

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

THIAGO BUENO CONSUL

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ARGILAS EM POLIESTIRENO DE ALTO
IMPACTO RECICLADO DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS
(REEE)**

Sorocaba

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

THIAGO BUENO CONSUL

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ARGILAS EM POLIESTIRENO DE ALTO
IMPACTO RECICLADO DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS
(REEE)**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais para obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Profa. Dra. Jane Maria
Faulstich de Paiva

Sorocaba

2018

Bueno Consul, Thiago

Avaliação da utilização de argilas em poliestireno de alto impacto reciclado de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) / Thiago Bueno Consul. - 2018.

98 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Jane Maria Faulstich de Paiva

Banca examinadora: Virgínia Aparecida da Silva Moris, Maria Lúcia Pereira Antunes Silva

Bibliografia

1. Poliestireno de alto impacto. 2. argila. 3. REEE. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Thiago Bueno Consul, realizada em 26/04/2018:

Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar

Profa. Dra. Virginia Aparecida da Silva Moris
UFSCar

Profa. Dra. Maria Lúcia Pereira Antunes Silva
UNESP



Agradecimentos

Primeiramente agradeço a todos que participaram do desenvolvimento deste trabalho, especialmente meus pais Neide e Álvaro pelo apoio aos estudos, amor e paciência.

A minha orientadora Jane Maria Faulstich de Paiva por proporcionar essa oportunidade na minha evolução acadêmica, proporcionando novos conhecimentos e o desenvolvimento de um trabalho de qualidade.

A Cristina Belli e a Sinctronics pelos materiais fornecidos e equipamentos disponíveis para o bom desenvolvimento do projeto.

Aos técnicos de laboratório Plínio, Leonardo, Isis e Ronaldo, que deram suporte e permitiram a ocorrência adequada das análises desenvolvidas.

A minha namorada Anna por sempre acreditar e me incentivar a continuar em frente e dar o meu melhor e me ajudar no que for possível.

Aos meus amigos Eduardo, Anderson, Karina, Meire, Bárbara, Janine, Amanda e Fabrício, pelos bons momentos de distração e também de estudos.

A CAPES pela bolsa de estudos.

RESUMO

CONSUL, Thiago Bueno. Título. 2018. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2018.

Devido à alta produção de polímeros no mundo, muitos resíduos poliméricos são gerados e reciclados com baixo investimento tecnológico, para serem incorporados em produtos simples, como sacolas plásticas e recipientes. Os polímeros de engenharia, com propriedades específicas e com substâncias nocivas ao ser humano, necessitam de triagem e reciclagem adequadas. Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) se enquadram na categoria de alto valor e periculosidade e não é adequado descartá-los em aterros devido à inviabilidade econômica e ambiental. O polímero usado neste trabalho foi o poliestireno de alto impacto (HIPS) reciclado, um dos mais utilizados em equipamentos eletroeletrônicos devido à sua alta absorção de choques mecânicos. Assim, foram moldadas placas por dois métodos, primeiramente, pelo método de compressão a quente, em prensa hidráulica, utilizando HIPS reciclado e adição de quatro tipos distintos de argilas bentonitas (sem organofilização: TecmasGeo, CloisiteNa e as organofílicas Claytone 40 e Cloisite 15A), obtendo-se compósitos. Posteriormente, os compósitos também foram obtidos pela extrusão do HIPS com as respectivas argilas, com a intenção de melhorar a dispersão destas no polímero e, depois, moldados por compressão a quente na mesma prensa hidráulica. Os compósitos foram avaliados através de ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, como também analisados por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados dos ensaios mecânicos do HIPS reciclado apresentaram valores próximos ao HIPS virgem da literatura. Os ensaios de tração dos compósitos contendo argilas Tecmas Geo e CloisiteNa apresentaram resistências à tração ($14,25 \pm 2,02$ MPa e $11,46 \pm 4,06$ MPa) próximos aos do HIPS reciclado ($12,74 \pm 0,51$ a $13,28 \pm 0,60$ MPa). Os módulos de elasticidade do HIPS reciclado e dos compósitos ensaiados em tração foram similares, com valores em torno de 1400 MPa. Porém, o uso de argilas organofilizadas reduziu as propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos. Os resultados de ensaios de impacto dos compósitos contendo argila Tecmas ($90,8 \pm 7,8$ J/m) foram próximos aos do HIPS reciclado ($88,5 \pm 7,0$ e $98,9 \pm 13,4$ J/m), enquanto os compósitos com as demais argilas apresentaram valores inferiores a 80 J/m. Resultados semelhantes foram obtidos ao extrudar a argila com o HIPS reciclado. Nas análises por termogravimetria, a variação das curvas dos compósitos para temperaturas mais elevadas está relacionada à maior interação da matriz polimérica com as argilas organofílicas e maior estabilidade térmica. Nas análises de DSC não foram observadas variações nas temperaturas relacionadas ao polibutadieno e poliestireno. Apesar do decréscimo em algumas propriedades mecânicas dos compósitos, as argilas podem ser utilizadas como retardantes de chamas e agentes deslizantes no reprocesso dos polímeros, facilitando a moldagem de materiais poliméricos reciclados.

