

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DO REPROCESSAMENTO DE
TERPOLÍMEROS ABS**

Marcelo Sanches Pagliarussi



**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli



**SÃO CARLOS - SP
1997**

REGISTRO DE
DE *Autor*
EM *20.08.98*
VALOR EST. *R\$2000*

Clas. *T 620.192*
Cutt. *P138er*
e.2
Fom'io: *107668*

Pagliariussi, Marcelo Sanches

Estudo do reprocessamento de terpolímeros ABS. São Carlos, UFSCar, 1997.
82 p.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

1- Terpolímeros ABS - Reprocessamento - Reestabilização

1- Título

DEDICATÓRIA

O principal aprendizado deste trabalho não está contido apenas nestas folhas de papel. É intangível, pois acabou se misturando às idéias e aos sentimentos. Mas é intensamente presente, ao permanecer integrado aos princípios e acompanhar-me na evolução como ser humano.

Ao meu orientador, Professor José Augusto Marcondes Agnelli.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de materiais pela UFSCar, 1994.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Mixcim Indústria e Comércio Ltda., pela valiosa ajuda na realização deste trabalho, fornecendo o material e a infraestrutura para o reprocessamento e a reestabilização do mesmo, possibilitando o uso do Reômetro de torque Haake de sua propriedade, e também pelo tempo dispendido nas discussões ao longo do trabalho.

À Cytec do Brasil, pelas amostras de antioxidantes gentilmente fornecidas.

Aos colegas de pós-graduação, Baltus, Carmen, Adriane, Fábio, Beto, Luciana, Alessandra, Gérson, Luís Carlos, Roxo, Nilson, Cássia e Sílvia.

Aos técnicos do laboratório de polímeros, Carlinhos e Rubens.

Ao José Luís, técnico responsável pela máquina de ensaios universal Instron.

RESUMO

Este trabalho estudou os efeitos do reprocessamento sobre o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). O ABS apresenta uma instabilidade intrínseca à degradação oxidativa, térmica ou fotoquimicamente iniciada. Deste modo, procurou-se adotar uma metodologia de reestabilização térmica do ABS, através da utilização de diferentes estabilizantes térmicos comerciais (sempre na forma de uma blenda de antioxidantes fenólicos e fosfitos na razão de 1:2 respectivamente), e estudar os efeitos da reestabilização no desempenho geral do material.

O trabalho foi dividido em duas etapas: pré-seleção de formulações e envelhecimento térmico acelerado. Na pré-seleção, foram realizados testes de processamento para avaliar a estabilidade ao processamento das quatro formulações empregadas em relação ao moído reprocessado sem reestabilização. Foram realizados testes de múltiplos passes com acompanhamento do índice de fluidez e testes de simulação de processamento no Reômetro de torque Haake. As quatro amostras com reestabilização (formulações 1-4) e o moído não reestabilizado apresentaram essencialmente as mesmas características de estabilidade, não havendo diferenças significativas entre as amostras. De todo modo, a formulação 2 foi escolhida para prosseguir, junto com o moído, ao teste de envelhecimento acelerado, devido à sua estabilidade de fluxo de acordo com as avaliações de índice de fluidez e estabilidade do torque no Reômetro de torque Haake.

Da formulação 2 e do moído foram injetados corpos de prova para os ensaios de tração e de impacto, e estes foram submetidos ao teste de envelhecimento térmico acelerado, em estufa com circulação de ar, a 100°C, durante 1000 horas. Após o término deste período, os corpos de prova não envelhecidos (t_0) e envelhecidos (t_1) foram caracterizados através do acompanhamento das

propriedades mecânicas, e as amostras desde o material reprocessado granulado (pellets) até os c.p. envelhecido (t_1) foram caracterizadas através de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Espectroscopia no infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

Foi observado que o terpolímero ABS apresenta boas condições de reprocessamento, apesar da baixa estabilidade termooxidativa. O material apresentou pequena variação de índice de fluidez, demonstrando que a degradação termooxidativa não causou alterações significativas de peso molecular. Por outro lado, a degradação se manifestou rapidamente na fase polibutadieno (PB) indicando que, a longo prazo, pode causar queda significativa da resistência ao impacto. Os comportamentos foram muito parecidos, tanto na amostra reestabilizada (formulação 2) como no moído sem reestabilização.

ABSTRACT

The scope of this work was to study the effects of reprocessing acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS). As ABS has a intrinsic low oxidative stability, a restabilization procedure was adopted, by using blends of phenolic and phosphite antioxidants, at a 1:2 ratio, and the effects of restabilization on the general performance of the material was studied.

The work was divided in two parts i.e., preselection of formulations and accelerated thermal aging. In the first step, processing tests was performed to assess processing stability achieved by four antioxidant systems related to non restabilized reprocessed material. Multiple extrusion investigation with melt flow index analysis and processing simulation in a Haake Torque rheometer were carried out to evaluate the best processing stability. Almost no differences between the restabilized and unrestabilized systems were found. One of the systems was selected to undergo accelerated thermal aging, due to its flow stability assessed by melt flow index and torque stability evaluations.

Tensile and Izod impact specimens were injection moulded from the selected and the non restabilized system. Accelerated thermal aging was carried out with these specimens, in air circulation oven, at 100°C, for 1000 hours. Mechanical properties (tensile strength and Izod impact resistance) were determined from aged (t_1) and non-aged (t_0) specimens. Samples from reprocessed material (pellets) to aged specimens (t_1) were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR).

The results have shown that ABS terpolymer has good reprocessing behavior, despite its low thermal oxidation stability. The material presented small variations in melt flow index, which indicates that thermal oxidative degradation has not resulted in changes in molecular weight. On the other hand, degradation effects

quickly appeared in the polybutadiene phase leading to significant loss in long term Izod impact resistance. The restabilized and non restabilized system have presented very similar behavior.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - Reciclagem.....	4
2.1.1 - Conceitos e terminologia associados à reciclagem.....	4
2.1.2 - Considerações econômicas sobre a reciclagem de termoplásticos de engenharia.....	7
2.1.3 - O papel fundamental da degradação na qualidade do produto.....	12
2.1.4 - Reestabilização.....	21
2.2 - Terpolímero Acrilonitrila-Butadieno-Estireno.....	24
2.2.1 - Apresentação.....	24
2.2.2 - Relação estrutura-propriedades.....	27
2.2.3 - Características de degradação.....	31
2.3 - Avaliação da Estabilidade.....	33
2.3.1 - Teste de processamentos múltiplos com acompanhamento do índice de fluidez.....	37
2.3.2 - Medidas de torque x temperatura no reômetro de torque.....	37
2.3.3 - Espectroscopia no infravermelho.....	38
2.3.4 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	40
2.3.5 - Propriedades mecânicas.....	41
2.4 - Envelhecimento térmico acelerado.....	43
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 - Materiais.....	44
3.2 - Métodos.....	45
3.2.1 - Fluxograma do trabalho experimental.....	45
3.2.2 - Reestabilização.....	45
3.2.3 - Pré-seleção da formulação.....	46

3.2.4 - Reprocessamento e teste de múltiplos passes.....	48
3.2.5 - Avaliação do índice de fluidez.....	49
3.2.6 - Testes no Reômetro de torque HAAKE.....	49
3.2.7 - Preparação dos corpos de prova.....	49
3.2.8 - Envelhecimento térmico acelerado.....	51
3.2.9 - Determinação das propriedades de resistência à tração.....	51
3.2.10 - Determinação das medidas de resistência ao impacto Izod	51
3.2.11 - Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) e tempo de máxima oxidação (OMT).....	52
3.2.12 - Determinação do Índice de carbonila e Índice de duplas ligações....	52
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
4.1 - Pré-seleção de Formulações.....	54
4.1.1 - Resultados de Índice de Fluidez (5/200).....	54
4.1.2 - Resultados do teste de estabilidade ao processamento no Reômetro de torque Haake.....	56
4.2 - A Formulação escolhida.....	62
4.3 - Injeção dos corpos de prova.....	62
4.3.1 - Análise visual dos corpos de prova.....	62
4.4 - Envelhecimento térmico acelerado dos corpos de prova.....	65
4.4.1 - Propriedades mecânicas.....	65
4.4.2 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR).....	68
4.4.3 - Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	71
5 - CONCLUSÕES.....	73
6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	75
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
APÊNDICE.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Exemplos de reações em cadeia e reações de única etapa que ocorrem na degradação de polímeros [7].....	15
Tabela 4.1: Resultados de Índice de fluidez M.F.I (5/200) para cada formulação.....	55
Tabela 4.2: Resultados obtidos no teste de resistência à tração nas amostras do moído e da formulação 2.....	66
Tabela 4.3: Resultados obtidos no teste de resistência ao impacto Izod, com entalhe, a 23°C.....	67
Tabela 4.4: Variação do Índice de carbonila ao longo das etapas de utilização das amostras.....	69
Tabela 4.5: Variação do Índice de duplas ligações ao longo das etapas de utilização das amostras.....	70
Tabela 4.6: Resultados de Tempo de indução oxidativa OIT ao longo das etapas de envelhecimento térmico.....	71
Tabela 4.7: Resultados de Tempo de máxima oxidação (OMT) ao longo das etapas de envelhecimento térmico.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Relações envolvendo custos de produção de termoplásticos virgens e reciclagem de termoplásticos.....	8
Figura 2.2: Representação esquemática do consumo de O ₂ em função do tempo de reação [7].....	16
Figura 2.3: Esquema geral da auto-oxidação de polímeros sintéticos [6-9].....	18
Figura 2.4: Estrutura química dos monômeros constituintes do ABS [15].....	25
Figura 2.5: Parâmetros moleculares e morfológicos que influenciam as propriedades técnicas dos sistemas poliméricos bifásicos constituídos de matrizes vítreas reforçadas com elastômeros [16].....	28
Figura 2.6: Variação do torque em função do tempo em um ensaio de Reometria de torque (200°C, 40 rpm) [12].....	38
Figura 2.7: Obtenção do Tempo de indução oxidativa em um termograma DSC [25].....	41
Figura 3.1: Fluxograma demonstrativo das etapas do trabalho experimental.....	47
Figura 4.1: Variação do Índice de fluidez (M.F.I. 5/200) em g/10min em relação ao número de passes na extrusora.....	56

- Figura 4.2 : Curva torque (N.m) x tempo (min.) obtida no ensaio com o Reômetro de torque Haake; Amostras: Moído e formulação 1.....58
- Figura 4.3: Curva torque (N.m) x tempo (min.) obtida no ensaio com o Reômetro de torque Haake; Amostra: Moído e formulação 2.....59
- Figura 4.4 : Curva torque (N.m) x tempo (min.) obtida no ensaio com o Reômetro de torque Haake; Amostra: Moído e formulação 3.....60
- Figura 4.5 : Curva torque (N.m) x tempo (min.) obtida no ensaio com o Reômetro de torque Haake; Amostra: Moído e formulação 4.....61
- Figura A-1: Curvas de oxidação obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC); Temperatura: 200°C; Amostra: Moído.....81
- Figura A-2: Curvas de oxidação obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC); Temperatura: 200°C; Amostra: Formulação 2.....82

1 - Introdução

No contexto atual de crescentes preocupações relacionadas ao meio ambiente, existe uma pressão por parte da sociedade, através dos diversos setores que a representam (comunidades, órgãos governamentais fiscalizadores e organizações não governamentais), para que as indústrias utilizem processos de produção que causem o mínimo de impacto ao meio ambiente.

As tendências mundiais de globalização, rápido desenvolvimento da tecnologia de informática e comunicações, estão resultando em cidadãos mais conscientes dos problemas e desafios que os cercam. Conseqüentemente, o surgimento de um consumidor muito mais exigente quanto aos produtos que consome e ao impacto causado por estes produtos e pelas empresas que o produzem é inevitável. Neste sentido, estão surgindo uma série de normas técnicas relativas à gestão ambiental, especialmente a série ISO 14 000, que apesar de não ser apresentada como exigência legal, acaba por balizar as relações de comércio, devido à sua ampla aceitação e implementação.

Deste modo, este trabalho pretende abordar a reciclagem de materiais poliméricos, devido à sua importância como materiais associados ao progresso do homem, e aos desafios relacionados à diminuição do impacto ambiental gerado pela sua utilização.

A reciclagem de termoplásticos teve o seu início provável (não documentado) dentro das indústrias. Rapidamente se observou que as peças e partes produzidas, porém não aproveitadas no processo, constituíam material de valor econômico. Deste modo, se instituiu a prática de trabalhar com um certo nível de adição deste materiais, recuperados e moídos, no processo original de transformação, juntamente ao polímero virgem. Este procedimento permitia

aproveitar o material de refugo gerado no processo continuamente, desde que os níveis de material moído misturado ao polímero virgem fossem pequenos.

Com o crescimento verificado pela indústria de plásticos (em 1976 o plástico se tornou o material mais utilizado nos EUA) e conseqüentemente o aumento do lixo plástico gerado, a reciclagem deste resíduo se tornou alvo de pesquisas visando desenvolvimento de processos que permitissem a utilização destes resíduos em novos produtos e novos mercados. Porém, as dificuldades de viabilizar economicamente um processo de reciclagem em conjunto com a baixa qualidade destes materiais e as severas restrições à aplicações de plásticos reciclados impediram o crescimento das aplicações em reciclagem.

Assim, os esforços concentraram-se na engenharia das etapas do processo de reciclagem (coleta, separação/limpeza, regranulação e transformação), e no desenvolvimento de produtos e mercados para a utilização destes materiais.

O mercado compreendido pelas peças técnicas, normalmente ocupado pelos termoplásticos de engenharia, não se mostrou muito receptivo à utilização de materiais reciclados, em grande parte devido ao estigma da baixa qualidade destes materiais. Contudo, não se pode ignorar que muitos destes plásticos ainda tem um valor elevado após o seu primeiro uso, de modo que a sua reutilização pode ser uma alternativa econômica e produtiva.

Verifica-se no entanto que a tecnologia para reutilização de termoplásticos de engenharia está longe de ser considerada plenamente desenvolvida, haja visto a dificuldade de se obter dados ou trabalhos relacionados.

O desenvolvimento de processos que permitam a utilização de termoplásticos de engenharia reciclados em produtos com o mesmo nível de valor e em

processos industriais similares aparece como um campo de pesquisas promissor.

Em virtude destas considerações, este trabalho teve como objetivos investigar os procedimentos necessários à reciclagem do terpolímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) e determinar as principais variáveis envolvidas no processo de reciclagem de modo à permitir a obtenção de produtos de alta qualidade.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Reciclagem

2.1.1 - Conceitos e terminologia associados à reciclagem

Os processos e tecnologias de reciclagem de plásticos estão divididos em quatro grupos [1] :

2.1.1.1 Reciclagem primária: processamento do rejeito plástico em um produto com características similares às do produto original. A reciclagem do resíduo plástico relativamente não contaminado que é normalmente efetuada nos setores de manufatura constitui um processo de reciclagem primária. Entretanto, materiais e seus produtos gerados a partir do processo original de manufatura, e comumente retornados a este processo original são excluídos das definições padronizadas de materiais reciclados. No entanto, existem outras visões que incluem estes materiais na definição acima.

2.1.1.2 Reciclagem secundária: processamento do rejeito plástico em novos materiais que têm características diferentes daquelas do produto plástico original. Alguns resíduos plásticos provenientes da manufatura ou pós-consumo atualmente se enquadram na classificação de reciclagem secundária, que permite maiores níveis de contaminação que a reciclagem primária.

2.1.1.3 Reciclagem terciária: envolve a produção dos componentes químicos básicos e combustíveis a partir do resíduo plástico, proveniente do fluxo de resíduos municipal ou obtido a partir de

coleta seletiva. A pirólise e a hidrólise são exemplos destes processos de reciclagem terciária.

2.1.1.4 Reciclagem quaternária: recuperação da energia contida no resíduo plástico através da queima.

Por definição [1] apenas a reciclagem primária de produtos pós-consumo ou de resíduos industriais comercializados, e as reciclagens secundária e terciária reduzem os atuais volumes de emissão de resíduos. A reciclagem quaternária se enquadra na definição de recuperação de recursos. A reciclagem primária dos resíduos provenientes de operações industriais é tão comumente praticada que é excluída das definições padronizadas de reciclagem.

Os materiais plásticos reciclados ou a serem reciclados por sua vez podem se encaixar nas definições [1]:

2.1.1.5 Reciclagem de plástico: Processo através do qual materiais que de outro modo iriam se tornar resíduo sólido, são coletados, separados ou processados, e colocados de volta ao uso.

2.1.1.6 Materiais pós-consumo: aqueles produtos gerados através de atividade comerciais ou por consumidores, que tenham servido aos seus propósitos de uso final, e que foram separados ou desviados do resíduo sólido para os propósitos de coleta, reciclagem e disposição.

2.1.1.7 Material recuperado: materiais e produtos que foram recuperados ou desviados do resíduo sólido, mas não incluindo aqueles

materiais e produtos gerados, e comumente reutilizados no processo original de manufatura.

