstram a degradação do ABS, como no caso da banda 1724 cm^{-1} (SANCHEZ et al., 1999), presente mais intensamente nos espectros das amostras termoformadas e das amostras de resíduos pós-uso. Porém, é visível o aumento dos picos de bandas de absorção na faixa de 966 cm^{-1} , características das duplas ligações da fase butadieno e da banda 911 cm^{-1} , que representa a cisão de cadeias da fase elastomérica (JUNG et al., 2018).

A partir destas bandas, é possível relacionar, e comparar tipos de matéria-prima, todas compostas por ABS, e graus de degradação através de picos de absorção em números de onda, que serão avaliadas com base nos ensaios mecânicos mais à frente.

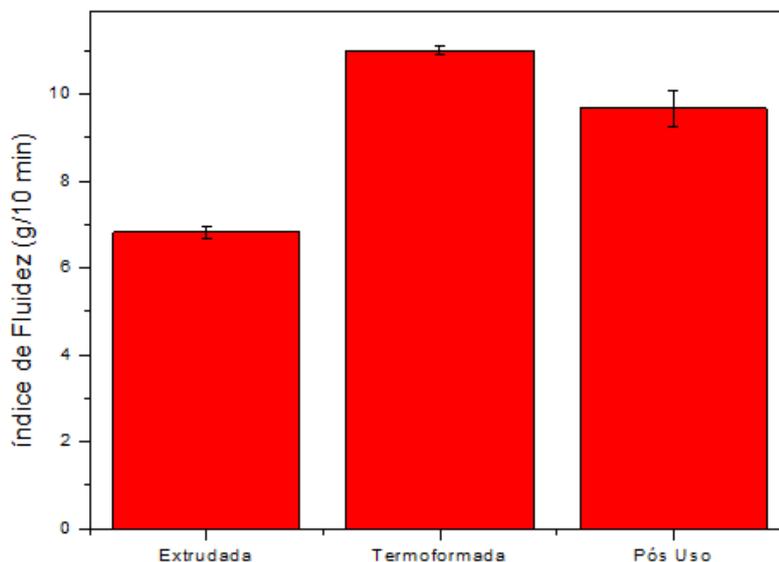
4.4 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Tabela 4. Resultados do ensaio de índice de fluidez

<i>Amostra</i>	<i>Resultado (g/10 min)</i>	<i>Desvio padrão</i>
Extrudada	6,81	0,15
Termoformagem	11,00	0,11
Pós Uso	9,66	0,40

Fonte: próprio autor

Gráfico 4. Gráfico comparativo de índice de fluidez



Fonte: próprio autor

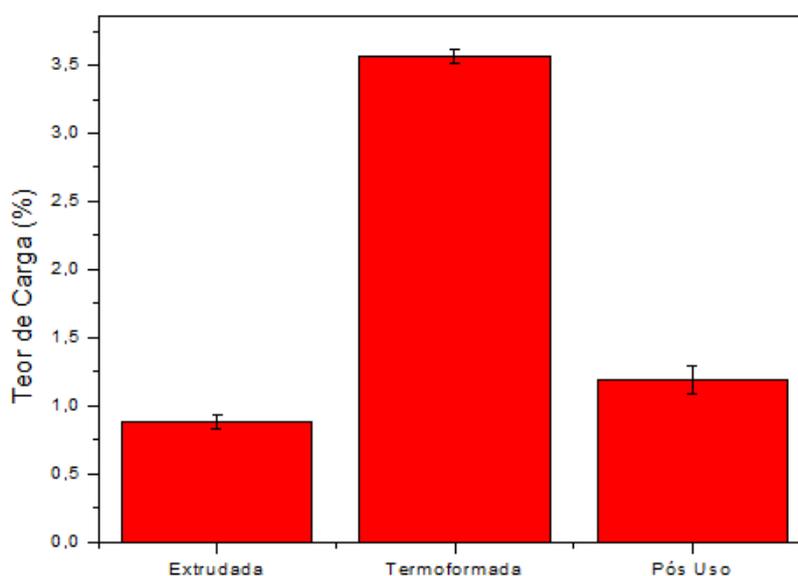
O índice de fluidez possui uma relação diretamente proporcional da amostra com a degradação, e, portanto, quanto maior é a degradação da amostra, maior é o índice de fluidez apresentado. A partir dos resultados estampados na Tabela 4, pode-se observar que a amostra padrão virgem possui um índice de fluidez menor que as recicladas e a termoformada, comprovando que estas aparentam estar degradadas.