Palavras-chave: poliestireno de alto impacto, argila, REEE, compósitos, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Due an annually increase of polymer production, lots of residues are being generated and recycled by low technology investments and it is used to produce simple material, as bags and containers. However, engineering polymers that have specific properties, and toxic components that could cause harm to humans, require proper sorting and recycling. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) residues have these characteristics polymers and is not suitable to discard high value residues because of its economic and environmental inviability. In this context, the recycled high impact polystyrene from this study is important and the second most used polymer in EEE due to its mechanical properties. Two different methods were used, compression molding with heating was used in a hydraulic press with recycled HIPS and different types of bentonite clays (untreated from Tecmas and CloisiteNa and also organophilic clays as Claytone 40 and Cloisite 15A). Also, these composites were also obtained by extrusion with each clay to improve its dispersion and molded by compression with heating in the same hydraulic press. The composites were mechanically evaluated in tensile, flexural and impact strength, as also for thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results of the mechanical tests of the recycled HIPS presented values close to the virgin HIPS of the literature. The tensile strength results from composites with Tecmas and CloisiteNa clays (14.25 ± 2.02 and 11.46 ± 4.06 MPa) were close to the recycled HIPS (12.74 ± 0.51 MPa to 13.28 ± 0.60 MPa). Recycled HIPS tensile modulus and its composites were similar and with values around 1400 MPa. However, the use of organophilic clays reduced the mechanical tensile and flexural properties of the composites. Impact strength from HIPS/Tecmas clay composites (90.8 ± 7.8 J/m) were close to recycled HIPS (88.5 ± 7.0 e 98.9 ± 13.4 J/m), other composites were under 80 J/m. Similar results were obtained with extruded composites of HIPS/Clay in mechanical tests. Thermogravimetric analysis demonstrated variation in graphic curves with higher temperatures related to the elastomer degradation and better clay interaction due its organophilic properties. While in DSC results were not possible to observe any variation in temperatures related to polybutadien and polystyrene. Despite the decrease in some mechanical properties from the composites, using clay is an option for flame retardancy and to smooth polymer reclying and molding of new materials.

Key words: high impact polystyrene, clay, WEEE, recycled, composites, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção e geração de resíduos mundial de plásticos entre 2010 e 2015 segundo PlasticsEurope e Baldé et al. (2015) em milhões de toneladas.	19
Figura 2: Troca iônica da argila utilizando sais de amônio e a expansão das lamelas.....	30
Figura 3: Fotografia do HIPS reciclado no formato de pellets sem presença de argilas.....	31
Figura 4: Fotografias de placas dos polímeros HIPS moldados para, posteriormente, serem cortados corpos de prova para (a) ensaio de flexão e (b) ensaio de tração e impacto.	32
Figura 5: Fotografia do ensaio de flexão sendo realizado em um corpo de prova.	34
Figura 6: Fotografia do ensaio de tração sendo realizado.	35
Figura 7: Fotografias: (a) do equipamento de impacto utilizado, (b) de um corpo de prova posicionado para o ensaio de impacto Izod.	36
Figura 8: Fotografia do microscópio eletrônico de varredura (MEV).	37
Figura 9: Fotografia do durômetro portátil.	37
Figura 10: Fotografia do equipamento de análise por Termogravimetria.	38
Figura 11: Fotografia do equipamento de análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC).	39
Figura 12: Fotografia do equipamento utilizado nas análises de espectro de infravermelho.....	39
Figura 13: Corpos de prova de HIPS sem argila: (a) antes e (b) após os ensaios de flexão.....	40

Figura 14: Gráficos dos ensaios de flexão de 10 corpos de prova do (a) primeiro lote e 10 corpos de prova do (b) segundo lote de HIPS reciclado sem adição de argila.	41
Figura 15: Corpos de prova de HIPS com argila Cloisite 15A (a) antes e (b) após os ensaios de flexão.	44
Figura 16: Corpos de prova para tração do HIPS reciclado lote 2 (a) antes e (b) depois do ensaio.	45
Figura 17: Corpos de prova para tração do compósito de HIPS com argila Cloisite Na (a) antes e (b) após ensaio.	45
Figura 18: Corpos de prova para tração do compósito extrusado de HIPS com argila Cloisite Na (a) antes e (b) após ensaio.....	46
Figura 19: Gráficos dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do (a) primeiro e 12 corpos de prova do (b) segundo lote do HIPS reciclado.	47
Figura 20: Gráfico dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do compósito de HIPS reciclado com argila sem tratamento.	47
Figura 21: Gráfico dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do compósito de HIPS reciclado com argila Cloisite Na.....	48
Figura 22: Gráfico dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do compósito de HIPS reciclado com argila Cloisite 15A.	48
Figura 23: Gráfico dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do compósito de HIPS reciclado com argila Claytone 40.	48
Figura 24: Região de ruptura após ensaio de tração dos compósitos com argila de coloração creme e HIPS reciclado de cor branca acinzentada.	50
Figura 25: Defeitos apresentados na moldagem do HIPS reciclado no formato de bolhas devido a liberação de voláteis durante o processo de moldagem. ..	51