- 2.1.1.8** Plástico reconstituído: material obtido a partir da ruptura da estrutura química, por ação térmica ou química, do resíduo plástico de modo a obter seus componentes básicos, seguida da conversão destes componentes a uma composição final através de ação química.
- 2.1.1.9** Plástico reciclado: aqueles plásticos compostos de materiais pós-consumo ou recuperados apenas, ou ambos, que podem ou não ter sido submetidos a etapas adicionais de processamento do tipo utilizado para obter produtos como plásticos moído reciclado, reprocessado ou reconstituídos.
- 2.1.1.10** Plásticos moídos reciclados: Produtos ou rejeitos, como galhos e canais de injeção, os quais foram moídos para venda ou para uso de outras partes.
- 2.1.1.11** (Plástico) Moído: produtos ou rejeitos, como galhos e canais de injeção, os quais foram recuperados através da moagem e granulação para uso na própria planta industrial.
- 2.1.1.12** (Plástico) Reprocessado: materiais plásticos moídos ou moídos reciclados os quais foram processados para reutilização por extrusão e granulados, ou por outro tratamento apropriado.
- 2.1.1.13** Reutilização: o uso de um produto mais de uma vez na sua forma original.

- 2.1.1.14** Plástico retrabalhado: um plástico da própria produção do processador/transformador que foi moído, retornado à forma de grânulos ou solvatado após ter sido previamente processado por extrusão, injeção, etc.
- 2.1.1.15** Redução da fonte: um sistema incluindo projeto, manufatura, aquisição e reutilização de materiais (incluindo produtos e embalagens), que reduz a emissão de resíduos.

Deste modo, com base nas definições 2.1.1.1 a 2.1.1.15 pode-se fazer uma análise deste próprio trabalho de reciclagem de ABS. Este trabalho visa desenvolver uma metodologia de reciclagem de plástico que resulte na redução da fonte de emissão de resíduos plásticos. O processo de reciclagem será primário. Porém, os produtos obtidos neste processo de reciclagem não se enquadram na definição de plásticos reciclados pois não são oriundos de materiais pós-consumo ou recuperados. Estes produtos devem ser classificados corretamente como plásticos reprocessados, pois sua finalidade será a reutilização.

2.1.2 - Considerações Econômicas Sobre a Reciclagem de Termoplásticos de Engenharia

Qualquer tentativa de viabilizar um processo de produção sem iniciar-se pelas análises econômica e técnica do processo parece fora de propósito. Assim, o desenvolvimento deste trabalho se fundamenta em algumas considerações de ordem econômica [2,3]:

- A comparação entre a energia gasta para reciclar e a energia consumida na produção da resina termoplástica virgem indica que, quanto menores

os custos de produção na etapa de fabricação do polímero, menores as vantagens de reciclar o material [2]

- Conforme mostra a Figura 2.1 [2], pedaços ou peças grandes de lixo plástico limpo e não contaminado, usados como plásticos, requerem as menores quantidades de energia para reciclagem. Ou seja, a reciclagem por meios mecânicos é viável. Porém com pedaços pequenos e contaminados, ou lixo plástico misturado, o balanço de energia é negativo, particularmente no caso de plásticos com custo de produção primária (polimerização) baixo. Por outro lado, com plásticos de maior valor, a reciclagem como plástico (mecânica) é sem dúvida vantajosa, levando em consideração investimento energético por unidade [2].

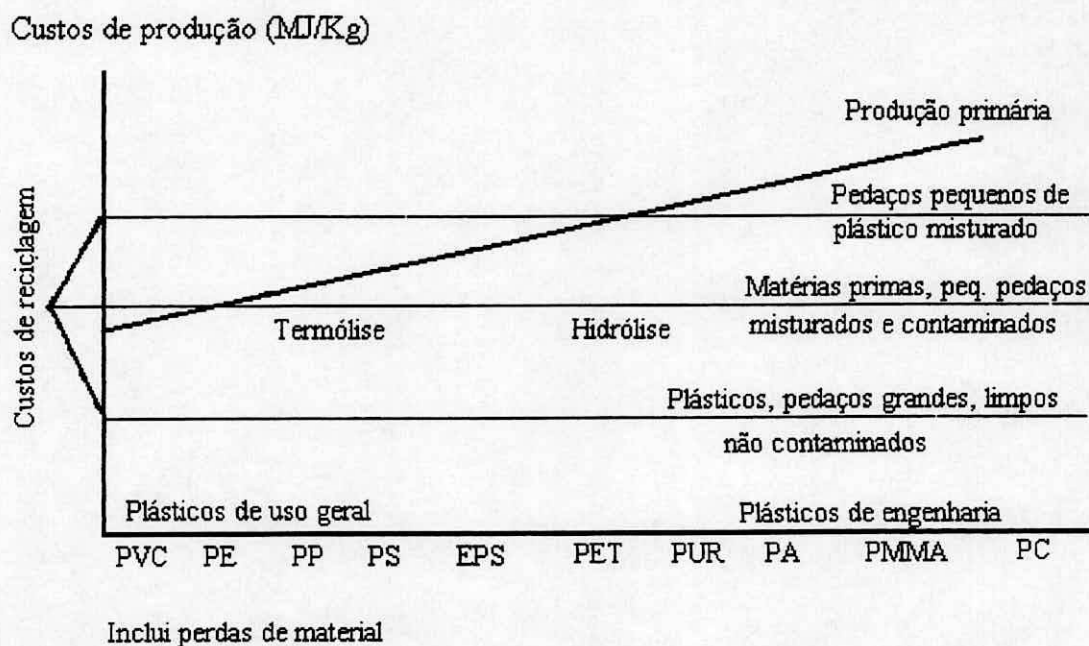


Figura 2.1: Relações envolvendo custos de produção de termoplásticos virgens e reciclagem de termoplásticos.

Legenda: PVC - Policloreto de vinila

PE - Polietileno

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

EPS - Poliestireno expandido

PET - Politereftalato de etileno

PUR - Poliuretano

PA - Poliamida

PMMA - Polimetacrilato de metila

PC - Policarbonato de bisfenol-A

Uma alternativa para a reciclagem do lixo plástico composto por pedaços pequenos de material plástico relativamente contaminado consiste na quebra da estrutura polimérica em seus constituintes básicos, através da ação térmica ou química (por exemplo pirólise, hidrólise e hidrogenação), para obtenção dos monômeros e a subsequente nova conversão destes em polímeros. Contudo a reciclagem química dos vários tipos de lixo plástico exige grandes investimentos pois se torna economicamente viável com volumes processados da ordem dos obtidos numa indústria petroquímica (milhares de ton/ano) [3]. Além do que os custos relativos a coleta, transporte, separação e limpeza estarão presentes também no processo de reciclagem química.

Estes fatores econômicos associados determinam em grande parte que o lixo plástico tenha a mais baixa taxa de recuperação entre os materiais do fluxo de lixo sólido (com exceção dos alimentos), em torno de 1% [4].

Assim, a reciclagem dos plásticos de uso geral, caracterizados pelo baixo custo de produção da resina virgem pode seguir por dois caminhos:

- Reciclagem através de processos mecânicos, visando obter materiais plásticos recuperados, reciclados, reciclados moídos, moídos ou reprocessados. Apesar do desenvolvimento de mercado para este produto, que pode ter características bem próximas às da resina virgem, ser relativamente fácil, há que se enfrentar a concorrência forte do baixo custo da resina virgem.
- Reciclagem através de processos químicos ou térmicos, visando obter materiais plásticos reconstituídos ou reciclados. Também o desenvolvimento de mercado para estes produtos não parece difícil, uma vez que estes poderão ser idênticos à resina virgem e não há restrições à sua utilização do ponto de vista da saúde e segurança. Contudo há a necessidade de investimentos elevados para garantir a produção de grandes volumes de material.

O primeiro processo parece ser mais adequado à reciclagem de grandes pedaços ou peças de plástico não contaminado, limpos e de fácil separação. Caso contrário os custos de coleta, separação, limpeza e processamento tornam o preço do produto inviável.

O segundo processo pode utilizar os resíduos plásticos de dimensões ou volume menores porém os materiais que apresentam maiores dificuldades de reciclagem são aqueles compostos por várias camadas bem finas de diferentes plásticos [3]. Há diversos processos desenvolvidos [5] para separar o resíduo plástico contaminado em seus componentes individuais, baseados em diferenças de densidade, dissolução seletiva e separação

eletrostática. Contudo a reciclagem dos materiais compostos de multicamadas praticamente não é realizada.

Uma terceira via é a reciclagem por meios mecânicos do lixo plástico misturado, mas as aplicações de um produto composto deste tipo de material estão restritas às baixas exigências de desempenho.

No caso da reciclagem de termoplásticos de engenharia outros fatores devem ser conduzidos à discussão, que tornam o resultado da análise diferente do caso dos plásticos de uso geral. Termoplásticos de engenharia são materiais que atuam em uma faixa de preço mais elevada, usualmente associada a baixos volumes de produção, principalmente devido ao seu excelente balanço de propriedades, que os permite disputar com sucesso aplicações de engenharia com outros materiais, como cerâmicas e metais. Eles são rígidos, tenazes, resistentes à abrasão e capazes de suportar amplas faixas de temperatura e condições hostis de serviço.

Existem diferenças marcantes no tempo de vida dos produtos compostos de plásticos de uso geral e dos produtos a partir de termoplásticos de engenharia. Produtos duráveis de termoplásticos de engenharia podem ter uma vida útil muitas vezes entre cinco e dez anos, enquanto que por exemplo as embalagens plásticas têm vida média inferior a um ano, e as vezes alguns dias, como no caso de embalagens de refrigerante [4]. A coleta de embalagens e peças plásticas pós-consumo é uma etapa problemática, enquanto que no caso de produtos acabados de termoplásticos de engenharia utilizados em automóveis e produtos da linha branca por exemplo, é bem mais simples. O problema no caso de termoplásticos de engenharia é a distribuição destes materiais em fluxos contínuos de maneira economicamente viável. Outra diferença muito importante entre termoplásticos de engenharia e plásticos de uso geral é o

valor de cada um. Termoplásticos como poliacetais, nylons e policarbonatos custam de três a quatro vezes o valor de poliolefinas e poliestireno, e o valor que eles adicionam ao produto justifica seu elevado preço por quilo. Termoplásticos de engenharia apresentam custos de produção elevados e que deste modo podem justificar a sua reciclagem por meios mecânicos (reciclagem como plástico) . A diminuição dos custos de coleta, transporte, seleção e limpeza pode ser obtida através da utilização do lixo industrial proveniente das plantas industriais (processadores), tornando a viabilidade econômica uma meta possível de ser atingida.

2.1.3 - O Papel Fundamental da Degradação na Qualidade do Produto

Ao se analisar a qualidade de um material polimérico, geralmente quer se saber se o mesmo pode ser processado na forma de um produto desejado em condições adequadas, e se este produto atenderá as exigências de desempenho requeridas à aplicação planejada. Também é muito importante prever a vida útil do produto, uma vez que este pode constituir um material estrutural ou uma peça que não pode ser substituída e a sua falha pode danificar o conjunto todo.

Para obter-se uma processabilidade adequada, o polímero deve apresentar propriedades reológicas consistentes com o tipo de processamento a ser empregado na obtenção do produto.

A conformidade com as exigências de desempenho dependerá em grande parte das etapas de processamento submetidas, uma vez que as propriedades dos polímeros são fortemente dependentes do nível de orientação e tensões internas congeladas existentes na peça.

A estimativa da vida útil de um produto deve se fundamentar em um dimensionamento adequado deste e do ambiente de serviço onde o produto atuará.

Estes três fatores estão interligados na determinação de um produto ou material polimérico de alta qualidade. Além disso, todos eles são diretamente afetados pela degradação do polímero.

A degradação é qualquer reação química destrutiva dos polímeros e pode ser causada por agentes físicos e/ou químicos. A degradação causa mudanças irreversíveis nas propriedades dos materiais poliméricos, se evidenciando pela deterioração progressiva destas propriedades, incluindo o aspecto visual [6]. Os principais processos degradativos são:

- Degradação térmica
- Degradação mecânica
- Degradação por radiação ionizante
- Degradação química (inclusive oxidação)
- Termooxidação
- Degradação termomecânica
- Biodegradação
- Degradação mecanoquímica
- Fotodegradação
- Fotobiodegradação
- Fotooxidação

Cada processo degradativo envolve um ou mais agentes de degradação simultaneamente. Por exemplo, a termooxidação consiste na degradação química (oxidação) catalisada pela temperatura e é um processo de grande importância durante o processamento do polímero (em conjunto com a

degradação termomecânica) e na utilização do produto em temperaturas de serviço elevadas.

Os processos degradativos são avaliados em geral pelas características da cinética das reações envolvidas. Deste modo as reações de degradação são classificadas em reações de uma única etapa e em reações em cadeia. Nas reações de única etapa a taxa de degradação é diretamente proporcional à taxa de iniciação. Exemplos típicos destas reações são fornecidos na Tabela 2.1 [7]. São reações fotoquímicas onde ocorre uma ruptura na cadeia principal por fóton absorvido, como no caso dos polímeros de cetona (polímeros que contém carbonilas).

As reações em cadeia da Tabela 2.1 [7] têm a característica de autopropagação, uma vez iniciadas. As reações de iniciação liberam produtos que são capazes de reagir espontaneamente com moléculas poliméricas intactas. Sob iniciação contínua a taxa de reação é acelerada e a conversão aumenta exponencialmente com o tempo de reação. Isto é indicado na Figura 2.2 [7] onde o oxigênio consumido durante uma reação fotoquímica é medido em função do tempo de reação. A importância das reações em cadeia advém do fato que o comprimento cinético da cadeia, isto é, o número de etapas de propagação iniciadas por uma simples reação de iniciação é frequentemente bastante elevado. Isto implica na multiplicação da deterioração do polímero.

Apesar da cinética da reação indicar que as reações em cadeia são bem mais danosas ao polímero, não se deve desprezar a importância dos processos degradativos de única etapa. Muitas vezes baixas conversões são suficientes para afetar negativamente o polímero, principalmente se ocorrerem cisões de cadeia principal ou reticulações em polímeros

lineares, uma vez que estes tem suas propriedades fortemente dependentes do peso molecular médio .

Tabela 2.1: Exemplos de reações em cadeia e reações de única etapa que ocorrem na degradação de polímeros [7]

Tipo de reação	Processo	Modo de iniciação
Reação de única etapa	Reações de Norrish-I	Fotoquímico
	Solvólise de ligações éster	Químico
Reações em cadeia	Auto-oxidação	Térmico Fotoquímico Mecânico Químico...
	Depolimerização de poliolefinas	Puramente térmico à elevadas temperaturas, ou mecânico, fotoquímico...
	Eliminação de HCl do PVC	Térmico

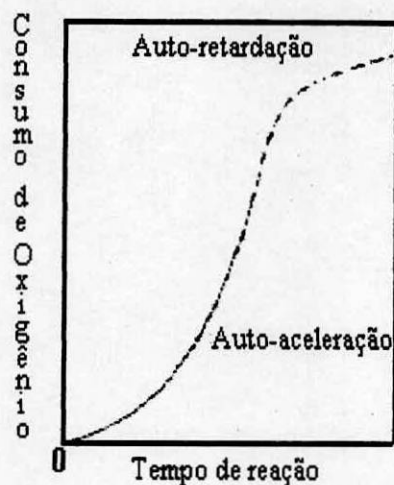


Figura 2.2: Representação esquemática do consumo de O_2 em função do tempo de reação [7]

O processo degradativo a ser acompanhado neste trabalho é o processo termooxidativo.

2.1.3.1 - Termooxidação

O processo de termooxidação consiste da oxidação do polímero catalisada pela temperatura. Praticamente todos os polímeros orgânicos são capazes de reagir com o oxigênio e esta reação se processa de maneira automática toda vez que um polímero é exposto ao ar atmosférico [8]. Deste modo, a reação química dos materiais poliméricos com o oxigênio é chamada auto-oxidação. Em geral a presença de pequenas quantidades de impurezas é essencial. As reações de auto-oxidação se processam via radicais livres e são caracterizadas por dois fatores, a autocatálise e a inibição por aditivos. Estas características são típicas de reações envolvendo radicais livres, as quais por sua vez são quase invariavelmente reações em cadeia. Desde que os radicais livres são gerados em muitas reações de iniciação e podem reagir muito

rapidamente com o oxigênio molecular, a auto-oxidação é um fenômeno bastante comum aos polímeros. Uma visão esquematizada do processo auto-oxidativo é mostrada na Figura 2.3 [6-9] e consiste, basicamente, de reações de iniciação gerando radicais livres, reações de ramificação e propagação em cadeia, liberando produtos de oxidação e reações de terminação eliminando os radicais livres do sistema [6-9].