4.5 TEOR DE CARGA

Tabela 5. Resultados de teor de carga

<i>Amostra</i>	<i>Teor de Carga (%)</i>	<i>Desvio padrão</i>
Extrudada	0,88	0,05
Termoformagem	3,57	0,05
Pós Uso	1,19	0,10

Fonte: próprio autor

Gráfico 5. Gráfico comparativo de teor de carga

Fonte: próprio autor

A aplicação desta técnica busca realizar a comparação das propriedades mecânicas que vem na sequência, visto que a quantidade de carga pode alterar tais propriedades, aumentando assim a resistência à flexão e impacto.

Os resultados estão na faixa de 0,9 % a 3,6 %, o que pode ser do masterbatch cinza utilizado na matéria-prima, visto que a quantidade de carga é baixa e próxima, e as perdas relacionadas às propriedades mecânicas estão diretamente ligadas à degradação da amostra e não a sua composição.

4.6 IMPACTO CHARPY

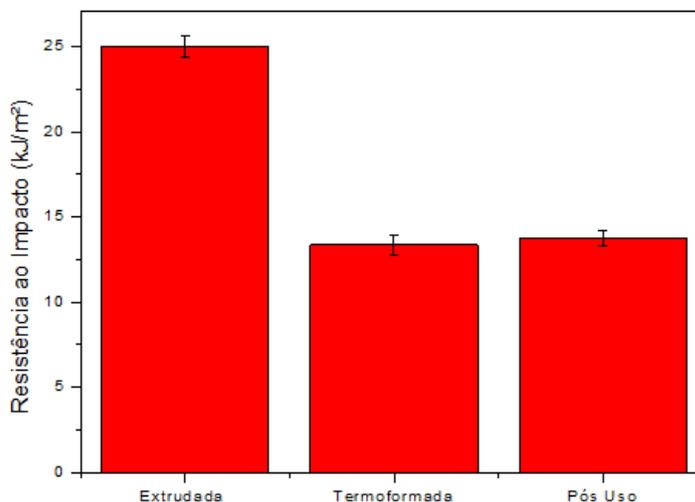
A partir dos valores de resistência ao impacto é possível determinar comparativamente se uma amostra de ABS está degradada. Materiais de ABS virgens possuem uma maior resistência ao impacto quando comparados a materiais reciclados ou reprocessados de maneira incorreta. Isso se deve ao fato de que o início da degradação deste polímero ser na região do butadieno, fase elastomérica, levando à perda de elasticidade e ocorrendo fratura antecipada.

Tabela 6. Dimensões e resultados do ensaio de resistência ao impacto

<i>Amostra</i>	<i>Resistência ao impacto (kJ/m²)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Tipo de fratura</i>
Extrudada	25,04	0,63	
Termoformagem	13,35	0,56	Completa
Pós Uso	13,78	0,44	

Fonte: próprio autor

Gráfico 6. Gráfico comparativo de teor de resistência ao impacto



Fonte: próprio autor

Na Tabela 6 acima, é notável a variação das propriedades apresentadas. O ABS que passou pelo processo de termoformagem apresentou uma perda de aproximadamente 47 % de resistência ao impacto, enquanto o material de resíduo pós-uso apresentou perda de aproximadamente 45 %.

Isso nos mostra, que a fase do butadieno da amostra já perdeu insaturações, diminuindo a elasticidade do material o que acarreta diretamente na diminuição de propriedade de impacto.