Figura 26: Corpos de prova de HIPS reciclado com argila Cloisite 15A e entalhados para os ensaios de impacto Izod (a) antes e (b) após ensaio de impacto.....	52
Figura 27: Imagem de MEV da fratura dos corpos de prova após ensaio de impacto: (a) HIPS reciclado lote 1 e (b) HIPS reciclado do lote 3.	56
Figura 28: Análise de EDS dos corpos de prova do (a) HIPS reciclado sem argila e (b) HIPS reciclado com argila Tecmas Geo.....	56
Figura 29: Imagem de MEV da fratura dos compósitos de Cloisite Na preparados no molde, após ensaio de impacto: (a) aumento de 50x e (b) aumento de 500x.....	57
Figura 30: Imagem de MEV da fratura dos compósitos de Claytone 40 preparados no molde, após ensaio de impacto: (a) aumento de 50x e (b) aumento de 500x.....	58
Figura 31: Imagem de MEV da fratura dos compósitos de Tecmas Geo preparados na extrusora, após ensaio de impacto: (a) aumento de 50x e (b) aumento de 500x.....	59
Figura 32: Imagem de MEV da fratura dos compósitos de Claytone 40 preparados na extrusora, após ensaio de impacto: (a) aumento de 50x e (b) aumento de 500x.....	59
Figura 33: Gráficos das análises térmicas (a) termogravimetria e da (b) termogravimetria derivada para os lotes 1, 2 e 3 do HIPS reciclado sem argila.	61
Figura 34: Gráficos das análises térmicas (a) termogravimetria e da (b) termogravimetria derivada para o HIPS reciclado e os compósitos com argila.	63
Figura 35: Gráficos das análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial do HIPS reciclado e compósitos com argila.....	66
Figura 36: Espectro do infravermelho dos HIPS virgem e reciclado.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de argilas utilizadas com HIPS reciclado no preparo dos compósitos e respectivas características.	33
Tabela 2: Comparativo das propriedades mecânicas dos ensaios de flexão dos HIPS reciclados e dos respectivos compósitos contendo HIPS em <i>pellets</i> e argilas de diferentes tipos.....	42
Tabela 3: Comparativo das propriedades mecânicas dos ensaios de flexão dos HIPS reciclados e dos respectivos compósitos obtidos por extrusão do HIPS em <i>pellet</i> com argilas de diferentes tipos.	42
Tabela 4: Comparativo das propriedades mecânicas do ensaio de tração entre o HIPS reciclado puro e compósitos com argila produzidos no molde.....	46
Tabela 5: Comparativo das propriedades mecânicas do ensaio de tração entre o HIPS reciclado e compósitos extrusados com argila.....	47
Tabela 6: Comparativo dos ensaios de impacto Izod do HIPS reciclado com diversos tipos de argila comparado ao HIPS reciclado.	52
Tabela 7: Comparativo dos ensaios de impacto Izod do HIPS reciclado e extrusado com diversos tipos de argila comparado ao HIPS reciclado.	53
Tabela 8: Resultados obtidos no ensaio de dureza Shore A do HIPS reciclado e compósitos preparados por moldagem e extrusão.....	60
Tabela 9: Resultados da análise de TGA/DTG com Temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura máxima (Tmáx) do HIPS reciclado.	62
Tabela 10: Resultados da análise de TG/DTG com Temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura máxima (Tmáx) do HIPS reciclado e compósitos com argila.....	64

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. Objetivos Gerais.....	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.....	19
3.2. Reciclagem de polímeros.....	23
3.3. Poliestireno de Alto Impacto (<i>High Impact PolyStyrene</i> - HIPS).....	27
3.4. Compósitos de HIPS e argila.....	28
4. METODOLOGIA.....	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Métodos.....	32
4.2.1. Moldagem dos polímeros reciclados.....	32
4.2.2. Moldagem dos compósitos com argilas.....	33
4.3. Ensaio Mecânicos.....	34
4.3.1. Ensaio de Flexão.....	34
4.3.2. Ensaio de Tração.....	35
4.3.3. Ensaio de Impacto IZOD.....	35
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.5. Ensaio de Dureza.....	37
4.6. Termogravimetria.....	38
4.7. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	38
4.8. FTIRs.....	39
4.9. Análise estatística dos resultados dos ensaios mecânicos.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1. Ensaio Mecânicos.....	40
5.1.1. Ensaio de Flexão.....	40
5.1.2. Ensaio de Tração.....	45
5.1.3. Ensaio de Impacto.....	51
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
5.3. Dureza.....	60
5.4. Termogravimetria.....	60
5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	65

5.6. FTIRs.....	67
6. CONCLUSÕES.....	69
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	71
8. REFERÊNCIAS	72
APÊNDICE A.....	80
APÊNDICE B.....	82
APÊNDICE C	89
APÊNDICE D	94
APÊNDICE E.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i> – Acrilonitrila Butadieno Estireno.
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> - Refletância Total Atenuada
CTAB	<i>Cetyl trimethylammonium bromide</i> - Brometo de Cetrimônio
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i> - Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	<i>Derivative Thermogravimetric</i> - Termogravimetria Derivada
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EEE	Equipamento Eletroeletrônico
HIPS	<i>High Impact PolyStyrene</i> – Poliestireno de Alto Impacto
MSW	<i>Municipal Solid Waste</i> – Resíduo Sólido Municipal.
NAFTA	<i>North American Free Trade Agreement</i> - Tratado Norte-Americano de Livre Comércio
PB	Polibutadieno
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PS	Poliestireno
PSW	<i>Plastic Solid Waste</i> – Resíduos Sólidos de Plástico.
REEE	Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos.
SBR	<i>Styrene butadiene rubber</i> – Elastômero de estireno butadieno
SBS	<i>Styrene-Butadiene-Styrene</i> – Estireno-Butadieno-Estireno
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> - Termogravimetria

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros constituem uma das classes de materiais mais produzidos e utilizados no mundo. Em 2015, a produção mundial de polímeros foi de aproximadamente 322 milhões de toneladas, com aumento de 40% na produção de polímeros quando comparada ao ano de 2005. O Brasil e outros países da América Latina produzem 4,4% da demanda mundial (PlasticsEurope, 2015). Aproximadamente 35% do polímero produzido é utilizado na fabricação de embalagens de bens não duráveis, como alimentos (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009), tornando curto o ciclo de vida da embalagem, gerando descarte rápido e em grande quantidade. Os polímeros também são utilizados na produção de recipientes para líquidos, tecidos, equipamentos eletrônicos, construção civil, setor aeroespacial, etc. devido à alta versatilidade, leveza e baixo custo de produção quando comparados a outros materiais como metais, cerâmicas, madeira, pois possuem uma gama de propriedades físico-químicas específicas (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009; Cholake *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2016). Aproximadamente 90% dos polímeros são produzidos utilizando fontes não renováveis, como o petróleo, produção esta que consome entre 4 a 8% da matéria-prima extraída na natureza (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009).

Dentre os destinos para descarte dos resíduos poliméricos (PSW – *Plastic Solid Waste*) os aterros são os mais utilizados, e os polímeros compõe entre 8 a 14% dos resíduos sólidos municipais (MSW – *Municipal Solid Waste*) no mundo (Arulrajah *et al.*, 2017). Nesses locais os polímeros são despejados e ficam em contato direto com o solo e atmosfera, contribuindo para a geração de riscos à saúde da sociedade e ao meio ambiente. Com o crescimento da produção, a quantidade de resíduos também aumentou, tornando a utilização de aterros pouco viável economicamente devido à escassez de áreas para depositar os resíduos, aumentando o custo de descarte e tornando-se um meio não sustentável (Al-Salem *et al.*, 2017).