Apesar da natureza das reações de iniciação (1) a (3) ser desconhecida, a maioria dos polímeros comerciais contém resíduos catalíticos e grupos funcionais, como hidroperóxidos, advindos da manufatura e primeiro processamento, os quais sensibilizam o polímero à termooxidação.

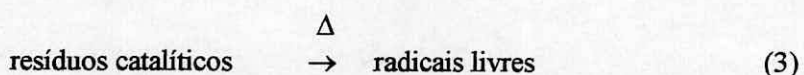
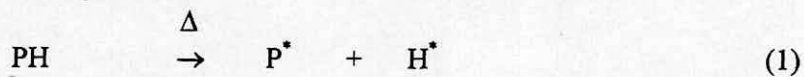
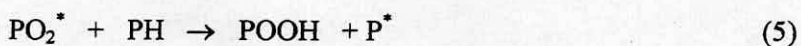
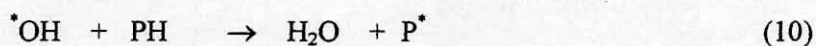
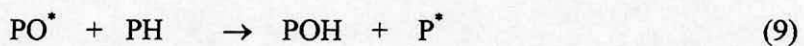
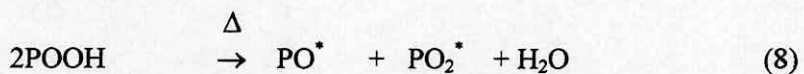
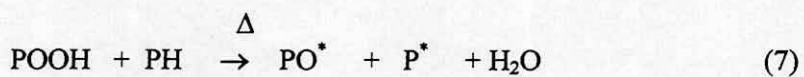
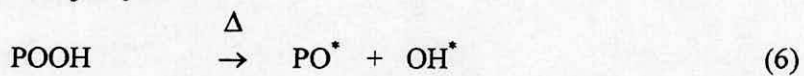
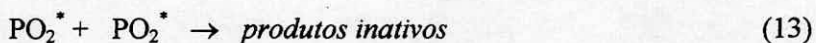
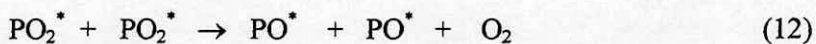
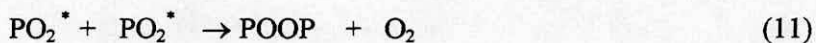
Iniciação**Propagação****Ramificação****Terminação**

Figura 2.3: Esquema geral da auto-oxidação de polímeros sintéticos [6-9]

As reações de propagação (4) e (5) e iniciação (1) a (3) são catalisadas por ação da temperatura, resíduos metálicos e outros contaminantes, e pelo cisalhamento imposto durante o processamento. Na ausência destes agentes (auto-oxidação) a cinética de reação é muito lenta [6]. As reações de propagação (4) e (5) são conhecidas com maiores detalhes. A reação (4) envolve a fixação de uma molécula de oxigênio em um átomo de carbono, transformando os radicais alquil P^* rapidamente em radicais peróxi PO_2^* . Assim, a reação (5) é a que irá determinar a taxa de oxidação do polímero. A taxa da reação (5) é uma função tanto da energia da ligação C-H rompida como da estabilidade do radical alquil P^* formado. Isto permite entender porque os átomos de H ligados ao carbono secundário no polietileno de alta densidade são mais estáveis que os átomos de H ligados ao carbono terciário no polipropileno. Estes fatores e a temperatura determinam em grande parte o comprimento cinético da reação (número de ciclos de oxidação, reações (4) e (5) antes da terminação) que pode chegar a valores acima de 100.

Os diversos comportamentos exibidos pelos polímeros durante a termooxidação são decorrentes das diferentes ligações químicas, grupos químicos e tipos de cadeia presentes, além das impurezas. A presença de traços de metais provenientes de impurezas, resíduos de catalisador ou dos equipamentos utilizados para o processamento pode acelerar a oxidação, através da decomposição dos peróxidos presentes, formando radicais livres na etapa de propagação da reação de oxidação.

Os efeitos decorrentes da termooxidação dos polímeros podem ser a cisão da cadeia principal, ramificação ou formação de ligações cruzadas [6-9]. Todos estes fenômenos são danosos à estrutura dos polímeros e resultam na perda das suas características desejadas, já que as propriedades dos polímeros são em grande parte dependentes de seu peso

molecular médio. Para evitar ou ao menos retardar a ocorrência da degradação termooxidativa, praticamente todos os polímeros comerciais são utilizados com a incorporação de aditivos estabilizantes adequados. Os antioxidantes são aditivos responsáveis por fornecerem uma estabilização térmica adequada ao polímero, durante as etapas de processamento, que geralmente envolvem altas temperaturas, e na sua utilização nas condições de serviço.

Entre estes aditivos, os principais são os antioxidantes primários ou terminadores de cadeia, os quais interferem nas etapas de propagação em cadeia (reação (5) na Figura 2.2). Frequentemente estes antioxidantes são utilizados em conjunto com os antioxidantes secundários ou decompositores de hidroperóxidos, também chamados de antioxidantes preventivos pois atuam de modo a destruir os hidroperóxidos responsáveis pela iniciação e ramificação. Estes aditivos são utilizados conjuntamente por apresentarem um interessante efeito de sinergismo ou seja, o efeito da sua utilização é maior que a soma dos efeitos separados. Exemplos de misturas sinérgicas entre antioxidantes são encontrados no uso de dilauril tiodipropionato (DLTDP) ou diestearil tiodipropionato (DSTDP) com fenóis estericamente impedidos para a estabilização térmica a longo prazo de alguns polímeros. Outro exemplo tecnicamente importante é a combinação de fenóis estericamente impedidos com fosfitos para a estabilização térmica durante o processamento e a longo prazo de poliolefinas e outros polímeros.

2.1.4 - Reestabilização

As já mencionadas características gerais de degradação dos materiais poliméricos revelam-se fundamentais quando da utilização destes, uma vez que praticamente todos os polímeros sofrerão alguma degradação nas várias etapas de seu uso, como durante o processamento (o qual envolve altas temperaturas, forças cisalhantes e contato com superfícies metálicas), e ao longo do seu primeiro ciclo de vida útil (exposição à radiação solar, umidade, poluentes atmosféricos ou ambientes agressivos). Assim, é de grande importância o estudo do comportamento dos plásticos reciclados quanto às suas características de degradação e o acompanhamento da relação estrutura-propriedades em virtude da ocorrência de degradação, para permitir a viabilidade de um processo de obtenção de plásticos reprocessados de alta qualidade visando a sua reutilização.

Alguns estudos realizados [10-13] indicaram que, no reprocessamento de materiais termoplásticos, estes apresentaram comportamentos degradativos usuais porém acelerados, em comparação com os mesmos termoplásticos virgens.

Em geral, os plásticos reciclados ou reprocessados contém elementos estruturais produzidos pela degradação termomecânica e termooxidativa. A presença destes modifica as propriedades dos plásticos reciclados/reprocessados, incluindo a própria estabilidade degradativa e a miscibilidade com outros polímeros [10]. Como resultado observa-se que a degradação de polímeros contendo elementos produzidos pelas reações de degradação é acelerada em comparação com os mesmos materiais virgens [10-13]. Polímeros direcionados a aplicações de reciclagem/reutilização não podem ser degradados em grande extensão de modo a ocorrer queda

nas suas propriedades e, por outro lado, eles contém uma elevada concentração de grupos cromóforos oxigenados sensitizados, que os tornam mais sensíveis à degradação [10]. Além disso, nos polímeros submetidos a um primeiro ciclo de utilização a diminuição de sua estabilidade também é causada pelo consumo dos aditivos protetores. Estudos realizados com polipropileno [10,11] mostraram que após a primeira extrusão à 260°C foi consumido de 10-20% da quantidade original de antioxidante fosfito empregado (0,05-0,1%). A diminuição da quantidade de antioxidante fenólico utilizado conjuntamente foi menor que 20%, na presença de fosfito, mesmo após o quinto passe (no teste de múltiplos passes).

A estabilização de termoplásticos com antioxidantes fenólico e fosfito se baseia no sinergismo entre estes compostos. A presença de fosfito retarda a conversão das formas ativas de antioxidante fenólico, o qual será responsável pela estabilização termooxidativa a longo prazo. Contudo, se a quantidade de antioxidante fosfito se reduzir muito, a proteção deste ao antioxidante fenólico não é efetiva e este será rapidamente consumido [10]. Decorrente disto, a utilização de termoplásticos que sofrem processos degradativos através de cisão de cadeia principal em aplicações de reciclagem/reprocessamento pode resultar na diminuição de seu peso molecular médio devido à cisão termooxidativa da cadeia principal, refletindo-se no aumento significativo de seu índice de fluidez. No entanto, a adoção de um procedimento de reestabilização pode permitir o seu reprocessamento sem que ocorra um aumento significativo da degradação do material durante o reprocessamento, e assegurando que a degradação irá ocorrer a uma taxa bem mais lenta do que o mesmo material reprocessado sem reestabilização [11-13].

De fato, os estudos realizados [11-13] indicaram que é possível restringir a degradação termooxidativa do polipropileno durante o reprocessamento através da reestabilização, garantindo uma estabilidade de processamento adequada. Em geral os aditivos utilizados na reestabilização são os mesmos utilizados na primeira estabilização, porém as quantidades requeridas podem ser maiores. A reestabilização não é capaz de regenerar o polímero que já tenha sido degradado [11-12]. Portanto, não é possível atingir o índice de fluidez original. Porém, os resultados obtidos claramente mostraram que a adição de 500 ppm de antioxidante tris(2,4-di-terbutilfenil)fosfíto protegeu o polipropileno durante as etapas posteriores de reprocessamento, assegurando uma taxa bem mais lenta de degradação termooxidativa [11-13]. Os trabalhos [11-13] foram conclusivos em afirmar que a reestabilização permite a utilização de poliolefinas por várias vezes em aplicações de produtos de alta qualidade, desde que haja uma quantidade suficiente de estabilizantes de processamento presentes no polímero.

A determinação das quantidades de aditivos a ser utilizada na reestabilização deve ser realizada a partir de uma série de fatores. Os dados analíticos das propriedades dos materiais a serem reprocessados devem formar a base para a sua melhora [13]. É importante conhecer as mudanças irreversíveis que ocorreram ao polímero e as possibilidades de limitar a sua continuidade através da reestabilização. Os dados das propriedades físicas em grande parte determinarão a utilização de plásticos reprocessados e o critério de falha escolhido é muito importante [11]. A utilização de testes de envelhecimento acelerado, normalmente utilizados para assessorar a estabilidade a longo prazo de polímeros virgens [6,8,9,11-14] também se aplica a plásticos reprocessados [11-13] e, em conjunto com os testes de estabilidade durante o processamento,

forneem uma boa medida da estabilidade residual dos polímeros já utilizados, com e sem a reestabilização. Finalmente, a determinação das quantidades residuais de aditivos, em conjunto com todos os fatores mencionados, constitui uma excelente base para determinar a quantidade de aditivos necessários à reestabilização [10-11].

Tendo em mente todas estas considerações sobre a reestabilização dos polímeros direcionados à aplicações de reciclagem/reprocessamento e com base nos estudos mencionados, este trabalho procurou desenvolver um procedimento com metodologia semelhante às estudadas [10-13], visando desenvolver um processo que permita a reutilização do terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) oriundo a partir de peças moldadas por injeção, através do emprego da reestabilização.

2.2 - Terpolímero Acrilnitrila-Butadieno-Estireno

2.2.1 - Apresentação

Os terpolímeros de acrilnitrila-butadieno-estireno (ABS) foram inicialmente desenvolvidos no começo da década de 50, como copolímeros modificados a base de poliestireno com excelentes propriedades de resistência ao impacto e tenacidade, persistindo até hoje a sua apresentação dentro desta categoria. Sua estrutura química consiste de distribuições especiais dos monômeros acrilnitrila, butadieno e estireno, mostrados na Figura 2.4 [15]:

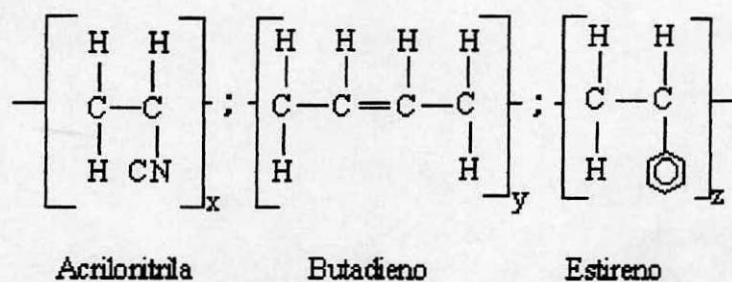


Figura 2.4: Estrutura química dos monômeros constituintes do ABS [15]

O ABS do tipo blenda (ABS de mistura física) constitui-se de uma blenda de copolímeros estireno-acrilonitrila (SAN) e borracha nitrílica (NBR). O ABS de mistura química constitui-se de um terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, e esta diferença advém do processo de fabricação empregado para obtenção do polímero.

O ABS do tipo blenda é obtido através da mistura mecânica intensa dos copolímeros SAN e NBR com um aditivo capaz de introduzir um certo grau de ligações cruzadas na borracha. Uma composição típica para esta blenda de ABS pode ser [15] :

- 70 partes de copolímero SAN (70:30 S/A) em massa
- 30 partes de borracha NBR (copolímero de butadieno-acrilonitrila), 65:35 B/A em massa

Os terpolímeros de ABS (copolímeros de polibutadieno PB graftizados com copolímero SAN) são obtidos através de dois processos: polimerização em massa ou polimerização em emulsão. O último tem sido

usado preferencialmente (>90%) [8] e consiste na produção dos dois componentes separadamente, a fase elastomérica e a fase rígida. A fase elastomérica é produzida sempre por um processo em emulsão, no qual o estireno e a acrilonitrila são graftizados no látex de PB. Devido ao copolímero graftizado conter de 40-60% de PB, os antioxidantes são adicionados antes das fases de coagulação, isolamento e secagem. A fase rígida (copolímero SAN) é produzida principalmente através de polimerização em massa. A subsequente compostagem dos componentes (elastômero e fase rígida) em uma extrusora adequada permite a preparação de um ABS com as propriedades sendo controladas através de variações (dentro de uma faixa permitida) da relação entre a fase elastomérica e a fase rígida. Assim, o polímero resultante é uma mistura de PB, PB graftizado com estireno e acrilonitrila e copolímero SAN [8].

A presença do elastômero graftizado com estireno e acrilonitrila é fundamental para assegurar uma boa adesão superficial entre a fase elastomérica PB e a matriz SAN [15]. Este processo de produção do terpolímero ABS em emulsão é o mais utilizado por produzir partículas de fase elastomérica com tamanho bem menor e mais fácil de controlar que no processo contínuo em massa. Neste processo, o PB é dissolvido nos monômeros estireno e acrilonitrila. A graftização na fase elastomérica e a copolimerização do SAN são realizadas simultaneamente. A distribuição da fase elastomérica na matriz SAN é diferente da obtida no processo por emulsão.

2.2.2 - Relação Estrutura-Propriedades

Os polímeros de ABS são materiais termoplásticos amorfos bifásicos, com o copolímero SAN sendo a fase rígida e o polibutadieno (ou o copolímero NBR) a fase elastomérica dispersa. Contudo, esta fase elastomérica apresenta também uma natureza bifásica, com as suas partículas contendo inclusões relativamente grandes da matriz, principalmente nos terpolímeros de ABS obtidos via polimerização em massa. A maioria dos terpolímeros de ABS porém, são obtidos no processo em emulsão, devido ao tamanho ótimo das partículas de borracha ser bem menor e mais fácil de ser ajustado.

Em sistemas poliméricos bifásicos as propriedades são afetadas por uma série de parâmetros, além das propriedades características dos componentes puros. A análise neste caso torna-se bem mais complexa, na tentativa de determinar relações entre as variações destes parâmetros e as propriedades dos produtos finais. Estas propriedades são influenciadas durante o processo de produção através do ajuste de algumas variáveis como o peso molecular e a distribuição de peso molecular da matriz, tamanho e distribuição de tamanho das partículas dispersas, citando poucos exemplos. Os numerosos parâmetros moleculares e morfológicos que afetam as propriedades dos polímeros de ABS podem ser sumarizados na figura 2.5 [16].

MATRIZ	ARTIGO ACABADO	FASE ELASTOMÉRICA
- Peso Molecular	- Rigidez	- Tipo de elastômero
- Distribuição de peso molecular	- Tenacidade	- Razão volumétrica entre as fases
- Aditivos	- Moldabilidade	- Tamanho de partículas
	- Temperatura de distorção térmica	- Distribuição de tamanho de partículas
	- Resistência ao “stress cracking”	- Densidade de ligações cruzadas da fase elastomérica
	- Brilho	
	- Transparência	
	- Resistência ao envelhecimento	- Estrutura da partícula
		- Grau de graftização

Figura 2.5: Parâmetros moleculares e morfológicos que influenciam as propriedades técnicas dos sistemas poliméricos bifásicos constituídos de matrizes vítreas reforçadas com elastômeros [16]

Em geral, quando se modifica algum parâmetro com o objetivo de obter uma propriedade desejada, ocorrem variações em praticamente todas as outras propriedades. Quase sempre deseja-se uma otimização que forneça um balanço de propriedades adequado e esta otimização requer a habilidade de ajustar os diferentes parâmetros separadamente, tanto quanto possível, sem conseqüências aos outros parâmetros [16].