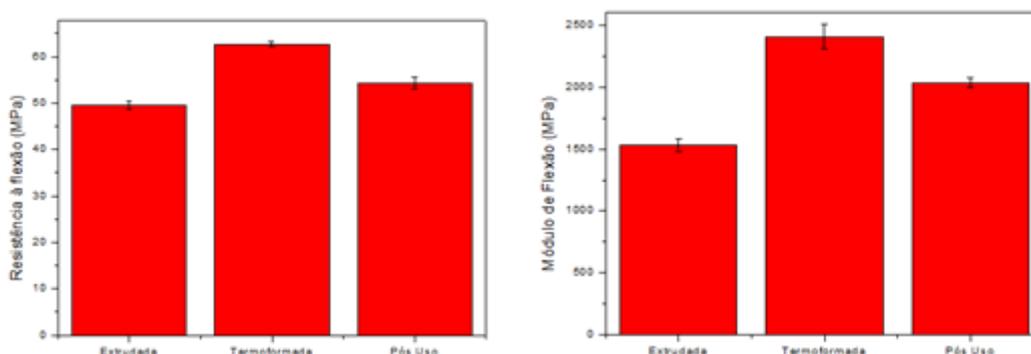
4.7 FLEXÃO

Tabela 7. Resultados do ensaio de flexão

<i>Amostra</i>	<i>Resistência à flexão (MPa)</i>	<i>Módulo de flexão (MPa)</i>
Extrudada	49,56	1532
Termoformagem	62,68	2410
Pós Uso	54,31	2038

Fonte: próprio autor

Gráfico 7. Gráfico comparativo de teor de resistência à flexão



Fonte: próprio autor

Como o polímero ABS tende, ao se degradar, perder as insaturações da fase elastomérica, conseqüentemente tendo uma menor resistência ao impacto já que ele se torna mais frágil, como visto no ensaio acima, quando comparado ao padrão de amostra apenas extrudada a resistência à flexão tende a aumentar quanto maior for a degradação do material. Isso se deve ao fato de as camadas superficiais apresentarem maiores rigidez devido a reticulação da fase elastomérica e rigidez do polímero como um todo, culminado com o fato da perda de ductilidade da fase do butadieno, o que acarreta em aumento da resistência à flexão e do módulo de flexão.

É possível observar este fenômeno, na tabela acima, onde a amostra extrudada apresenta uma menor resistência e módulo de flexão quando comparadas as outras amostras que apresentam maior grau de degradação, sendo a amostra termoformada a que possui maiores propriedades de flexão.

4.8 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA – HDT

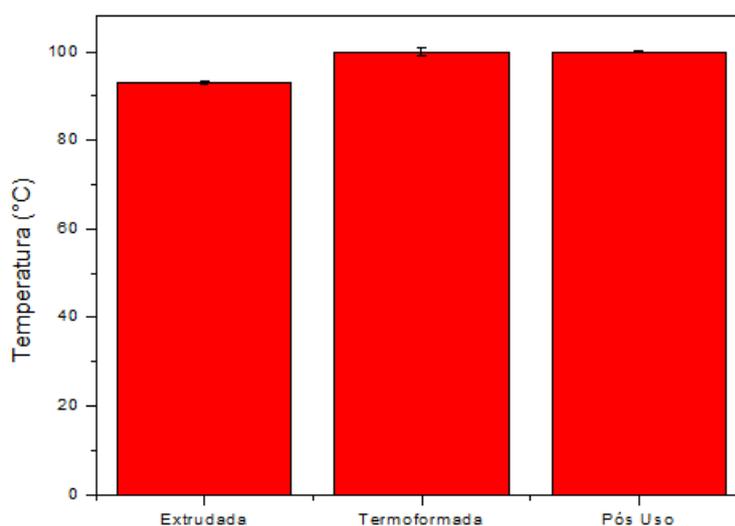
Utiliza-se o ensaio de HDT para quantificar a temperatura máxima de serviço de uma amostra, sendo esta, para o ABS, de aproximadamente 80 °C, sem perda de propriedades ou degradação.

Tabela 8. Resultados do ensaio de HDT

<i>Corpo de prova</i>	<i>Resultado (°C)</i>	<i>Desvio padrão</i>
Extrudada	93	0,25
Termoformagem	100	0,87
Pós Uso	100	0,06

Fonte: próprio autor

Gráfico 8. Gráfico comparativo de teor de temperatura de deflexão térmica



Fonte: próprio autor

Na literatura, encontra-se, a temperatura máxima de serviço obtida a partir do ensaio de HDT para o ABS em 80°C (GEDEL PLÁSTICOS, 2021). Nos resultados

apresentados na Tabela 8, mostra-se que a amostra extrudada está em torno de 93°C, enquanto a amostra termoformada e pós-uso estão em 100°C.

Podemos relacionar o aumento da temperatura máxima de serviço das amostras termoformadas e recicladas com o aumento da perda de fase elastomérica, por meio da perda de instauração do polibutadieno, que se liga à outra cadeia de butadieno, que ocasiona em uma maior resistência à flexão. Como a técnica está com o corpo de prova bi apoiado com uma carga sobre a região até o momento de fletir, com o aumento da degradação e perda de ductilidade da fase elastomérica, maior será a tendência de o corpo de prova não fletir, o que se resume na tabela 8.