Destaca-se que esse tipo de resíduo pode levar centenas de anos para decompor no ambiente em que foi descartado e, geralmente, apresenta substâncias tóxicas como retardantes de chama, pigmentos, e alguns outros aditivos que tornam esse resíduo um contaminante de alto potencial, pois

podem afetar as águas subterrâneas, aumentar a emissão de gases do efeito estufa, além de outros riscos ambientais (Singh *et al.*, 2016).

Dentre os materiais descartados, os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) compõem cerca de 20% dos resíduos sólidos plásticos gerados no mundo. Esses equipamentos possuem entre 10 a 30% de sua massa composta por polímeros (Gourmelon, 2015; Wang *et al.*, 2015; Wang e Xu, 2014). Esses polímeros utilizados nos equipamentos eletroeletrônicos (EEE) possuem propriedades específicas e qualidade superior aos polímeros utilizados em embalagens descartáveis, devido a este alto valor agregado, torna-se interessante a reciclagem (Brennan, Isaac e Arnold, 2002).

Para reduzir custos e riscos ambientais gerados pelo descarte crescente dos polímeros, a reciclagem se tornou uma opção considerável, principalmente, devido ao fato de 80% dos resíduos plásticos serem formados por termoplásticos (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009; Ratnasari, Nahil e Williams, 2017). Porém, a reciclagem é considerada uma terceira opção e deve ser evitada à primeira vista. Deve-se primeiramente tentar reduzir o volume de polímero produzido, tentar reutilizá-lo e, quando o resíduo não apresentar mais utilidade, deverá ser reciclado, caso viável economicamente. Reciclar, quando viável, permite reduzir o impacto ambiental, diferente de outros métodos de descarte ou produção do polímero virgem, com a redução dos usos de recursos naturais, de aterros e redução do consumo de energia necessária para a produção do polímero virgem (Campolina *et al.*, 2017; Gutiérrez *et al.*, 2016; Lino, Ismail e Cosso, 2013).

A reciclagem primária na indústria se torna vantajosa pelo processo ocorrer durante a produção de novos produtos utilizando rebarbas do polímero virgem, e com baixo impacto ambiental por não descartar material, além do custo reduzido por não ser necessário o transporte do material para aterros. Porém, a reciclagem secundária, deve possuir etapas de coleta, limpeza, separação de outros materiais (metais, cerâmicas, outros polímeros, etc.) para se obter um material homogêneo. Adicionalmente, esse processo pode se tornar inviável quando o material a ser reciclado está contaminado pelo uso ou descarte inadequado, necessitando também de transporte que irá gerar custos (Hamad, Kaseem e Deri, 2013; Li, Bai e McKechnie, 2016; Ratnasari, Nahil e Williams, 2017).

O processo de reciclagem modifica as propriedades mecânicas do polímero e pode afetar a qualidade do produto final por ser um processo mecânico, com moagem e altas temperaturas. A presença de contaminantes e degradação do polímero devido à umidade e radiação ultravioleta também modifica a estrutura química do polímero e suas propriedades (Al-Sabagh *et al.*, 2016; Benini, Voorwald e Cioffi, 2011).

No Brasil, investimentos na reciclagem e na gestão dos resíduos sólidos municipais (MSW) ainda estão em desenvolvimento, baseando-se na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), lei federal 12.305/2010, na qual se enquadram os resíduos plásticos (PSW – Plastic Solid Waste). A PNRS torna responsáveis os fabricantes de equipamentos contendo plástico, na participação da gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos; ou seja, os torna responsáveis não apenas pela reciclagem, mas também pelo descarte adequado junto ao poder público (BRASIL, 2010).

Aproximadamente 20% dos municípios do Brasil possuem gerenciamento regular da coleta seletiva dos resíduos sólidos municipais. Com relação à produção e coleta de resíduos, estimativas indicam que 21% dos plásticos são reciclados mecanicamente no Brasil, mas apenas 3% dos resíduos sólidos plásticos são adequadamente gerenciados e passam por uma triagem para serem reciclados (Echegaray e Hansstein, 2017; Foelster *et al.*, 2016; Hirayama e Saron, 2015). Projeções indicam que, no período de 2010-2030, haverá um total de 22,4 milhões de toneladas de REEE acumulado, que serão direcionadas para aterros (Souza, de, Cucchiara e Ereio, 2016).

Alguns estudos realizados por Chimanowsky Junior *et al.* (2014) e Cholake *et al.* (2017) envolveram a interação de polímeros com cargas argilosas com intenção de alterar as propriedades mecânicas para aplicação específica. Porém, é necessário avaliar o comportamento dos polímeros após sofrerem os processos mecânicos e térmicos da reciclagem, ou seja, como suas propriedades mecânicas são alteradas e se sua aplicação poderá ser a mesma do polímero virgem.

Poucos estudos foram desenvolvidos até então sobre o uso de argilas como cargas em polímeros de alto impacto, virgens ou reciclados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

O enfoque do trabalho se baseia no reaproveitamento do HIPS (*High Impact PolyStyrene* – Poliestireno de Alto Impacto) reciclado proveniente de REEE, e possível utilização de argilas como cargas para avaliar comparativamente as propriedades mecânicas e térmicas do compósito obtido.