Os polímeros de ABS se destacam como materiais de engenharia devido a excelente combinação de propriedades interessantes como excelente resistência ao impacto, tenacidade e rigidez, estabilidade dimensional e térmica; excelente acabamento superficial e dureza, facilidade de

processamento e boa resistência química [15]. Há uma grande variedade de tipos de ABS no mercado :

- uso geral para moldagem
- alto impacto
- alta resistência ao calor
- tipo para extrusão
- auto-extinguíveis
- resistência ultravioleta (U.V.)

Os diferentes tipos de ABS podem ser obtidos através de variações na proporção e natureza química dos constituintes do polímero e também através da mistura dos polímeros de ABS com outros polímeros na intenção de obter uma blenda polimérica com características especiais como elevada resistência ao impacto e resistência à ação do calor. Este é o caso das blendas policarbonato (PC)/ABS.

Os polímeros de ABS de uso geral para moldagem apresentam boa resistência ao impacto e tenacidade, e alto índice de fluidez (aproximadamente 25 g/10 min à 220 °C), com excelente brilho superficial. Os ABS de alta resistência ao calor utilizam um teor maior de SAN, ou utilizam α -metil estireno substituindo o estireno e até mesmo outros polímeros produzindo blendas como PC/ABS. Os tipos auto-extinguíveis podem ser obtidos através da mistura com polímeros halogenados (ABS/PVC) ou pela utilização de aditivos retardantes de chama. Os ABS para extrusão se diferenciam apenas pela maior viscosidade (valores de índice de fluidez baixos). Os ABS com elevada resistência ao impacto geralmente são obtidos através da mistura com PC (20-60% PC). Apesar de não igualar-se a resistência ao impacto do PC, a

sensibilidade ao entalhe é menor e desaparece a espessura crítica máxima característica no PC [15].

Os polímeros de ABS apresentam uma baixa resistência à radiação solar devido às insaturações existentes nas cadeias de polibutadieno. Essa deficiência pode ser melhorada através da substituição do elastômero PB por EPDM, poliacrilato ou polietileno clorado, que são mais resistentes à luz U.V. e envelhecimento ao calor.

Os polímeros de ABS apresentam boa moldabilidade com baixo encolhimento do moldado (0,005-0,007 cm/cm) devido a sua estrutura amorfa e larga faixa de temperatura de amolecimento. O acabamento superficial é excelente e pode ser controlado com o aquecimento do molde. Quase 80% da produção é voltada à aplicações de injeção. A extrusão quase completa os 20% restantes, mas os polímeros e blendas poliméricas de ABS podem ser empregados nos processos de moldagem a sopro, rotomoldagem e extrusão de filmes soprados.

O ABS é um excelente competidor nas aplicações de engenharia quando se requer uma combinação excelente de diversas propriedades, com um custo de produção relativamente baixo [15]. Conjuntamente com sua facilidade de processamento, estas características tornam os polímeros de ABS competitivos em aplicações automobilísticas, eletro-eletrônicas e telecomunicações. Também se encontram os polímeros de ABS transformados em cascos de embarcações leves, carcaças de eletrodomésticos e capacetes de segurança.

2.2.3 - Características de degradação

Vários trabalhos foram publicados relatando investigações a respeito dos mecanismos de degradação dos polímeros de ABS [17-21]. Estes polímeros, apesar de apresentarem características de excelente balanço de propriedades com facilidade de processamento e um custo que os tornam competitivos dentro do mercado de resinas de engenharia, apresentam também uma baixa resistência à degradação termo- e fotooxidativa, que se traduz na baixa resistência ao envelhecimento destes polímeros.

Através dos trabalhos realizados [17-20] determinou-se que a instabilidade característica destes polímeros se deve a presença do polibutadieno, o qual apresenta uma instabilidade oxidativa intrínseca, devido à insaturação presente na sua unidade de repetição. De fato, foi estabelecido que as transformações ocorridas no ABS durante a termooxidação se devem à degradação do componente polibutadieno [17-20], e que terpolímeros com maior quantidade de polibutadieno são mais sensíveis à degradação [21]. Resultados obtidos com filmes de ABS puros, sem estabilizantes, mostraram que mudanças substanciais ocorrem na fase PB durante o processamento, levando à degradação do ABS [18]. Os resultados analisados [17] consistem de espectros de infravermelho com os picos característicos para o ABS e sua variação ao longo do tempo de envelhecimento térmico acelerado em estufas ou exposição à radiação U.V. a 254 nm a 30 °C, após um processamento prévio a 190 °C. Os processos termooxidativo e fotooxidativo apareceram como sendo bastante similares. Foram encontradas correlações [17] entre o crescimento da concentração de grupos hidroxila e carbonila com a queda na concentração de duplas ligações. Estas correlações sugeriram que os hidroperóxidos e outras espécies químicas contendo hidroxilas são produzidos durante as

reações de iniciação envolvendo o decaimento da insaturação, e estas reações iniciam a degradação termooxidativa no polímero como um todo [17]. Os sinais característicos das porções estireno e acrilonitrila não apresentaram variações significativas após o envelhecimento, indicando que a degradação praticamente não ocorreu na matriz SAN. O processamento à elevadas temperaturas introduz hidroperóxidos no polímero que agirão como fotoiniciadores.

Abdel-Razik [19] estudando a degradação e a estabilidade dos copolímeros de ABS também encontrou que os processos oxidativos destes materiais são completamente diferentes dos polímeros SAN e PS; e que os copolímeros com maior teor de PB são mais sensíveis à oxidação.

De um modo geral algumas conclusões podem ser feitas a respeito da degradação do ABS [17-20]:

- O segmento elastomérico é o ponto de ataque inicial do oxigênio, resultando na introdução de hidroperóxidos e iniciando o processo termooxidativo.
- A degradação termooxidativa tem seu início na fase elastomérica através do ataque à dupla ligação e produzindo grupos cromóforos. (COR)
- A termólise dos hidroperóxidos leva a um aumento da densidade de ligações cruzadas da fase elastomérica, destruindo suas propriedades e causando perda das propriedades de resistência ao impacto do polímero.
- O processamento à elevadas temperaturas ativa os polímeros modificados com polibutadieno através da introdução de hidroperóxidos. O ABS

parece ser particularmente sensível ao processamento e esta sensibilidade varia diretamente com o teor de PB.

- Sob condições de processamento severas, a insaturação pode ser completa ou parcialmente destruída pela termooxidação.

Decorrente das características mencionadas, os polímeros de ABS são utilizados obrigatoriamente com algum tipo de estabilização. Os aditivos estabilizantes usuais consistem de blendas de antioxidantes primários (fenólicos) e secundários (fosfitos) e estabilizantes U.V. Exemplos de antioxidantes empregados para estabilização térmica de ABS [8] são:

- 2,2'-metileno-bis-(4metil-6-ter-butilfenol) - AO primário

- 1,1,3-tris-(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano - AO primário

- tris(nonilfenil)fosfito - AO secundário

O outro método de conferir estabilidade é substituir o elastômero de PB por outro mais estável. Os copolímeros ASA (acrilonitrila-estireno-acrilato) e AES (acrilonitrila-etileno-propileno-estireno) foram desenvolvidos com essa finalidade, e eles de fato apresentam melhor estabilidade degradativa que o ABS [20].

2.3 - Avaliação da Estabilidade

Existem muitos métodos para medir a deterioração de um polímero causada pela termooxidação, e cada um depende basicamente da natureza e do processo degradativo do polímero. Em geral as técnicas de caracterização de

polímeros são apropriadas para assessorar no estudo da degradação destes materiais. Do mesmo modo, um polímero geralmente apresenta uma propriedade que é particularmente importante para a sua aplicação, por exemplo a transparência do PMMA, resistência ao impacto do ABS, etc., e esta propriedade certamente será afetada pela degradação ou envelhecimento do material.

Basicamente, a avaliação da degradação de polímeros enfoca dois aspectos principais [6]:

- O acompanhamento e a análise da degradação de um sistema polimérico em condições reais ou utilização (processamento e condições de serviço).
- Realização de ensaios simulados que estimulam o aparecimento e a evolução dos processos degradativos.

Os ensaios simulados podem ser utilizados para modelar os efeitos das condições de processamento sobre o material polimérico, porém a sua principal aplicação é na tentativa de prever o comportamento de um material polimérico em condições de serviço. As solicitações do ensaio são aplicadas em níveis superiores à estas condições, para abreviar o tempo de observação dos fenômenos degradativos [6]. Em condições reais de processamento ou em ensaios simulados, pode-se comparar diferentes formulações de um mesmo polímero base, analisando-se a influência da aditivação e o desempenho relativo destes polímeros. Pode-se avaliar a degradação de polímeros através de [6]:

- Variações ou alterações prejudiciais ao aspecto e quantificação da diminuição de propriedades do material polimérico em consequência da degradação.
- Análise das possíveis variações estruturais no polímero, decorrentes da degradação, como variações de peso molecular e inclusão de grupos na estrutura do polímero.
- Investigação de parâmetros específicos relacionados aos processos de degradação, na tentativa de esclarecer os processos degradativos que estão ocorrendo.

As três formas de avaliação devem ser utilizadas sempre que possível, na tentativa da determinação mais completa possível dos fenômenos que ocorrem durante a degradação. Assim podem ser estabelecidos os sistemas de estabilização mais eficientes [6,8,9,14].

A avaliação da estabilidade de materiais poliméricos durante o processamento é importante para estabelecer as formulações de estabilização mais adequadas ao processamento [6]. Para a avaliação do desempenho de antioxidantes durante o processamento de materiais termoplásticos deve-se realizar testes com o polímero fundido [6,8]. São observadas as alterações estruturais como variações de pesos moleculares com o processamento, que podem ser avaliadas indiretamente através de medidas de índice de fluidez [6,8,9]. Testes simulando os efeitos do processamento podem ser realizados em Reômetros de torque, observando as variações de peso molecular através das medidas de torque em relação ao tempo de ensaio [8]. Métodos termoanalíticos como DSC fornecem indicações úteis da eficiência da estabilização ao processamento [6,8,]. Os

testes de processamento múltiplo com acompanhamento das variações do fluxo viscoso (índice de fluidez), e testes em Reômetros de torque observando variações de torque em função do tempo e temperatura também são importantes técnicas de avaliação de estabilidade ao processamento [6,8].

As técnicas de caracterização de polímeros podem ser utilizadas para acompanhar a degradação de termoplásticos reciclados e se dividem basicamente como no caso de polímeros virgens:

- Propriedade mecânicas
- Propriedades físicas
- Propriedades em solução
- Técnicas espectroscópicas
- Métodos térmicos
- Propriedades elétricas
- Consumo de oxigênio

As técnicas de caracterização não destrutivas apresentam as vantagens de limitar o número de corpos de prova requeridos e reduzir a variabilidade dos dados obtidos nos testes. Uma técnica mais sensível permite acompanhar o processo degradativo desde os primeiros estágios, porém é importante estabelecer uma correlação entre a técnica sensível e o desempenho do material na prática.

Para avaliar o comportamento dos polímeros de ABS durante e após ocorrência da degradação, várias técnicas foram sugeridas [8, 17-21] . As mais utilizadas são espectroscopia no infravermelho (IV), propriedades mecânicas e análises térmicas. Correlações entre o aumento da absorção de

I.V. na região da carbonila e queda na resistência ao impacto destes polímeros foram estabelecidas [20], e também entre o aumento do índice de carbonila com a fragilização do polímero [18,20]. O aumento da absorção da carbonila é acompanhado também pela diminuição da absorção na região da dupla ligação, no infravermelho. Naturalmente cuidados devem ser tomados quando na comparação de propriedades mecânicas com outras técnicas de caracterização, uma vez que estas propriedades dependem sensivelmente do procedimento de teste e com a história não relacionada ao envelhecimento.

As técnicas para acompanhar a degradação do ABS mencionadas nesta seção são apresentadas a seguir:

2.3.1 - Teste de processamentos múltiplos com acompanhamento do índice de fluidez

O teste de processamentos múltiplos com acompanhamento do índice de fluidez é amplamente utilizado para avaliar a estabilidade ao processamento de materiais termoplásticos [8,9]. O teste de índice de fluidez mede a taxa de extrusão de resinas fundidas através de uma matriz capilar de comprimento e diâmetro específicos, sob condições de temperatura, carga e posição do pistão determinadas [22].

2.3.2 - Medidas de torque x temperatura no reômetro de torque

Testes no Reômetro de torque procuram simular a degradação de termoplásticos durante o processamento. As variações de peso molecular são acompanhadas através da variação do torque com o tempo de ensaio. A Figura 2.6 [12] mostra um ensaio de Reometria de torque envolvendo um

termoplástico reciclado que sofre diminuição de peso molecular ao longo do tempo de ensaio. As três curvas representam o material testado sem reestabilização, e com diferentes concentrações (0,2 e 0,4 %) de estabilizantes. Nota-se que a estabilidade às condições de teste aumenta com a utilização da reestabilização.

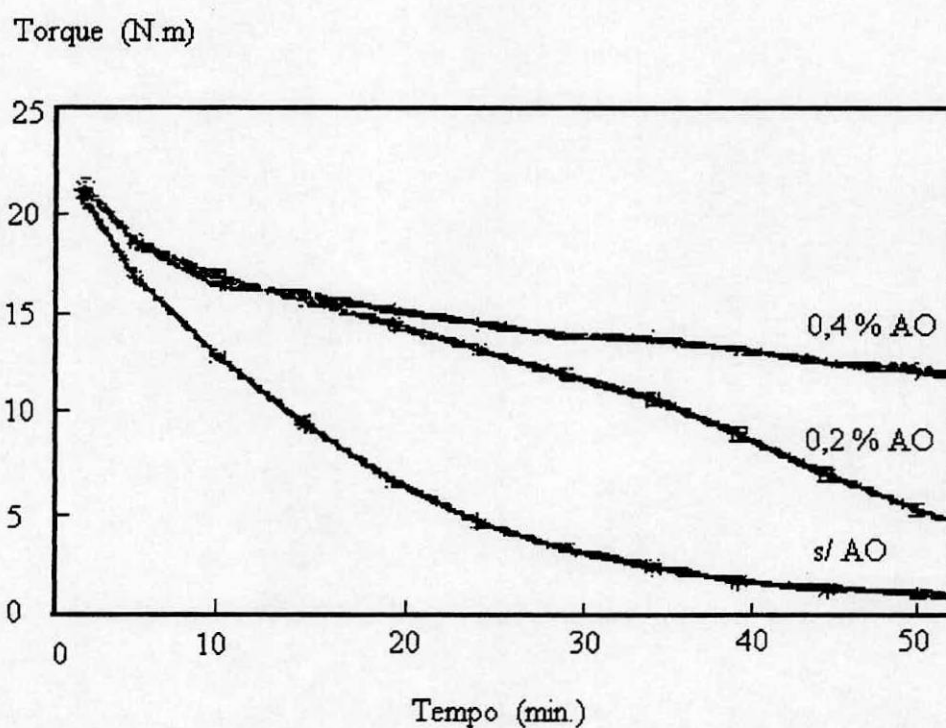


Figura 2.6: Variação do torque em função do tempo em um ensaio de Reometria de torque (200°C, 40 rpm) [12]

2.3.3 - Espectroscopia no infravermelho

Moléculas orgânicas submetidas à radiação na região do infravermelho absorvem parte desta energia permitindo a vibração ou rotação de suas ligações [23]. Este processo é quantizado, de modo que é possível notar a presença de bandas de absorção características no espectro vibracional. A

existência destas bandas permite a obtenção de informações estruturais a respeito dos polímeros.

No caso do ABS, a degradação termooxidativa introduz grupos carbonila não voláteis (C=O) na estrutura do material, advindos da destruição das insaturações presentes na fase elastomérica. Assim, o processo de degradação termooxidativa pode ser acompanhado através da evolução da concentração de grupos carbonila, na região de número de ondas entre $1720-1730\text{ cm}^{-1}$ [17-20]. Esta concentração é determinada relativamente à absorção na região de 1450 cm^{-1} , que representa a deformação angular simétrica e assimétrica da ligação CH do grupo CH_2 . Este pico de absorção na região de 1450 cm^{-1} é usado como referência por manter-se inalterado durante os processos degradativos. O índice de carbonila, $I_{\text{C=O}}$ é definido por [18,19]:

$$I_{\text{C=O}} = A_{1730} / A_{1450} \quad (2.1)$$

Em complemento à avaliação da concentração de grupos carbonila, também é analisada a variação da absorção relativa na região de 965 cm^{-1} , que representa a absorção referente à insaturação C=C. A degradação do ABS caracteriza-se pela diminuição do sinal relativo à insaturação ($I_{\text{C=C}}$), que é definido pelo índice de duplas ligações [18]:

$$I_{\text{C=C}} = A_{965} / A_{1450} \quad (2.2)$$

Assim, pode-se acompanhar a evolução do índice de carbonila ao longo do processo termooxidativo, e sua relação com a diminuição do índice de duplas ligações.