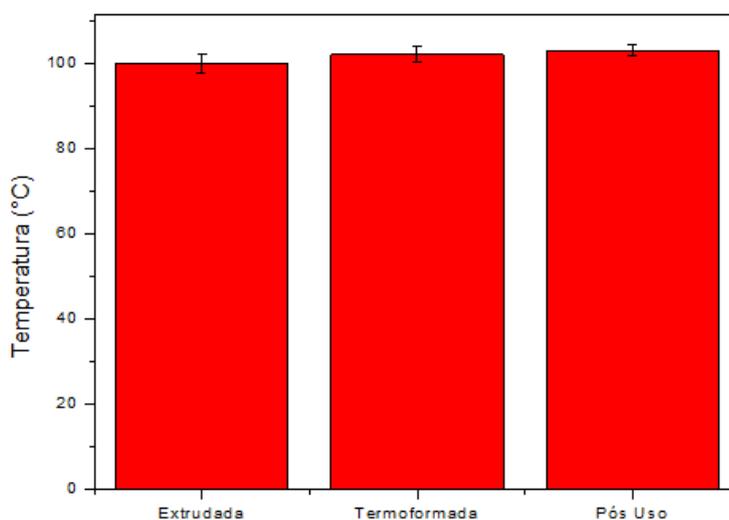
4.9 TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT

Tabela 9. Resultados do ensaio de temperatura de amolecimento Vicat

<i>Amostra</i>	<i>Resultado (°C)</i>	<i>Desvio padrão</i>
Extrudada	100	2,3
Termoformagem	102	1,8
Pós Uso	103	1,22

Fonte: próprio autor

Gráfico 9. Gráfico comparativo de teor de temperatura de amolecimento vicat



Fonte: próprio autor

A partir do raciocínio exposto acima, a técnica de Vicat tende a possuir uma maior temperatura ao se relacionar com o material que não está degradado, e possui ductilidade na fase do butadieno. Os resultados nos mostram uma leve diferença quanto a este ponto, porém ainda observa-se a amostra extrudada com a menor temperatura de amolecimento Vicat, porém, considerando-se o desvio padrão, esta variação não é significativa.

5 CONCLUSÃO

A análise dos resultados obtidos entre as três amostras mostra convergência na caracterização do material, indicando que todas são constituídas por material ABS, porém divergem em algumas propriedades.

A técnica de FT-IR detectou bandas de carbonila referentes à degradação do material em todas as amostras. Isso provavelmente ocorre devido à maior presença de material reciclado em sua constituição, porém as bandas de carbonila estão mais acentuadas nos materiais pós-uso e termoformados, o mesmo vale para as bandas de absorção das cisões de cadeias da fase elastomérica, por volta de 911 cm^{-1} .

A quantidade de carga presente nas amostras processadas por termoformagem e a amostra reciclada é levemente superior à da amostra virgem. Essa carga pode ser proveniente do *masterbatch* de cor cinza, em que se adiciona uma substância inorgânica para atingir essa tonalidade (correção da cor). A correção de cor em ABS é extremamente necessária, visto que uma das principais características de degradação deste polímero é o amarelecimento.

Com o aumento da quantidade de carga presente nas amostras, a tendência é de que o índice de fluidez diminua. Experimentalmente nota-se que a amostra termoformada apresenta um maior grau de índice de fluidez, com isso tem-se uma maior cisão de cadeias, o que acarreta em aumento das reticulações por ligações cruzadas levando a um maior índice de fluidez.

A partir de HDT e VICAT, conclui-se que estas amostras sofreram o processo de degradação superficial, não tendo tanta influência volumetricamente, já que estes dados não são significativos quando comparados com o seu desvio padrão. No entanto, nota-se influência na resistência e módulo de flexão e resistência ao impacto.

Os resultados obtidos nos ensaios de impacto Charpy e flexão apresentam as amostras processadas por termoformagem e pós-uso como mais rígidas e frágeis, com redução na propriedade de resistência ao impacto, aumento no módulo e resistência à flexão e maior temperatura de deflexão térmica em relação à chapa extrudada.

A amostra termoformada apresentou as melhores propriedades de flexão e uma baixa resistência ao impacto, indicando que a morfologia para o ABS não é tão favorável a este processamento, já que as variações de propriedades com relação a amostra pós uso são similares.