2.2. Objetivos Específicos

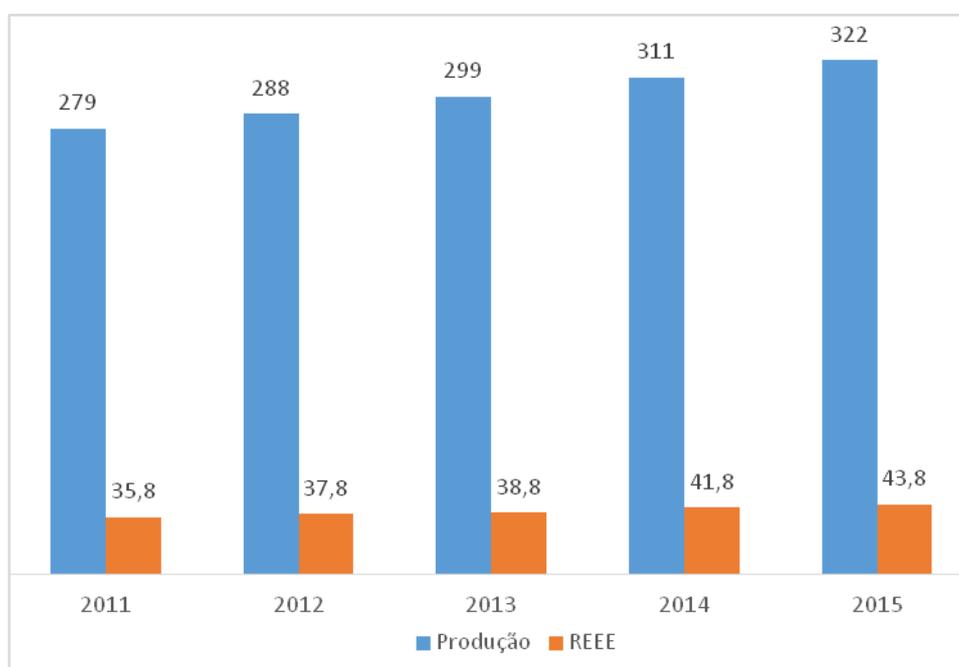
- Definir as condições de moldagens, por compressão a quente, adequadas para o HIPS reciclado e com cargas de quatro tipos de argila, obtendo-se compósitos.
- Avaliar as propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto do HIPS reciclado e dos compósitos moldados com as argilas.
- Avaliar as propriedades térmicas por termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria (DSC) do HIPS reciclado e dos compósitos com argilas, e identificar possíveis interferências na estabilidade térmica causadas pela presença de uma carga mineral.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.

Após o início da produção industrial de polímeros em 1940, a produção e geração de resíduos plásticos têm seguido uma tendência de crescimento. O relatório da PlasticsEurope (2015) apresenta dados relacionados à produção, demanda e gestão dos resíduos plásticos no mundo. A produção mundial de plásticos cresceu em 40% entre os anos de 2005-2015, ultrapassando 300 milhões de toneladas de plástico produzido (Figura 1).

Figura 1: Produção e geração de resíduos mundial de plásticos entre 2010 e 2015 segundo PlasticsEurope e Baldé et al. (2015) em milhões de toneladas.



Nesse cenário mundial, a liderança é tomada pela China com 27,8% da produção de plásticos (no caso, apenas termoplásticos e poliuretanas), seguido pelo NAFTA (Tratado Norte-Americano de Livre Comércio) e Europa, ambos com participação de 18,5%, enquanto o Brasil e os outros países constituintes da América Latina, produzem 4,4% da demanda mundial desses plásticos (Gourmelon, 2015).

Os polímeros são muito utilizados por serem materiais versáteis, com enorme variedade, cada qual apresentando propriedades mecânicas e

químicas que se adequam ao uso desejado, podendo substituir metais, madeira, cerâmicas, entre outros componentes. Por serem materiais mais leves que os metais, os polímeros substituíram parcialmente alguns metais em aviões e automóveis, proporcionando ganho de potência e redução do uso de combustíveis (Hopewell, Dvorak e Kosior, 2009).

A aplicabilidade dos polímeros varia conforme sua estrutura, permitindo seu uso na agricultura, produção de equipamentos eletroeletrônicos, no setor automotivo, construção, usos doméstico e pessoal. A utilização adequada do polímero, por exemplo, pode resultar na baixa reatividade e boa estabilidade ao armazenar outros materiais ou componentes químicos (Ratnasari, Nahil e Williams, 2017). Também podem ser resistentes à umidade, prolongando a durabilidade do equipamento/produto revestido. Adicionalmente, muitos polímeros apresentam baixa condutibilidade elétrica, sendo utilizado em fios e placas de circuito elétrico, proporcionando proteção e funcionamento adequado de sistemas que necessitam de energia elétrica (Al-Salem *et al.*, 2017).

É possível notar que na União Europeia o setor de embalagens se sobressai no uso de polímeros, compondo 39,9% do mercado, em seguida tem-se o uso abrangente dos plásticos nos lares ou uso pessoal, como móveis, utensílios domésticos, de esporte, que atingem os 22,4%. Na construção civil a porcentagem de polímeros utilizados é de 19,7%, cerca de 8% é utilizado na produção automotiva, 3,3% dos polímeros são utilizados no setor de agricultura e 5,8% é a quantia de polímeros utilizados na produção de equipamentos eletroeletrônicos (PlasticsEurope, 2015).

No Brasil, as proporções de utilização de polímeros são próximas às da Europa, diferenciando-se na produção de materiais para construção civil e para automóveis com respectivamente 25,7 e 12,1% dos polímeros utilizados nesses setores (ABIPLAST, 2015).

O baixo custo de produção dos polímeros também colabora para a substituição de outros materiais nessas diversas áreas, no entanto, o uso excessivo contribui com o aumento de resíduos plásticos depositados em aterros, um problema econômico e ambiental (Cholake *et al.*, 2017; Hamad, Kaseem e Deri, 2013; Singh *et al.*, 2016; Wong *et al.*, 2015).