2.3.4 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura é empregada para medir calor específico e entalpias de transição em polímeros [24,25]. O termo calorimetria diferencial de varredura é empregado em dois diferentes tipos de equipamentos [25]:

- Calorímetro controlado por fluxo de calor, no qual a amostra e a referência (geralmente inerte) são colocadas em uma câmara comum, e monitora-se o fluxo de calor diferencial para a amostra e a referência
- Calorímetro controlado por compensação de potência, no qual amostra e referência são colocadas em câmaras separadas, e ambas são mantidas à mesma temperatura, e mede-se a quantidade de calor necessária à manutenção desta condição isotérmica

Para analisar materiais poliméricos com diferentes sistemas de estabilização termooxidativa utiliza-se normalmente medidas do Tempo de indução oxidativa (OIT) [6,8,14,25,26]. Para determinar o OIT, realiza-se o aquecimento da amostra e da referência à uma taxa constante, em atmosfera inerte. Ao atingir-se a temperatura desejada, a atmosfera é alterada para O₂, e o material é mantido nesta isoterma até que a reação oxidativa seja detectada no termograma [24,25]. A Figura 2.7 mostra um termograma com o OIT determinado [25].

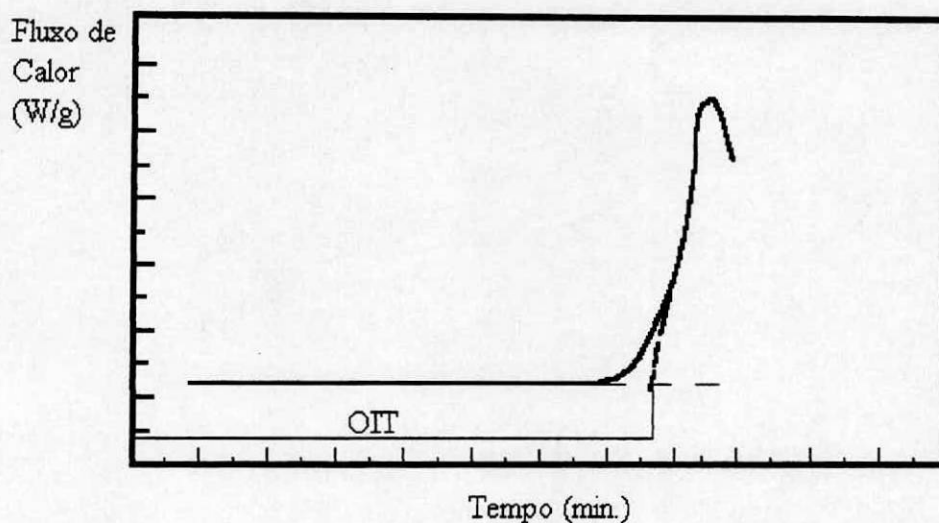


Figura 2.7: Obtenção do Tempo de indução oxidativa em um termograma DSC [25]

2.3.5 - Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são amplamente utilizadas como técnicas de caracterização de materiais termoplásticos. Devido à dependência destes resultados relativa ao peso molecular médio dos termoplásticos [28], também podem ser utilizadas como critério de falha, tanto para seleção de materiais e controle de qualidade quanto para acompanhamento da degradação. Dois testes mecânicos importantes são:

2.3.5.1 - Ensaio de tração

Um dos testes mecânicos mais informativos para qualquer material é o ensaio de tração [24,28]. O ensaio de tração em corpos de prova no formato adequado fornece uma primeira impressão da resistência e ductilidade de um termoplástico sólido. As principais informações que podem ser obtidas neste experimento são [28-30]:

- Módulo de elasticidade
- Tensão de escoamento
- Resistência máxima à tração.
- Tensão de tração na ruptura.
- Elongação na ruptura

2.3.5.2 -Ensaio de impacto

Neste ensaio, o cálculo da resistência ao impacto fornece comparações entre diferentes materiais e informações a respeito das tendências no comportamento sob impacto em relação à mudanças no material base, condições de fabricação, projeto e tratamentos [28]. Mas o teste deve ser suficientemente detalhado para garantir que todos os aspectos importantes do comportamento de impacto serão observados. Por exemplo, testes em corpos de prova não entalhados geralmente são considerados inadequados para comparações suficientemente amplas [28].

A fratura frágil em serviço, em temperaturas acima do ponto de fragilização em corpos de prova não entalhados, origina-se em pontos de concentração de tensão, como estreitamentos de seções ou partículas contaminantes. Estes tipos de comportamento em serviço podem ser simulados em laboratório através do teste em corpos de prova entalhados [28].

As medidas de resistência ao impacto são comumente realizadas através de testes nos quais um pêndulo com uma massa de impacto conhecida é solto e atinge o corpo de prova. A energia extraída de um pêndulo na quebra de um corpo de prova, em uma oscilação do pêndulo, é medida como a resistência ao impacto do material [31]. Nos ensaios de impacto, os equipamentos, pêndulos e corpos de prova são padronizados. Os principais tipos de teste de impacto são o teste de resistência ao impacto Izod (corpo de prova é fixado como uma viga vertical) e resistência ao impacto Charpy (corpo de prova fixado como uma barra horizontal).

2.4 - Envelhecimento térmico acelerado

Com o interesse em simular o envelhecimento térmico de polímeros, e a necessidade de obter respostas representativas da ação termooxidativa ao longo da vida útil do polímero em tempos relativamente curtos, têm sido amplamente empregados testes de envelhecimento térmico acelerado [8]. Testes em estufas à temperaturas relativamente altas, mas abaixo da temperatura de fusão do polímero, em ar circulante ou excepcionalmente em oxigênio puro são amplamente utilizados para simular o envelhecimento térmico de polímeros. Os principais critérios de teste incluem dados de espectroscopia, como concentração de grupos carbonila ou hidroxila a partir da técnica de espectroscopia no infravermelho, medidas de descoloração e propriedades mecânicas [6, 8,14].

A técnica de envelhecimento térmico acelerado em estufas, por simular as condições encontradas pelos termoplásticos quando em serviço, é utilizada para avaliar o desempenho de antioxidantes sob condições de uso real, ou durante o período de armazenamento (estabilidade térmica a longo prazo) [8,14]

3 - Materiais e Métodos

3.1 - Materiais

O ABS utilizado neste trabalho era originalmente um tipo comercial de ABS 45 preto da Nitriflex. O material foi recebido como peças injetadas que foram descartadas do processo de produção por problemas variados.

Os aditivos estabilizantes empregados foram antioxidantes primários e secundários comerciais, selecionados para aplicação específica de estabilização de ABS. Os antioxidantes utilizados foram:

Antioxidantes primários

Cyanox 1790 - 1,3,5-Tris (4-terbutil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona

Será denominado a partir de agora **AO-1**

Cyanox 2246 - 2,2'- Metilenobis (4-metil-6-ter-butilfenol)

Denominado **AO-2**

Blendas de antioxidantes primários e secundários

Cyanox 2777 - Blenda 1:2 de Cyanox 1790 com Tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfito

Denominado **AO-3**



Irganox B 215 - Blenda de 3,5-bis (1,1-dimetiletil)-4-hidróxi-, 2,2-bis[[3-[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropoxi]metil]-1,3-propanodilester na proporção 1:2 com 2,4-bis (1,1 dimetiletil)-fosfito

Denominado **AO-4**

Antioxidante secundário

Irgafos 168 - 2,4-bis (1,1 dimetiletil)-fosfito

Denominado **AO-5**

3.2 - Métodos

3.2.1 - Fluxograma do trabalho experimental

A metodologia empregada consistiu da preparação das formulações, reprocessamento e seleção da formulação que forneceu a melhor estabilidade ao processamento, injeção dos corpos de prova, caracterização dos corpos de prova não envelhecidos (t_0), envelhecimento de alguns corpos de prova e caracterização destes corpos de prova envelhecidos (t_1). Todas as etapas realizadas são mostradas no fluxograma descrito na figura 3.1.

3.2.2 - Reestabilização

O procedimento empregado para realizar a reestabilização do material é detalhado a seguir:

- Moagem das peças em um moinho Rone modelo RB 5340 com passagem do moído através de um detector/separador de metais.

- Pesagem dos aditivos em uma balança KLD mod. Scala 50.
- Pesagem do polímero moído em uma balança Filizola mod. ID 1500.
- Mistura do polímero moído com os aditivos em um misturador Ribbonblend, com capacidade de 200 quilos, a 60 rpm durante 10 minutos.

3.2.3 - Pré-seleção da formulação

Foram preparadas quatro formulações de ABS reestabilizado, e uma amostra do moído foi mantida sem reestabilização, para ser usada como comparativo. As amostras reestabilizadas têm sua composição definida a seguir:

F.1: ABS + 0,3 % de AO-3

F.2: ABS + 0,3 % de AO-4

F.3: ABS + (0,1 % de AO-1 + 0,2 % de AO-5)

F.4: ABS + (0,1 % de AO-2 + 0,2 % de AO-5)

Estas amostras serão referidas adiante como formulações, e identificadas como F.1, F.2, F.3 e F.4. A amostra do moído não reestabilizado será referida e identificada como moído.

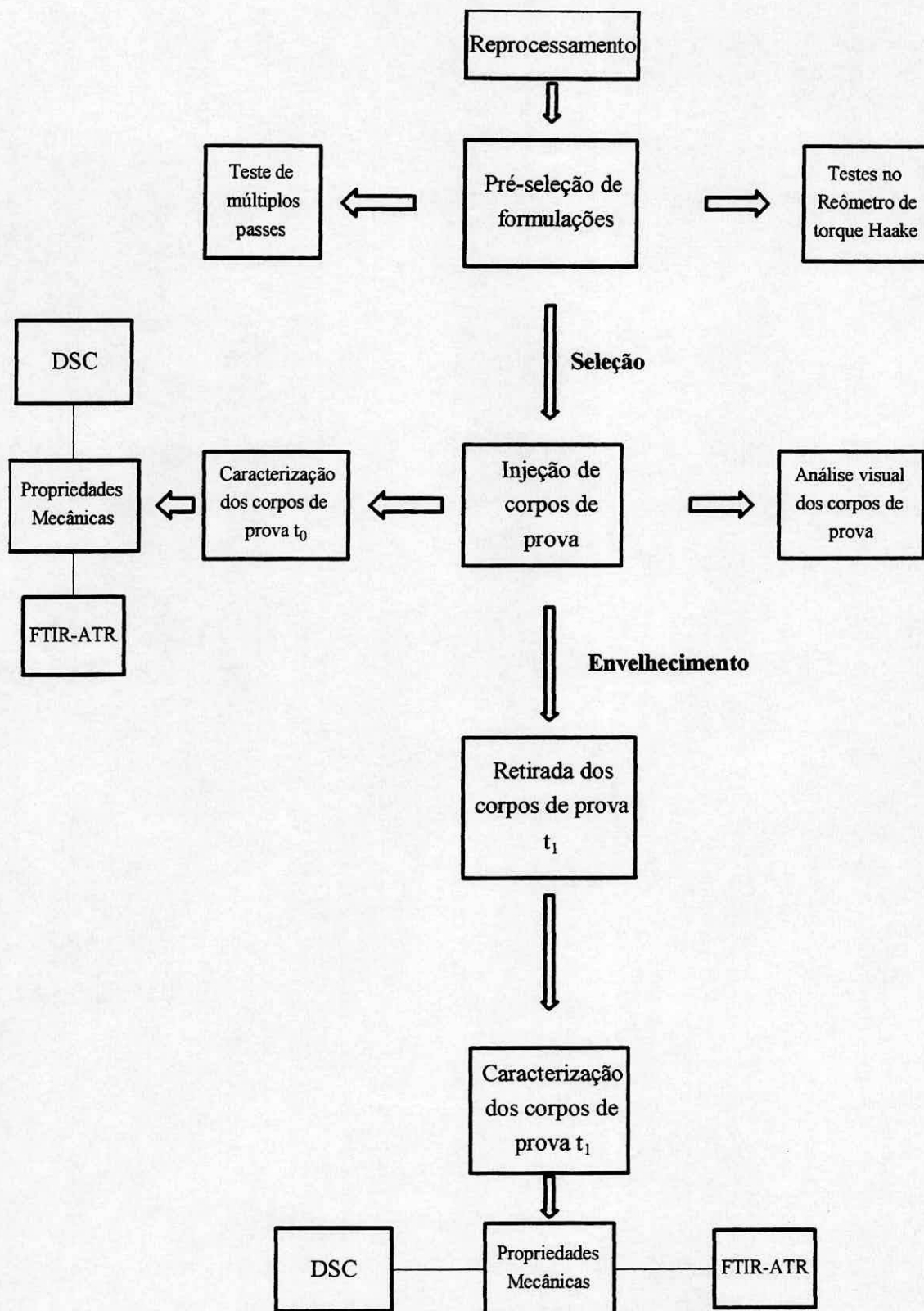


Figura 3.1: Fluxograma demonstrativo das etapas do trabalho experimental

Para selecionar a melhor formulação a prosseguir com o moído ao teste de envelhecimento acelerado em estufa foram empregados testes de estabilidade ao processamento consistindo de:

- Testes de múltiplos passes na extrusora com avaliação do índice de fluidez
- Testes no Reômetro de torque Haake

3.2.4 - Reprocessamento e teste de múltiplos passes

Para efetuar o reprocessamento das formulações e do moído sem reestabilização, foi utilizada uma extrusora Multi-União rosca única (75 mm de diâmetro) com degasagem aberta. O teste de múltiplos passes também foi realizado na máquina, como seqüência do reprocessamento. As formulações e o moído foram estufados a 80°C durante 3 horas, previamente ao reprocessamento. A extrusora e os equipamentos utilizados para o reprocessamento e o teste de múltiplos passes pertencem à linha de reprocessamento de materiais termoplásticos reciclados da Mixcim Indústria e Comércio Ltda. As condições de extrusão empregadas foram:

Processo:

Velocidade da rosca: 800 rpm

Amperagem: 50-60 A

Pressão: 900-1000 Kgf/cm²

Temperatura:

Zona 1: 200 °C

Zona 2: 220 °C

Zona 3: 220 °C

Zona 4: 230 °C

Zona 5: 250 °C

Zona 6: 250 °C

Porta-tela: 250 °C

Matriz: 250 °C

3.2.5 - Avaliação do índice de fluidez

As medidas de índice de fluidez ao longo dos processamentos foram realizadas em um plastômetro Kayeness modelo 7050. Todas as amostras foram estufadas previamente (80°C/3 horas) para retirada de umidade . As condições de teste foram [22]:

Temperatura: 200°C

Carga: 5 Kg

Foram realizados três cortes com intervalo de 6 min. para cada amostra

3.2.6 - Testes no Reômetro de torque Haake

Os testes com as formulações e o moído foram realizados no Reômetro de torque Haake modelo HBI SYS 90. As formulações foram testadas no estado que foram retiradas do misturador Ribbonblend ou seja, na forma de uma mistura de ABS moído com uma formulação de aditivos antioxidantes escolhida, menos o moído, que foi testado assim como retirado da etapa de moagem. As condições de ensaio foram:

Temperatura: 250°C

rpm: 100

Tempo: 30 min.

3.2.7 - Preparação dos corpos de prova

A formulação selecionada e o moído prosseguiram ao teste de envelhecimento térmico acelerado. Para isto foram injetados corpos de prova de impacto e tração tipo M-II [29], em uma injetora Pic-Boy. As

amostras foram estufadas previamente (80°C/3 h). As condições de injeção foram:

Temperatura:

Zona 1: 210°C

Zona 2: 220°C

Bico de injeção: 90 % da Zona 2

Pressão de injeção: 75 Kgf/cm²

Tempo de contra pressão: 10 s

Tempo de resfriamento: 15 s

Os corpos de prova para o cálculo da resistência ao impacto Izod foram entalhados em um entalhador EMIC modelo NS-021, de acordo com a norma ASTM [31], previamente ao envelhecimento.

Os materiais reprocessados (pellets) e os corpos de prova não envelhecidos (t_0) e envelhecidos (t_1) da formulação 2 e do moído foram avaliados comparativamente quanto às seguintes técnicas de caracterização de polímeros:

- Propriedades mecânicas de impacto [32] e tração [30] Estes testes foram realizados apenas nos corpos de prova t_0 e t_1 .
- Espectroscopia no infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) para determinação do índice de carbonila e de duplas ligações. A caracterização foi realizada nos pellets e corpos de prova t_0 e t_1 .