Sendo assim, os dois principais motivos para explicar a divergência das propriedades podem ser:

- 1) Falta de padronização e controle de qualidade da matéria-prima, principalmente em relação à reciclagem e reprocessamento de aparas, que pode provocar degradação do material com divergência nas propriedades.
- 2) Processo de termoformagem. Controle mais efetivo de temperaturas e tempo de moldagem divergentes entre cada lote de produto que podem causar a perda de aditivos estabilizantes e/ou antioxidantes.

Os dados dos experimentos permitem concluir que, ao menos em teoria, o emprego do ABS reciclado é possível no processo industrial em determinados contextos, observando-se a necessidade de um controle rigoroso de processo, onde os componentes feitos de ABS reprocessado não tenham sua estética ou usabilidade comprometida pela degradação sofrida pelo material após seu uso original ou mesmo pelo reprocessamento.

Esse trabalho abre oportunidade para discussão futura no próprio campo de ciência de materiais, para o estudo de outras técnicas de análise de degradação, estudos sobre avanços na correção da perda de propriedades por emprego de aditivos ou composição mista com matéria-prima virgem, e até mesmo estudos na área de produção e qualidade, visando compreender as barreiras para aceitação e emprego do ABS reciclado no processo industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. São Paulo: ABRELPE, 2021.

AFINKO POLÍMEROS. **O que é o ensaio de reometria capilar?** [online], 2020. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-o-ensaio-de-reometria-capilar/> Acesso em: 27 mar. 2022.

AGOSTINI, N. B. **Reciclagem primária de resíduos poliméricos provindos do processo FDM**. 2018. 62 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

ASTM. **E1252-98**. Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. West Conshohocken: ASTM, 2021.

CANAVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2a. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

GEDEL PLÁSTICOS. **Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)**. [online]: Gedel Plásticos, 2021. Disponível em: <https://gedelplasticos.com.br/artigos/acrilonitrila-butadieno-estireno-abs/> Acesso em: 27 mar. 2022.

GURNEE, E.F. **Polímeros Orgânicos**. São Paulo: Edgard. Blucher, 1971.

ISO. **ISO 1133-1**. Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics — Part 1: Standard method. Genebra: ISO, 2011.

ISO. **ISO 11357-1**. Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) General principles. Genebra: ISO, 2016.

ISO. **ISO 1183-1**. Plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. Genebra: ISO, 2019.

ISO. **ISO 178**. Plastics. Determination of flexural properties. Genebra: ISO, 2019.

ISO. **ISO 179-1**. Plastics — Determination of Charpy impact properties — Part 1: Non-instrumented impact test. Genebra: ISO, 2010.

ISO. **ISO 306**. Plastics. Thermoplastic materials. Determination of Vicat softening temperature (VST). Genebra: ISO, 2013.

ISO. **ISO 3451-1**. Plastics — Determination of ash — Part 1: General methods. Genebra: ISO, 2019.

ISO. **ISO 75-1**. Plastics. Determination of temperature of deflection under load General test method. Genebra: ISO, 2020.

JUNG, M. R. et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 704-716, 2018.

KINOSH, A. J.; YOUNG, R. J. **Fracture Behaviour of Polymers**. Londres: Applied Science Publishers, 1983.

KLEIN, F. R. **Estudo da degradação térmomecânica e fotooxidativa de poli(acrilonitrila-butadienoestireno) para fins de reciclagem primária**. 2009. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MANO, E. M. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

PACHECO, E. B.A.V. ; RONCHETTI, L. M. ; MASANET, E. An overview of plastic recycling in Rio de Janeiro. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 60, p. 140-146, 2012.

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.; FELISBERTI, M. I.; COSTA, C. A. R.; GALEMBECK, F. Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS para Fins de Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 166-172, 2003.

SANCHEZ, E. M. S.; FERREIRA, M. M. C.; FELISBERTI, M. I. Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS Automotivo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 116-122, 1999.

SPINACE, M. A. S.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p.65-72, 2005.

TIGANIS, B. E.; BURN, L. S.; DAVIS, P.; HILL, A. J. Thermal degradation of acrylonitrile-butadienestyrene (ABS) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 3, p. 425-434, 2002.

THAKUR, V. K. **Recycled Polymers: Chemistry and Processing**. [S.l.]: Smithers Rapra Technology, 2015.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005.

WILLIAMS, D. J. **Polymer science and engineering**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1971.