Os resíduos plásticos que são descartados no mundo compreendem entre 8-14% dos resíduos sólidos municipais, tendo-se como principal meio de descarte os aterros. Porém, o descarte de resíduos plásticos em aterros apresenta alto custo pela redução do espaço físico, pois os polímeros demoram centenas de anos para se degradarem e há o perigo de contaminação do meio ambiente devido à possibilidade de presença de componentes tóxicos nos polímeros (Ratnasari, Nahil e Williams, 2017).

Alguns países utilizam a incineração para eliminação de resíduos poliméricos, aproveitando-os para a produção de energia; porém, assim como no caso dos aterros, este método pode causar contaminação do meio ambiente, principalmente, pela liberação de gases do efeito estufa (Baldé *et al.*, 2015; Lino, Ismail e Cosso, 2013). Em países mais desenvolvidos e que possuem políticas voltadas ao tratamento dos REEE, são realizadas coletas específicas para preparar os materiais para os processos de reciclagem mecânica e produzir novos produtos, evitando contaminações ao serem despejados em aterros ou serem incinerados (Arulrajah *et al.*, 2017; Cholake *et al.*, 2017; Hopewell, Dvorak e Kosior, 2009).

Os REEE podem ser considerados como equipamentos eletroeletrônicos que foram descartados por se tornarem obsoletos, perdendo sua principal utilidade. Esses equipamentos, geralmente, apresentam em sua composição materiais como metais, vidros, cerâmicas, plásticos, placas de circuito e aditivos perigosos e tóxicos (Beigbeder *et al.*, 2013; Bhutta, Omar e Yang, 2011; Hamad, Kaseem e Deri, 2013). Nesse grupo, se enquadram as seguintes categorias (Baldé *et al.*, 2015; Campolina *et al.*, 2017):

- Linha branca: Equipamentos de resfriamento, lavadoras de roupa, ar condicionado;
- Linha marrom: Telas, monitores, televisões, etc.;
- Linha azul: aspirador de pó, micro-ondas, ventiladores, calculadoras, furadeiras, secadores de cabelo, etc.;
- Linha verde: celulares, GPS, computadores e impressoras.

Um fator que afeta o aumento de resíduos gerados de plásticos é o avanço tecnológico, cada vez mais eficiente, tornando os equipamentos

eletroeletrônicos, como os computadores, celulares, equipamentos domésticos, etc., rapidamente obsoletos devido à curta vida útil ou tecnologia limitante. Na necessidade de se obter o equipamento mais recente do mercado, o modelo ultrapassado é descartado (Baldé *et al.*, 2015; Beigbeder *et al.*, 2013; Bhutta, Omar e Yang, 2011; Echegaray e Hansstein, 2017).

Apesar dos polímeros não serem os componentes em maior quantidade nos REEE, os valores chegam até 30% em massa dependendo da categoria dos equipamentos; e tais quantias não podem ser ignoradas, bem como pela qualidade dos polímeros com propriedades específicas utilizados nesses equipamentos (Martinho *et al.*, 2012; Peeters *et al.*, 2014; Taurino, Pozzi e Zanasi, 2010).

Dentre os principais polímeros de engenharia presente nos REEE tem-se a acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliestireno de alto impacto (HIPS), polipropileno (PP), estireno-acrilonitrila (SAN), poliestireno (PS), poliuretano (PU), poliamida (PA) e blendas de policarbonato (PC/ABS), por serem mais resistentes em comparação aos *commodities*. A composição e/ou combinação destes polímeros nos equipamentos varia dependendo da aplicabilidade (Beigbeder *et al.*, 2013; Brennan, Isaac e Arnold, 2002; Martinho *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2016; Wang e Xu, 2014).

Na composição dos EEE (equipamentos eletroeletrônicos), além dos metais e polímeros que são utilizados com frequência, estão presentes alguns metais pesados, como mercúrio e chumbo. Para se evitar incêndios, também são inseridos retardantes de chamas devido a passagem de corrente elétrica. Essas substâncias são constituídas, principalmente, por bromo e consideradas altamente tóxicas para o ser humano (Martinho *et al.*, 2012; Peeters *et al.*, 2014). Por isso é necessário evitar os descartes em aterros, incineração ou reciclagens informais, sem os devidos equipamentos de proteção individual (EPI), para não causar riscos à saúde da população, enquanto novos compostos são desenvolvidos para substituí-las e prover as qualidades necessárias aos polímeros utilizados em EEE (Baldé *et al.*, 2015; Bhutta, Omar e Yang, 2011).

Geralmente, condições sofridas pelos polímeros descartados, como radiação ultravioleta (UV) e umidade, promovem degradação e/ou modificação da estrutura química, podendo causar quebra de cadeias poliméricas (*chain scission*) e/ou ligações cruzadas (*chain crosslinking*) entre as cadeias poliméricas, aumentando a fluidez do polímero sem alterar o módulo de elasticidade (Grassi, Forte e Pizzol, 2001; Vilaplana, Ribes-Greus e Karlsson, 2006, 2010). A degradação pode ocorrer por meio de processos fotooxidativos, degradação térmica e hidrólise, que irão agir nas ligações químicas dos polímeros, mudando a estrutura da macromolécula e, conseqüentemente, poderão ocorrer alterações nas propriedades físicas e mecânicas do material. A degradação dos polímeros pode ser notada por aumento da fragilidade do material, e mudança de cor ao sofrer radiação UV e exposição à umidade (Benini, Voorwald e Cioffi, 2011; Parres e Crespo, 2011).

No Brasil, a regulamentação do gerenciamento dos resíduos sólidos foi adotada em 2010 com a lei federal 12.305/2010, intitulada de Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Esse acordo setorial tem por finalidade responsabilizar os fabricantes, comerciantes, órgãos públicos e os consumidores sobre o destino final dos resíduos gerados, incluindo os EEE, pilhas, baterias, lubrificantes, agrotóxicos, etc. Direcionando o descarte correto e possibilitar a reciclagem de materiais de alta qualidade, evitando-se contaminações e riscos à saúde humana (Foelster *et al.*, 2016).