- Calorimetria diferencial de varredura (DSC) para determinar o Tempo de indução oxidativa (OIT) e o Tempo de máxima oxidação (OMT). A caracterização foi realizado nos pellets e corpos de prova t_0 e t_1 .

3.2.8 - Envelhecimento térmico acelerado

Os corpos de prova injetados foram submetidos ao envelhecimento térmico acelerado em uma estufa com ar circulante Fabbe modelo 170. As condições de envelhecimento foram:

Temperatura: 100°C

Tempo: 1000 h

3.2.9 - Determinação das propriedades de resistência à tração

O teste de tração visando determinar as propriedades de tração dos corpos de prova t_0 e t_1 da formulação 2 e do moído foi realizado na máquina Universal de Ensaio Instron modelo 1127, utilizando 5 corpos de prova (ASTM tipo M-II) previamente condicionados para cada amostra. As condições de ensaio foram [29]:

$V_t = 5$ mm/min

$V_p = 100/10$ mm/min

Fundo de escala: 100 Kgf

$L_0 = 64$ mm

3.2.10 - Determinação da propriedade de resistência ao impacto Izod

Os corpos de prova t_0 e t_1 (previamente condicionados) foram avaliados quanto à sua resistência ao impacto Izod em uma máquina de ensaio de

impacto Custom Scientific Instruments, Inc. Foram utilizados 10 corpos de prova para cada amostra. O pêndulo empregado foi o de 1 lb.ft.

3.2.11 - Determinação do Tempo de indução oxidativa (OIT) e Tempo de máxima oxidação (OMT)

Para realizar os ensaios de calorimetria diferencial de varredura e determinar os Tempos de indução oxidativa (OIT) e Tempo de máxima oxidação (OMT) foi utilizado um aparelho DSC da Du Pont, modelo DSC 2910. Utilizou-se amostras pesando entre 5 e 15 mg, que foram colocadas em panelas de alumínio abertas, e aquecidas à uma taxa de 20 K/min em atmosfera inerte de N₂, à vazão de 60 cm³/minuto. Ao atingir-se a temperatura de 200°C, iniciava-se a isoterma, mantendo o sistema em equilíbrio durante 2 minutos. Após estes dois minutos, interrompia-se o fluxo de N₂ e iniciava-se o fluxo de O₂, também à taxa de 60 cm³/minuto, mantendo a temperatura constante. A partir do início do fornecimento de O₂ media-se os tempos de início da oxidação e de máxima oxidação, os quais são indicativos da eficiência do sistema de estabilização presente no polímero. Outro indicativo da estabilidade termooxidativa é a inclinação da curva no início do pico de oxidação, que está diretamente relacionada à taxa de oxidação do sistema polimérico [26]. Este teste foi realizado nos materiais reprocessados (pellets) e nos corpos de prova t₀ e t₁ da formulação 2 e do moído.

3.2.12 - Determinação do Índice de carbonila e Índice de duplas ligações

Os corpos de prova utilizados no ensaio de espectroscopia no infravermelho tiveram que ser preparados a partir dos corpos de prova para o ensaio de resistência ao impacto Izod. Como um corpo de prova (tração

ou impacto) não ocupava toda a dimensão do porta-amostra, foi necessário efetuar a prensagem de alguns corpos de prova de impacto, afim de obter uma placa retangular das amostras. A prensagem foi realizada em uma prensa Luxor modelo LPB 35-15. As condições de prensagem foram:

Temperatura: 170°C

Tempo: 7 min.

Pressão: 12 Kgf/cm²

Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos através do equipamento de FTIR da Perkin-Elmer, modelo Paragon 1000. Foi utilizado o acessório de reflectância total atenuada (ATR). Foram analisados os picos referentes à absorção nas regiões de 965 cm⁻¹ (dupla ligação), 1450 cm⁻¹ (CH₂) e 1730 cm⁻¹ (carbonila). Deste modo, determinou-se os índices de carbonila e índice de duplas ligações através das equações (2.1) e (2.2) respectivamente:

Índice de carbonila [18]:

$$I_{C=O} = A_{1730} / A_{1450} \quad \text{eq. (2.1)}$$

Índice de duplas ligações [18]

$$I_{C=C} = A_{965} / A_{1450} \quad \text{eq. (2.2)}$$

4 - Resultados e Discussões

4.1 - Pré-seleção das Formulações

4.1.1 - Resultados de Índice de Fluidiez (5/200) $5\text{kg}/200^\circ\text{C}$

Os resultados das medidas de índice de fluidez (M.F.I. 5/200) ao longo dos passes na extrusora são mostrados na Tabela 4.1 e na Figura 4.1. Conforme observa-se, aconteceram pequenas variações nas medidas de índice de fluidez ao longo dos passes, apesar da instabilidade intrínseca à degradação termooxidativa do ABS [18-23]. De fato, pode-se considerar que todas as amostras apresentaram excelente estabilidade de fluxo durante o processamento. Este resultado pode ser justificado em parte pelo tipo de rosca de extrusão empregada no reprocessamento e nos múltiplos passes, a qual foi projetada especificamente para o reprocessamento de materiais termoplásticos reciclados, resultando em uma plastificação adequada com baixos níveis de cisalhamento durante o processo.

A Tabela 4.1 e a Figura 4.1 indicam que, de acordo com os resultados do teste de índice de fluidez, todas as amostras têm excelente estabilidade de fluxo durante o processamento, e que por este critério, as quatro formulações são igualmente adequadas para prosseguir com o teste de envelhecimento acelerado junto com o moído. Ao que parece, as amostras não sofreram transformações químicas que levassem a alterações na sua taxa de fluxo, nas condições do ensaio. Este resultado pode ser decorrente das características de degradação do ABS, que estão associadas à modificações na fase polibutadieno do terpolímero [17-21]. Sabe-se que as transformações ocorridas no ABS durante a termooxidação se devem principalmente à degradação do componente polibutadieno [17-21].

Assim, se está ocorrendo degradação na fase borrachosa, esta não está se refletindo nas taxas de fluxo do material. De qualquer modo, a amostra 2 destacou-se por apresentar um índice de fluidez médio inalterado após todos os passes na extrusora.

Tabela 4.1: Resultados de Índice de fluidez M.F.I (5/200) para cada formulação

Amostra Passe	Moldo MFI (g/10 min)	F.1 MFI (g/10 min)	F.2 MFI (g/10 min)	F.3 MFI (g/10 min)	F.4 MFI (g/10 min)
1	0,78 ± 0,02	0,76 ± 0,02	0,77 ± 0,03	0,73 ± 0,03	0,74 ± 0,02
3	0,73 ± 0,02	0,74 ± 0,02	0,77 ± 0,02	0,74 ± 0,03	0,74 ± 0,03
5	0,75 ± 0,02	0,81 ± 0,02	0,77 ± 0,01	0,75 ± 0,02	0,76 ± 0,04

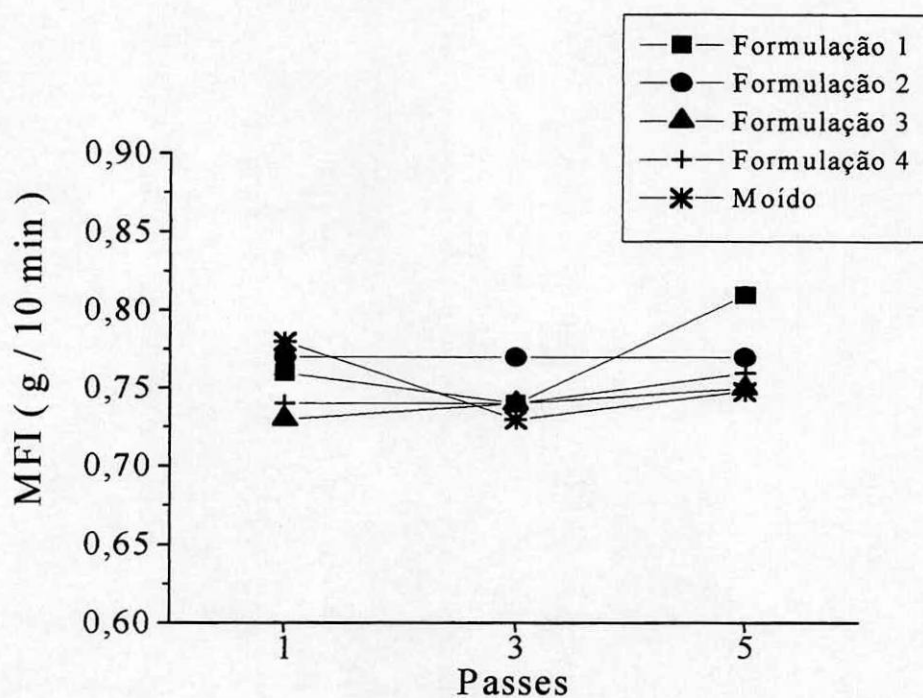


Figura 4.1: Variação do Índice de fluidez (M.F.I. 5/200) em g/10min em relação ao número de passes na extrusora

Proseguiu-se então ao teste no Reômetro de torque Haake, o qual também fornece indicações da estabilidade ao processamento, e assim confrontar os resultados com as informações do teste de índice de fluidez ao longo do múltiplos passes.

4.1.2 Resultados do teste de estabilidade ao processamento no Reômetro de torque Haake

Os resultados dos testes no Reômetro de torque Haake acompanham a análise desenvolvida no item anterior. Não foram observadas variações do torque estabilizado em função da ocorrência de degradação termooxidativa ao longo do tempo de ensaio [12]. O crescimento do torque ao longo do tempo, evidenciando a formação de ligações cruzadas, ou diminuição do

torque ao longo do tempo, que significaria a ocorrência de cisão de cadeias não foram observados. Todas as amostras apresentaram-se estáveis nas condições de teste, com o torque permanecendo sem variações significativas em todos os ensaios, conforme mostram as Figuras 4.2 a 4.6. Deste modo, duas hipóteses complementares surgem destes resultados:

- O Reômetro de torque Haake não foi sensível para detectar o início de processos degradativos do ABS.

- Não estão ocorrendo processos degradativos, durante o processamento, que resultem em cisão de cadeia principal ou formação de ligações cruzadas no material, tanto nas formulações como no moído, durante os testes relatados até agora.

A não ocorrência de processos degradativos que resultem em cisão de cadeia principal ou reticulação é coerente com a principal característica de degradação do ABS, que é o ataque preferencial à dupla ligação presente na fase polibutadieno, resultando na diminuição da insaturação [18, 19]. Esta característica pode explicar a aparente estabilidade ao processamento, apresentada nos testes até agora relatados, pelas formulações e pelo moído.

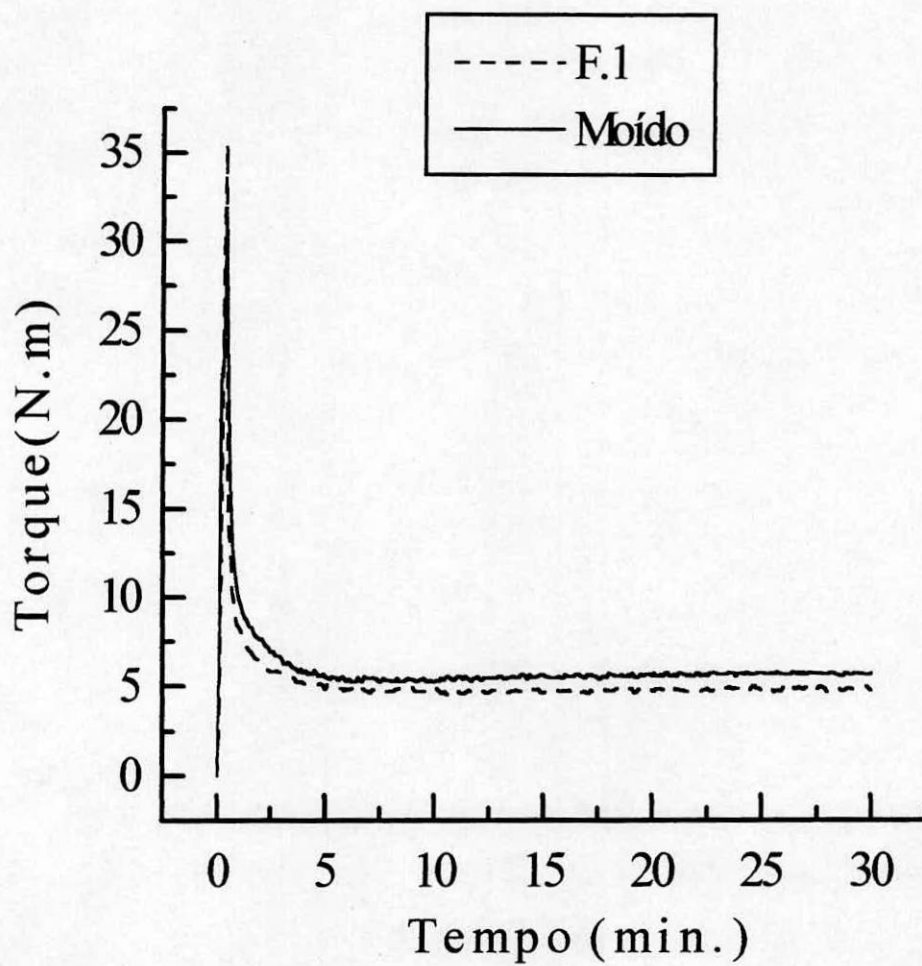


Figura 4.2 : Curva torque (N.m) x tempo (min.) obtida no ensaio com o Reômetro de torque Haake; Amostras: Moído e formulação 1

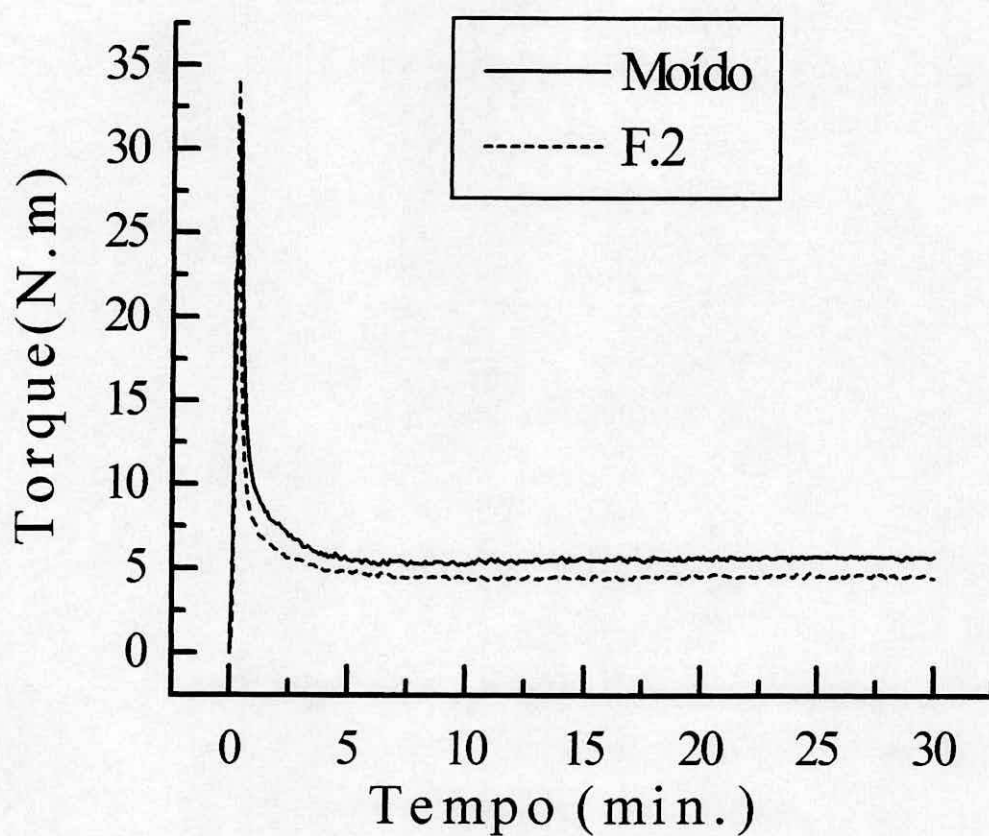


Figura 4.3 : Curva torque (N.m) x tempo (min.) obtida no ensaio com o Reômetro de torque Haake; Amostras: Moído e formulação 2

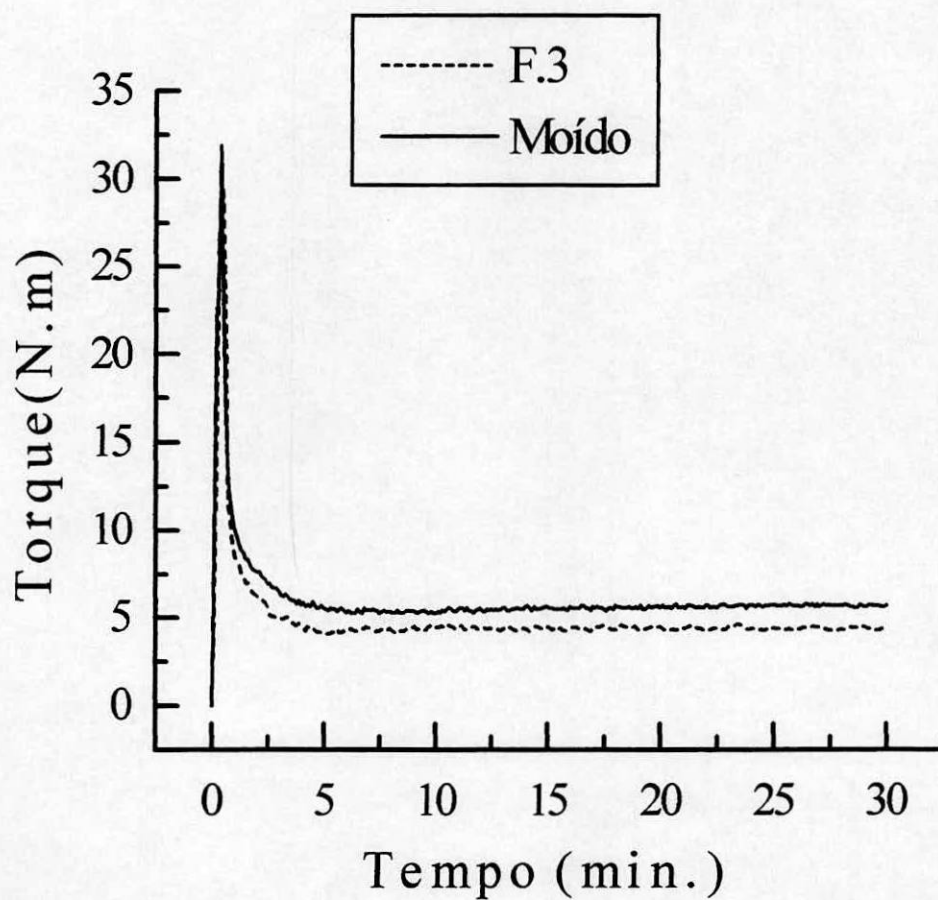


Figura 4.4 : Curva torque (N.m) x tempo (min.) obtida no ensaio com o Reômetro de torque Haake; Amostras: Moído e formulação 3

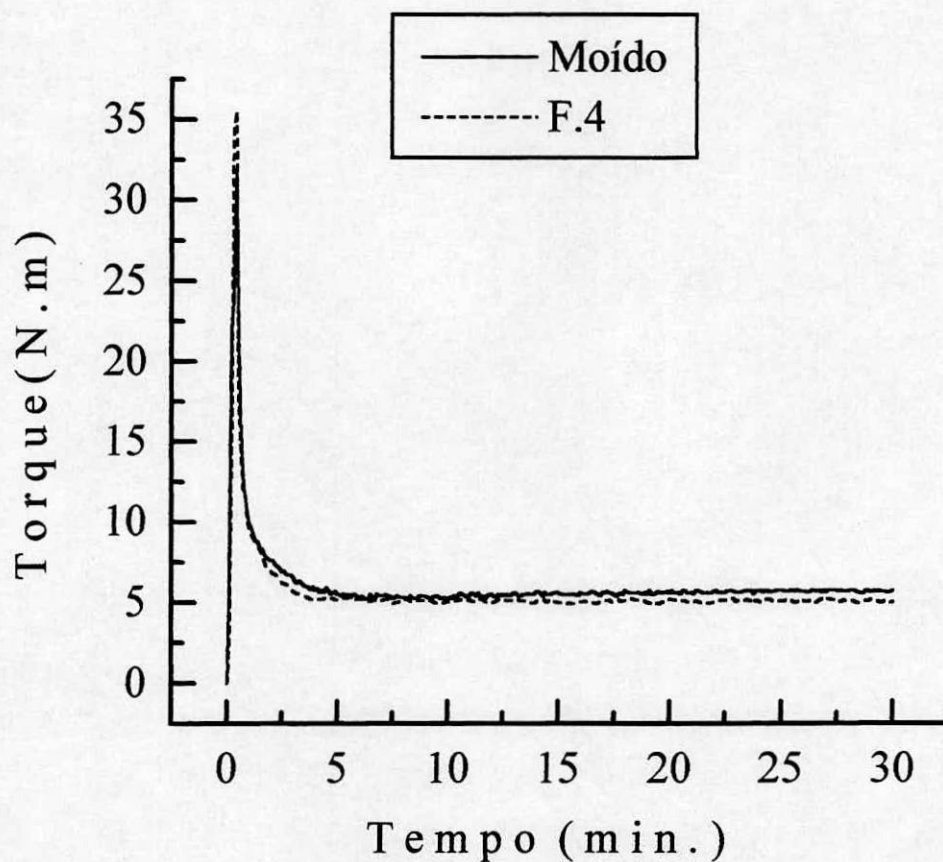


Figura 4.5 : Curva torque (N.m) x tempo (min.) obtida no ensaio com o Reômetro de torque Haake; Amostras: Moído e formulação 4

4.2 - A Formulação escolhida

A formulação selecionada para prosseguir ao teste de envelhecimento térmico acelerado foi a formulação 2, basicamente devido à sua estabilidade excepcional no teste de múltiplos passes, no qual apresentou um índice de fluidez médio inalterado. No entanto, todas as formulações e o moído apresentaram comportamentos notavelmente estáveis durante os testes de estabilidade ao processamento, de acordo com as avaliações de índice de fluidez ao longo de múltiplos passes e da manutenção do torque de equilíbrio no Reômetro de torque Haake. Assim, a formulação 2 e o moído passaram à etapa seguinte do experimento, que é a injeção de corpos de prova do tipo gravata para determinação das propriedades de resistência à tração (ASTM tipo M-II) e barra para avaliação da resistência ao impacto.

4.3 - Injeção dos corpos de prova

4.3.1 - Análise visual dos corpos de prova

Os 106 corpos de prova de tração e impacto injetados com o moído, e os 100 corpos de prova dos dois tipos injetados com a formulação 2 foram analisados visualmente quanto às suas características superficiais. Como os terpolímeros ABS se destacam pelo excelente acabamento superficial de seus produtos moldados, entre outras propriedades [16], a sua utilização em produtos que exigem acabamento superficial superior é bastante freqüente. Deste modo, este também pode ser um critério de falha para a certificação de um produto final quanto à sua qualidade. Devido a estes fatores, foram observadas as condições de acabamento superficial dos corpos de prova injetados, conforme descrito à seguir. Estes resultados são

indicativos da degradação ocorrida no material durante a moldagem por injeção dos corpos de prova.

Avaliação visual dos corpos de prova do material moído

- 53 corpos de prova para os ensaios de tração

8 apresentaram características de brilho e acabamento superficial muito bons, compatíveis com as características normalmente encontradas em produtos à base de ABS. Nenhuma marca de fluxo, descascamento superficial ou áreas sem brilho foram observadas

41 apresentaram marcas de fluxo e/ou descascamento superficial localizados na área dos pinos extratores do molde. Alguns corpos de prova mostraram defeitos mais sutis na mesma região, como variações de brilho e alterações superficiais como “escorrimento” de material características de degradação do material [6]

4 mostraram marcas de fluxo, descascamento superficial e marcas de degradação severa, resultando em corpos de prova com péssimas características de acabamento superficial

- 53 corpos de prova para os ensaios de impacto

53 corpos de prova apresentaram-se com marcas de fluxo, descascamento superficial e variações de acabamento superficial na região do ponto de injeção

Avaliação visual dos corpos de prova da formulação 2

- **50** corpos de prova para os ensaios de tração

24 com características de brilho e acabamento superficial excelentes

24 apresentaram alterações de brilho e marcas de fluxo na região dos pinos extratores, com pontos de “escorrimento” do material

2 mostraram alterações superficiais indicando degradação severa do material

- **50** corpos de prova para os ensaios de impacto

50 apresentaram marcas de fluxo na região do ponto de injeção

A apreciação destes resultados de maneira comparativa entre as duas amostras, uma vez que os corpos de prova foram injetados em condições idênticas, transparece alguns pontos importantes:

- Apenas 15 % dos corpos de prova de tração do moído foram considerados em excelentes condições de acabamento superficial, contra 48 % dos corpos de prova de tração da formulação 2

- 77 % dos corpos de prova de tração do moído apresentaram algum tipo de alteração superficial (48 % na formulação 2)

- 8 % dos corpos de prova de tração do moído apresentaram-se com alterações superficiais grosseiras, indicando degradação severa do material (4 % na formulação 2)
- 100 % dos corpos de prova de impacto das amostras do moído e da formulação 2 apresentaram algum tipo de alteração superficial, apesar de na formulação 2 apenas um tipo de defeito foi encontrado, as marcas de fluxo.

Deste modo, observou-se que a injeção de corpos de prova da formulação 2 produziu corpos de prova em melhores condições de acabamento superficial que os corpos de prova do moído. Porém, no caso dos corpos de prova para obtenção da resistência ao impacto, nota-se que 100 % dos corpos de prova apresentaram defeitos na região do ponto de injeção, onde o cisalhamento é mais intenso [32], ainda que estes corpos de prova da formulação 2 tenham apresentado apenas um tipo de defeito.

4.4 - Envelhecimento térmico acelerado dos corpos de prova

4.4.1 - Propriedades Mecânicas

4.4.1.1 - Resistência à tração

t_0 - não envelhecidas
 t_1 - envelhecidas

Os resultados dos testes de tração realizados com os corpos de prova t_0 e t_1 da formulação 2 e do moído são mostrados na Tabela 4.2. Os resultados da Tabela 4.2 mostram comportamentos semelhantes entre a formulação 2 e o moído. Nota-se o aumento da rigidez do sistema polimérico com o envelhecimento, evidenciado pelo aumento no módulo de elasticidade de t_0 para t_1 , nas duas amostras. O aumento na rigidez, que pode ser efeito do

aumento da densidade de ligações cruzadas no PB, foi maior nos corpos de prova da formulação 2 (28,6 %) que nos corpos de prova do moído (11,5 %). Também observa-se em ambos os casos a diminuição da alongação na ruptura (31 % nos corpos de prova da formulação 2 e 43 % no moído), a qual representa diminuição na zona de deformação plástica, relacionada à tenacidade do material [23]. Neste caso, a formulação 2 apresentou uma diminuição menor na alongação na ruptura, o que pode ser indício de menor fragilização deste sistema polimérico após o envelhecimento. Este resultado deverá ser confirmado pela avaliação da resistência ao impacto com entalhe, para que a hipótese seja válida.

Tabela 4.2: Resultados obtidos nos ensaios de tração nas amostras do moído e da formulação 2

Propriedade Amostra	Módulo de elasticidade em tração (E) (MPa)	Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
Moído t_0	2360 ± 132	47 ± 1	34 ± 2	13 ± 3
Moído t_1	2630 ± 93	49 ± 1	47 ± 1	7 ± 2
F.2 t_0	2235 ± 81	47 ± 1	33 ± 2	13 ± 1
F.2 t_1	2874 ± 140	51 ± 2	48 ± 1	9 ± 2

4.4.1.2 - Resistência ao impacto Izod com entalhe

Os resultados do teste de resistência ao impacto Izod são mostrados na Tabela 4.3 à seguir.

Tabela 4.3: Resultados obtidos no teste de resistência ao impacto Izod, com entalhe, a 23°C.

Amostra Propriedade	Moído t₀	Moído t₁	F.2 t₀	F.2 t₁
Resistência ao Impacto (J/m)	117	84	112	82
Desvio Padrão	9	5	5	4

Os resultados de resistência ao impacto com entalhe não confirmaram a hipótese sugerida pelo ensaio de tração, no qual a formulação 2 teria apresentado menor fragilização causada pelo processo de envelhecimento térmico acelerado. A resistência ao impacto média se manteve próxima nas duas amostras, com ambas apresentando uma queda de aproximadamente 28 % na resistência ao impacto com entalhe, após o envelhecimento. Os resultados foram muito semelhantes, evidenciando a queda significativa da resistência ao impacto após o processo de envelhecimento térmico acelerado. A reestabilização parece não ter produzido efeitos positivos na manutenção da propriedade de resistência ao impacto com entalhe. Deste modo, de acordo com o critério de avaliação das propriedades mecânicas, obteve-se as seguintes respostas:

- Nos ensaios de tração, os corpos de prova da formulação 2 apresentaram um desempenho superior na manutenção da elongação porém, seus corpos de prova também mostraram um maior aumento no módulo elástico, que pode indicar maior densidade de ligações cruzadas na fase elastomérica (polibutadieno).
- Os ensaios para o cálculo da resistência ao impacto não mostraram diferenças significativas entre a tenacidade dos corpos de prova do moído e da formulação 2.
- As avaliações das propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao impacto ao longo das etapas de envelhecimento térmico do material não caracterizaram diferenças significativas no desempenho dos corpos de prova do moído e da formulação 2 ao longo das etapas de envelhecimento térmico do material.

4.4.2 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)

4.4.2.1 - Índice de carbonila

Os resultados da determinação do índice de carbonila dos pellets e corpos de prova t_0 e t_1 da formulação 2 e do moído são mostrados na Tabela 4.4. Os índices de carbonila foram calculados de acordo com a equação (2.1).

A variação de índice de carbonila relativo encontrada nas amostras do moído, apesar de menor em valores absolutos que a encontrada na formulação 2, é bastante significativa. O aumento do índice de carbonila está relacionado ao ataque à dupla ligação, e a consequente diminuição da concentração destas no polímero [18]. O moído apresentou um valor

superior do índice de carbonila desde o reprocessamento, observado nos pellets, até os corpos de prova envelhecidos. O aumento deste índice ao longo dos processos foi pequeno, o que pode indicar que a maior parte da degradação ocorreu na etapa inicial de reprocessamento, confirmando que o ABS é bastante sensível ao processamento.. Por outro lado, a formulação 2 apresentou um valor bem menor de índice de carbonila após o reprocessamento, registrando um aumento neste índice após o processo de envelhecimento dos corpos de prova.

Tabela 4.4: Variação do Índice de carbonila ao longo das etapas de utilização das amostras

Amostra	Índice de carbonila	Corpos de prova não envelhecidos	Corpos de prova envelhecidos
	Pellets	(t_0)	(t_1)
Moído	0,35	0,35	0,37
F.2	0,20	-	0,30

A ausência de um resultado de índice de carbonila da amostra dos corpos de prova t_0 da formulação 2 se deve à não identificação de um pico na região da carbonila ($1720-1730\text{ cm}^{-1}$), que provavelmente é consequência da reestabilização do material.

4.4.2.2 - Índice de duplas ligações

A Tabela 4.5 mostra os resultados obtidos na determinação do índice de duplas ligações das amostras do moído e da formulação 2. Estes valores foram calculados de acordo com a equação (2.2).

Tabela 4.5: Variação do Índice de duplas ligações ao longo das etapas de utilização das amostras

Índice de duplas ligações Amostra	Pellets	Corpos de prova não envelhecidos (t ₀)	Corpos de prova envelhecidos (t ₁)
Moído	1,0	0,96	0,57
F.2	1,32	0,91	0,71

Os resultados da Tabela 4.5 confirmam as suposições iniciais da seção 4.1.2, segundo as quais o início da degradação estaria ocorrendo na fase elastomérica e que, devido a este fato, não estariam sendo observadas variações nas propriedades reológicas do material fundido. Observa-se que o índice de duplas ligações após o reprocessamento é maior no material da formulação 2. Além disto, a diminuição deste índice ao longo dos processos de envelhecimento foi bem maior no material moído sem reestabilização, indicando que está ocorrendo uma degradação termooxidativa mais severa no material não reestabilizado. Porém, estas transformações não foram detectadas nos testes de estabilidade ao processamento da etapa de pré-seleção de formulações, mesmo após cinco processamentos na extrusora ou após 30 minutos de teste no Reômetro de torque Haake. O aumento do índice de carbonila, acompanhado da

diminuição do índice de duplas ligações, confirmam as características degradativas do ABS [17-20].

4.4.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados de Tempo de indução oxidativa (OIT) e Tempo de máxima oxidação (OMT) são mostrados à seguir nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6: Resultados de Tempo de indução oxidativa OIT ao longo das etapas de envelhecimento térmico

Amostra	Tempo de indução oxidativa (OIT) Pellets	Corpos de prova não envelhecidos	Corpos de prova envelhecidos
		(t ₀)	(t ₁)
Moído	0,45	0,50	0,76
F.2	0,57	0,52	0,52

A determinação do Tempo de indução oxidativa e Tempo de máxima oxidação através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) geralmente é empregada para avaliar o desempenho de antioxidantes durante o processamento de materiais termoplásticos [8] ou seja, é um teste de avaliação da estabilidade ao processamento. Deste modo, explica-se o comportamento muito semelhante do material reprocessado sem estabilização (moído) e o material reestabilizado (formulação 2) durante a determinação do Tempo de indução oxidativa (OIT).