3.2. Reciclagem de polímeros

Em países subdesenvolvidos é comum ocorrer crescimento na produção dos plásticos sem o devido investimento e aumento no gerenciamento dos resíduos, proporcionando problemas no descarte dos resíduos sólidos plásticos em aterros. Atualmente, os aterros estão saturados e não são mais considerados sustentáveis economicamente e ambientalmente. Os custos estão elevados devido a redução de espaço disponível para descarte e pelas possíveis contaminações causadas por substâncias tóxicas, como algumas presentes nos EEE (Arulrajah *et al.*, 2017; Wong *et al.*, 2015).

Dentre os plásticos descartados, os termoplásticos compõem 80% dos PSW gerados pelo ser humano (Beigbeder *et al.*, 2013). Nesse grupo de polímeros, devido à estrutura com longas cadeias moleculares que interagem entre si por ligações intermoleculares, tem essas interações enfraquecidas devido ao aquecimento do material durante os processos de reciclagem. Os termoplásticos possuem determinadas temperaturas de fusão, e ao atingir temperaturas superiores a estas, irão apresentar características de um material borrachoso, devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas (Canevarolo Jr, 2010). Essas características possibilitam a reciclagem por processos termomecânicos, que consistem em fundir os polímeros para tomarem novas formas, sem modificar significativamente suas propriedades físicas e mecânicas (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009).

A reciclagem é um meio de se utilizar o polímero que constitui um material que não é mais útil e não pode ser mais reaproveitado, servindo apenas como fonte de matéria-prima para a produção de um novo produto. Dependendo do valor agregado ao polímero, evita-se altos gastos de energia na confecção de um produto em processos que utilizariam polímero virgem, consequentemente reduzindo os impactos ambientais (Foelster *et al.*, 2016).

Os setores industriais que fabricam produtos contendo plásticos, metais, entre outros materiais; são considerados como principais fontes de emissão de CO₂, devido a queima de combustíveis fósseis. Essa contribuição de gases do efeito estufa (GEE) também ocorre nos aterros, onde os plásticos geralmente são despejados (Gutiérrez *et al.*, 2016; Lino, Ismail e Cosso, 2013). Portanto, a reciclagem dos materiais plásticos propõe a conservação de recursos naturais e energia, proporcionando a redução de emissão dos GEE como reportado em um trabalho sobre reciclagem de polímeros de REEE (Campolina *et al.*, 2017). Em relação à produção de ABS e HIPS virgem, nesse trabalho, foi constatada a redução acima de 80% na produção de CO₂, enquanto a redução do gasto de energia foi de aproximadamente 90%.

Estudos indicam a reciclagem mecânica como a mais viável por ser capaz de competir tecnicamente e economicamente com os outros métodos devido à sua simplicidade, com redução de gastos em energia, emissão de CO₂ e de outros poluentes quando comparada à produção do polímero virgem.

A reciclagem pode se tornar inviável devido a gastos com coleta, transporte e separação/limpeza de materiais contaminados. Com aumento de etapas no preparo do polímero, mais investimentos são necessários, podendo tornar inviável a reciclagem do material (Campolina *et al.*, 2017; Hamad, Kaseem e Deri, 2013; Ratnasari, Nahil e Williams, 2017).

As dificuldades da reciclagem mecânica se iniciam com a separação entre polímeros pois, as características mecânicas e qualidade do polímero reciclado dependem da pureza obtida após o processo. Mistura de polímeros durante a reciclagem tendem a formar materiais de qualidade inferior em relação às propriedades mecânicas e aumenta a dificuldade em prever as propriedades reológicas, tornando inviável a aplicabilidade desses materiais em produtos de alta qualidade (Beigbeder *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015).

Dentre as diversas propriedades dos polímeros, incluindo o HIPS, a tenacidade é uma das principais propriedades mecânicas que decaem na presença de outros polímeros, com isso o material se torna menos resistente ao impacto e frágil, necessitando assim a utilização de compatibilizantes, que irão elevar o custo da reciclagem (Barthes *et al.*, 2012). Além da contaminação por outros polímeros, a presença de aditivos e substâncias retardantes de chamas se tornaram um problema devido as respectivas toxicidades. Por isto, novas políticas estão sendo empregadas ao redor do mundo para se evitar o uso de materiais contendo, principalmente, brometos, mercúrio e chumbo (Peeters *et al.*, 2014; Taurino, Pozzi e Zanasi, 2010).

Além da possível contaminação por outros materiais e da degradação no meio em que os EEE e REEE se encontram, a reciclagem mecânica, provavelmente, modifica propriedades mecânicas do polímero, pois envolve redução do tamanho das peças por moagem temperaturas elevadas para fundir o polímero e atingir a viscosidade adequada para extrusão e produção dos *pellets*. Essas temperaturas podem quebrar e/ou formar novas ligações químicas entre as cadeias poliméricas, reduzindo a fluidez do material (Hamad, Kaseem e Deri, 2013; Luzuriaga, Kovářová e Fortelný, 2006; Parres e Crespo, 2011).

No Brasil, a simbologia aplicada nas peças poliméricas facilita a identificação da composição polimérica, conforme a NBR13230 (ABNT – NBR13230, 2006), porém esse método não abrange todos os polímeros comercializados, apenas alguns grupos. Para sanar essa deficiência na identificação dos polímeros, uma separação industrial adequada dos polímeros deve utilizar processos com análises no infravermelho, Raman e Raio-X (Beigbeder *et al.*, 2013).

A reciclagem inadequada ocorre e deve ser evitada com apoio de leis e fiscalização. O uso de métodos não adequados ou convencionais, apesar do baixo custo e rapidez do processo, poderá afetar o meio ambiente e a saúde das pessoas, além de proporcionar uma matéria-prima de baixa qualidade. Essa reciclagem informal é recorrente em países como a China, que produzem grande quantidade de EEE e também importam REEE de diversos países para reciclagem, principalmente pelo alto valor agregado nesses equipamentos (Kasper, Bernardes e Veit, 2011; Vazquez e Barbosa, 2016).