As amostras do moído e da formulação 2 apresentaram-se altamente instáveis à temperatura, na presença de oxigênio, iniciando muito rapidamente a reação de oxidação. Praticamente não nota-se qualquer

diferença de estabilidade entre as amostras, de acordo com os resultados de OIT.

Tabela 4.7: Resultados de Tempo de máxima oxidação (OMT) ao longo das etapas de envelhecimento térmico

Tempo de máxima oxidação (OMT) Amostra	Pellets	Corpos de prova não envelhecidos (t ₀)	Corpos de prova envelhecidos (t ₁)
Moído	1,17	3,39	3,22
F.2	6,24	5,63	2,91

Conforme observado nos testes de estabilidade ao processamento das seções 4.1.1 e 4.1.2, houve pequenas diferenças entre a formulação 2 e o moído. De fato, a estabilidade ao processamento avaliada pelos critérios de índice de fluidez, reometria de torque e OIT foi muito semelhante nas duas amostras. Diferenças um pouco mais acentuadas são observadas nas medidas de Tempo de máxima oxidação (OMT), nas quais observa-se que as amostras da formulação 2 apresentaram resultados levemente melhores antes do envelhecimento e resultados equivalentes às amostras do moído após o envelhecimento.

5 - Conclusões

A partir deste estudo, realizado sobre o reprocessamento de ABS, procurou-se conhecer os efeitos dos ciclos de processamento/utilização no desempenho geral do material e, deste modo, estimar sua capacidade real de reciclagem/reutilização em aplicações de engenharia. As conclusões resultantes deste estudo são:

1. Ocorreram variações muito pequenas nas taxas de fluxo (M.F.I. 5/200) do material reestabilizado (formulações 1-4) e do material não reestabilizado (moído) ao longo dos processamentos. Este resultado indica que a degradação termooxidativa não afetou as propriedades reológicas do material.
2. Não foi possível detectar o início de processos degradativos no ABS através de testes no Reômetro de torque Haake. Não foram verificadas alterações no torque de equilíbrio ao longo do tempo de ensaio.
3. A degradação imposta ao material durante os testes de estabilidade ao processamento não produziu alterações nas propriedades reológicas, relacionadas ao peso molecular do material. *que influencia nestes resultados*
4. No processamento de ABS a fase polibutadieno sofre degradação termooxidativa muito rapidamente, porém esta degradação não foi observada através da avaliação das propriedades reológicas do material.
5. As técnicas de caracterização termoanalíticas mostraram que a degradação termooxidativa da fase polibutadieno inicia-se rapidamente em temperaturas elevadas. A utilização de um sistema de reestabilização não foi capaz de conferir proteção contra o início da termooxidação. Contudo, a

reestabilização produziu efeitos no sentido de reduzir levemente a cinética da reação e assim retardar a ocorrência do pico de máximo na curva de oxidação.

6. A técnica de caracterização por espectroscopia no infravermelho identificou variações na concentração de produtos de reação termooxidativa (aumento do sinal relativo à grupos carbonílicos) e no sinal relativo à um elemento estrutural característico da cadeia polimérica (diminuição do sinal relativo à insaturação).
7. Os efeitos da ocorrência da termooxidação, observados através da técnica de espectroscopia no infravermelho, foram menos pronunciados na amostra reestabilizada (formulação 2).
8. A caracterização das propriedades mecânicas indicou um comportamento semelhante entre a amostra sem reestabilização (moído) e a amostra reestabilizada (formulação 2). A ocorrência da degradação termooxidativa provocou uma diminuição da resistência ao impacto do ABS, que foi praticamente igual nas duas amostras (moído e formulação 2).
9. O reprocessamento de ABS deve ser realizado com cuidado, para tentar prevenir a degradação pronunciada da fase polibutadieno. Apesar de o reprocessamento aparentemente não necessitar reestabilização, de acordo com critérios como propriedades reológicas ou mecânicas, a degradação severa do material causa profundas alterações na estrutura da fase polibutadieno, que podem resultar em alterações indesejáveis nas propriedades visuais dos produtos acabados.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Pesquisar a utilização de formulações de antioxidantes especificamente desenvolvidas para a fase elastomérica polibutadieno.
2. Estudar correlações entre a deterioração das propriedades visuais e a degradação termooxidativa do ABS.
3. Realizar estudos sobre a cinética da reação de oxidação do ABS e estabelecer o processamento mais adequado em relação à oxidação.
4. Estudar a influência da temperatura e do tempo de processamento na degradação da fase elastomérica polibutadieno.
5. Determinar critérios de falha em relação às aplicações pretendidas para os produtos à base de ABS reprocessado.
6. Realizar estudos de determinação de consumo de aditivos durante a degradação do terpolímero ABS.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM D 5033-90 Standard Guide for the Development of Standards Relating to the Proper Use of Recycled Plastics.
2. Hauss, A. F. Possibilities and limits for plastic recycling. International Polymer Science and Technology, vol.21 no. 6 , p.153, 1994.
3. Wogroly, E. Current views and future trends in plastic recycling. International Polymer Science and Technology, vol.21 no 6, p.74 1994.
4. Ehrig, R. J. Plastics Recycling - Products and Processes , Hanser Publishers, 1992, 289p.
5. Bledzki, A. D. & Nowaczek, W. Identification of plastics in waste and materials and methods for their recycling. International Polymer Science and Technology, vol.21 no. 8, p.73 1994.
6. Agnelli, J. A. M. Degradação e Estabilização de Polímeros. Apostila do curso da Associação Brasileira de Polímeros, São Carlos-SP, 1992.
7. Schnabel, W., Polymer Degradation: principles and practical applications. Hanser Publishers, 1981 227p.
8. Gächter/Müller (Ed.) Plastics Additives, third ed., Hanser Publishers, 1990.
9. Henninger, F. & Gugumus, F. & Pedrazzetti, E. Processing, Heat and Light Stabilization of Polyolefins. In: Seminário técnico sobre Polímeros III. Salvador-Ba, Setembro; 1984, 57p.

10. Pospisil, J. Improvement of recycled plastic by restabilization, International Polymer Science and Technology, vol.21, no. 6, p. 54, 1994.
11. Drake, W. O. et alli. - The Role of Processing Stabilizers in Recycling of Polyolefins, In: Recycle '91, Davos 1991, p.D1.1.
12. Herbst, H et alli Property Improvement of Recycled Plastics by Restabilization In: Collected Papers of the ReC'93 International Recycling Congress, Palexpo, Geneva, Switzerland 1993, p.332.
13. Herbst, H et alli. Restabilization Produces High Quality Recycled Polyolefins, Kunststoffe German Plastics, vol 82, no. 9, 1992.
14. Gugumus, F. The Use of Accelerated Test in the evaluation of antioxidants and Light Stabilizers In: Developments in Polymer Stabilization-8, Scott, G. (Ed.), Elsevier Applied Science, 1987,p.239.
15. Sousa, J. A. Termoplásticos de Engenharia. Apostila do curso sobre termoplásticos de engenharia da Associação Brasileira de Polímeros, São Carlos-SP, 1992, 116 p.
16. Echte, A. Rubber-Toughned Styrene Polymers: A Review In: Rubber-Toughned Plastics, Riew, C.K., Editor, ACS 222, American Chemical Society, Washington, D.C., 1989.
17. Adeniyi, J. B. and Kolawole, E. G. Thermal and Photodegradation of Unstabilized ABS, European. Polymer Journal, vol.20, n 1, pp.43-47, 1984.

18. Kolawole, E. G. and Scott, G. , Stabilization of ABS with Bond Sinergistic Stabilizers Added as Masterbatches, Journal of Applied Polymer Science, vol. 26, 2581-2592 1981.
19. Abdel-Razik, E.A.,Aspects of Degradation and Stability of ABS Copolymers. I. Effect of β -Carotene As Antioxidant. Journal of Pol. Science: Part A:Polymer Chem., vol 27, 343-355 , 1989.
20. Davis, A. and Simm, D. Weathering of Polymers, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1986, 294 p.
21. Thermal and light stabilization of ABS, Basle, Swizerland, Ciba-Geigy Ltd.
22. ASTM D 1238 - 90b Standard Test Method for Flow Rates os Thermoplastics by Extrusion Plastometer
23. Hummel, D.O. (ed), Polymer Spectroscopy, 1^a ed., Dusseldorf, Verlag Chemie, 1974, 401 p.
24. Billmeyer, F. W., Jr. Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons, 3^a ed., 1984, 578 p.
25. Babetto, A. S., Fotoestabilização de Polipropileno Pigmentado com Negro de Fumo e Carredado com Talco, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, DEMa, UFSCar, São Carlos, SP, 157 p., Dissertação de Mestrado, 1995.
26. Dutra, E.C.D., Estudo da Termooxidação e Fotooxidação do Polietileno de Baixa Densidade Contendo Negro de Fumo e Estabilizantes Químicos,

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, DEMa, UFSCar, São Carlos, SP, 122 p., Dissertação de Mestrado, 1994.

27. Netzsch Annual for Science and Industry, vol. 2 TA for Polymer Engineering, Selb-Wüzburg, 1993
28. Ogorkiewicz, R.M., Thermoplastics - Properties and Design, John Wiley & Sons, 1976, 248 p.
29. ASTM D 638M - 89. Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics (Metric)
30. ASTM E 6 - 89. Standard Terminology Relating to Methods of Mechanical Testing
31. ASTM D 256 - 90b. Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastics and Electric Insulation Materials.
32. Manrich, S. Apostila ministrada em aula. UFSCar

APÊNDICE A

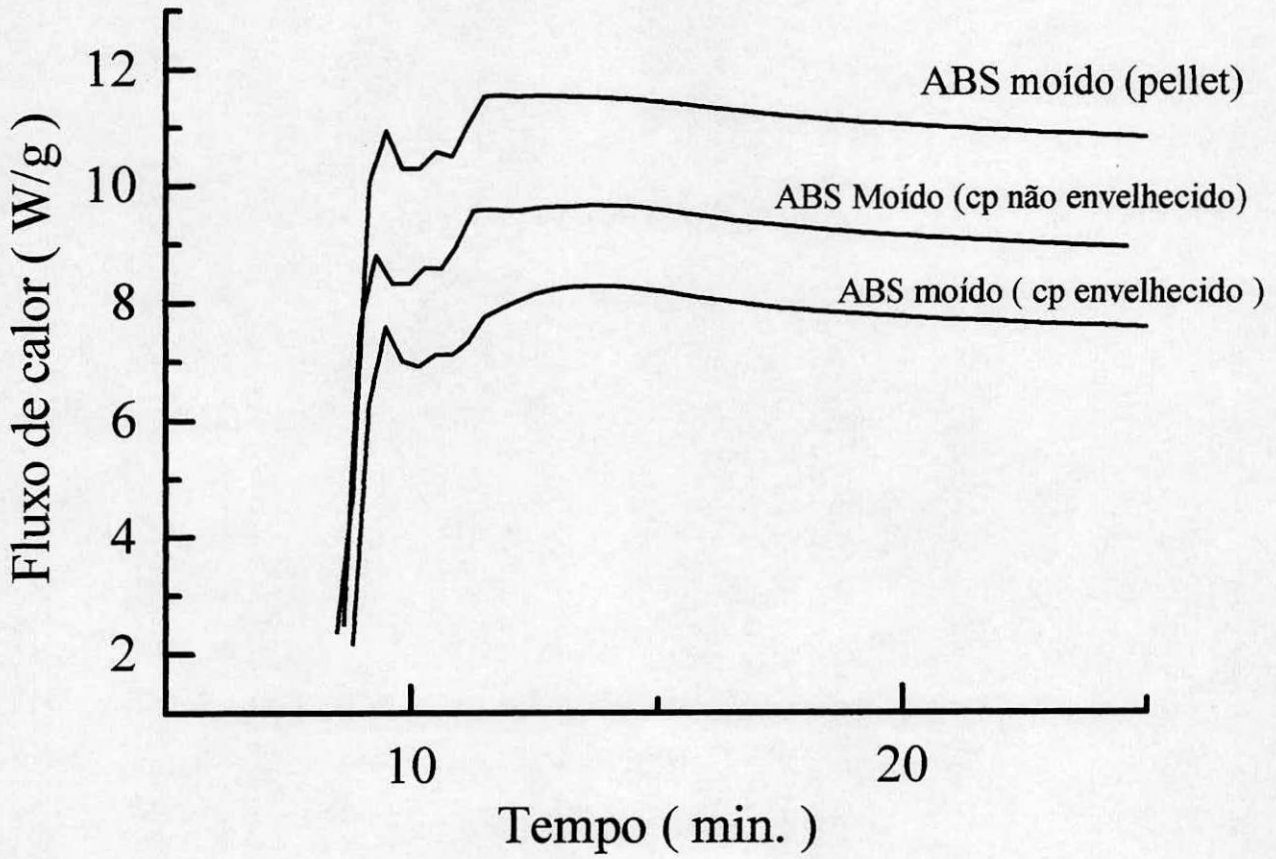


Figura A-1: Curva de oxidação obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC); Temperatura: 200°C; Amostra: Moído

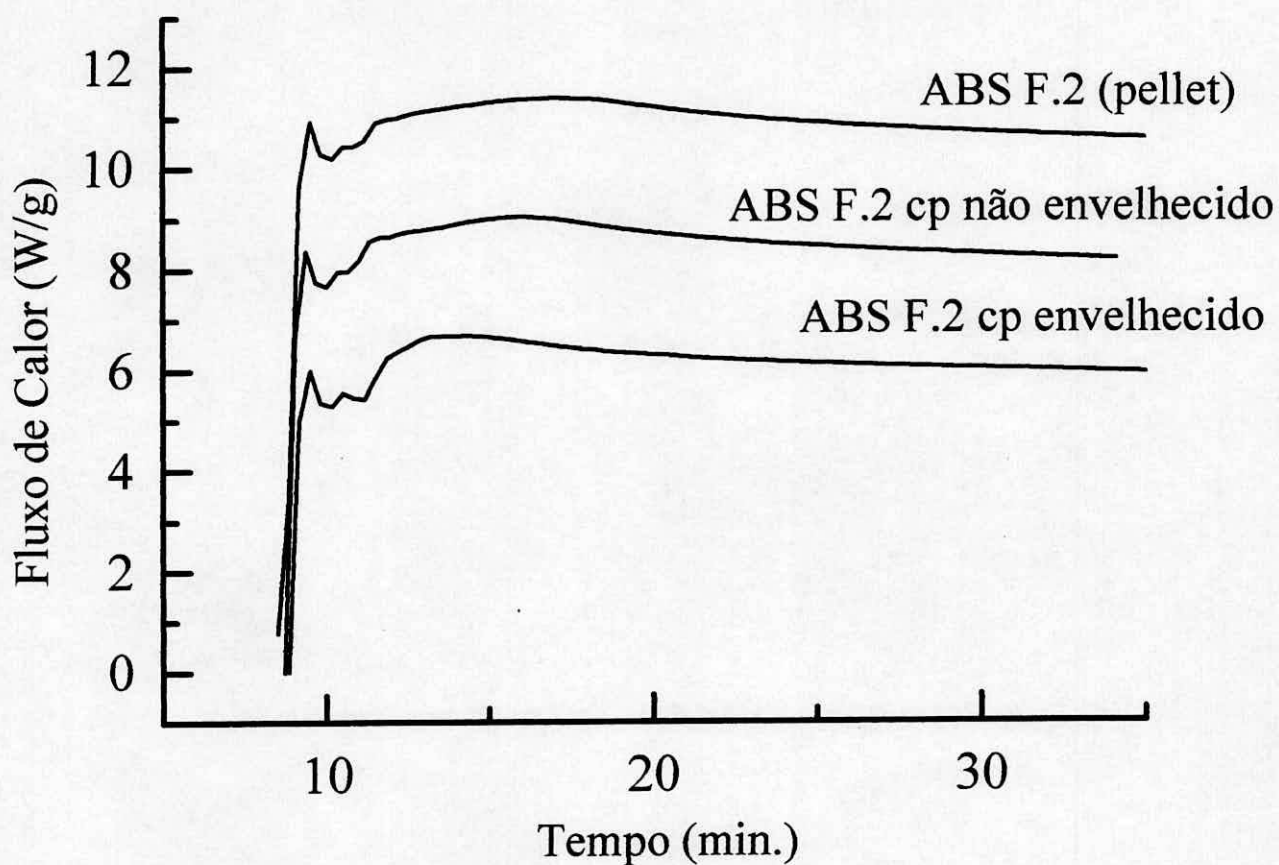


Figura A-2: Curva de oxidação obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC); Temperatura: 200°C; Amostra.: Formulação 2