Em relação a todos resíduos sólidos gerados no Brasil, apenas 20% dos municípios possuem gerenciamento adequado desses resíduos municipais. Além disso, apenas 3% desses resíduos gerados são devidamente tratados por métodos de reciclagem (Echegaray e Hansstein, 2017).

Estima-se que 21,7% dos polímeros são reciclados por processos mecânicos e possuem baixa qualidade por falta de separação rigorosa e precaução com contaminantes, sendo utilizado em produtos de baixo custo, como sacos e sacolas. A reciclagem de REEE no Brasil com separação adequada deste tipo de resíduo e o seu reprocessamento é realizado por poucas empresas (Campolina *et al.*, 2017).

Os estudos de Brennan, Isaac e Arnold (2002) avaliaram as propriedades mecânicas do ABS e HIPS reciclado de REEE e não observaram mudanças significativas no módulo de elasticidade, tensão máxima e temperatura vítrea destes polímeros. Porém, a reciclagem reduziu a ductilidade e a resistência ao impacto quando comparadas a estas propriedades dos polímeros virgens (Vazquez e Barbosa, 2016). Para recuperar as propriedades mecânicas dos polímeros relacionadas a ductilidade e resistência ao impacto,

adicionaram elastômeros como estireno-butadieno-estireno (SBS) e butadieno-estireno (SBR). As propriedades mecânicas foram afetadas devido a degradação dos elastômeros que compõem os polímeros, isso ocorre porque os elastômeros são sensíveis à degradação devido as ligações químicas duplas que necessitam de pouca energia para serem rompidas e formando novas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (Vazquez e Barbosa, 2016; Vilaplana *et al.*, 2011).

3.3. Poliestireno de Alto Impacto (*High Impact PolyStyrene* - HIPS)

Os EEE são compostos por metais, cerâmicas e polímeros, como ABS, HIPS e PC/ABS, e estes três correspondem a 50% dos materiais poliméricos recuperados dos REEE. Em relação a constituição dos polímeros presentes nos EEE, o HIPS corresponde em média por 20%, uso inferior apenas em relação ao ABS que compõe 45% dos plásticos de engenharia (Beigbeder *et al.*, 2013; Souza, de, Cucchiara e Ereio, 2016; Tarantili, Mitsakaki e Petoussi, 2010).

A principal característica do HIPS é sua alta tenacidade, não presente no PS puro, o que permite ao HIPS competir com o ABS e outros polímeros resistentes ao impacto (Cunha *et al.*, 2013). Essa característica ocorre no HIPS devido à presença de cadeias elastoméricas que absorvem a energia do impacto, proporcionando maior tenacidade ao polímero (Cunha *et al.*, 2013; Peng *et al.*, 2014).

A obtenção do HIPS não pode ser considerada uma blenda, pois não ocorre apenas a mistura do PS com PB. É necessário que ocorra polimerização *in situ* do PS na presença do PB para formação de pequenos domínios elastoméricos. Durante essa polimerização, formam-se ligações químicas de grafitação na interface entre os dois polímeros (Ribeiro, Domingues e Riegel, 2012). A fração de PB utilizada na estrutura do HIPS está entre 5-15% em massa, valores superiores não realizam reações de grafitação com a matriz de PS, dificultando a dispersão e formando aglomerados de PB pela matriz, não proporcionando as propriedades mecânicas de resistência ao impacto desejadas (Beigbeder *et al.*, 2013; Brun, Bourson e Margueron, 2013;

Chimanowsky Junior *et al.*, 2014; Grassi, Forte e Pizzol, 2001). Além da resistência ao impacto, a estrutura do HIPS proporciona maior resistência aos líquidos orgânicos, óleos e graxas em comparação ao PS puro (Ribeiro, Domingues e Riegel, 2012).

As propriedades mecânicas do HIPS, principalmente, a resistência ao impacto e alongamento máximo, são afetados diretamente pela degradação do polímero. Apesar do PS representar 85% da constituição do HIPS e ser suscetível à fotodegradação, os domínios de polibutadieno, são considerados os iniciadores da degradação pela facilidade de quebra da ligação química dupla, tornando-se reativo e gerando reações em cadeia, afetando inclusive o PS (Júnior, Júnior e Hemkemeier, 2014; Nunes *et al.*, 2016; Parres e Crespo, 2011).

3.4. Compósitos com argila

Algumas aplicações necessitam de materiais com propriedades específicas e os polímeros apresentam certas limitações; como alternativa, alguns tipos de reforços e cargas são utilizados em polímeros para melhorar as propriedades mecânicas e/ou térmicas obtendo-se compósitos (Ferreira *et al.*, 2011).

Sabe-se que os materiais poliméricos reciclados tendem a ter suas propriedades mecânicas alteradas, e a adição de reforços ou cargas possibilita a obtenção de um compósito viável economicamente e adequado para uso em determinadas áreas ou produtos específicos. A adição de cargas pode ser realizada nas últimas etapas do processo de reciclagem, durante a extrusão, melhorando a dispersão da carga no polímero (Arora, Choudhary e Sharma, 2011).

Diversos tipos de cargas podem ser utilizadas junto aos polímeros, como as argilas que são cargas minerais, alterando sua resistência à tração e ao impacto. A escolha da carga irá depender da interação com o polímero, pois uma baixa adesão, geralmente, resulta em um compósito com propriedades mecânicas inferiores. Além das cargas, também é possível utilizar fibras sintéticas como as de vidro e as poliaramidas, ou as fibras vegetais, por serem

matéria-prima de fontes renováveis (Ferreira *et al.*, 2011; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

A produção de compósitos com argila vem se destacando por diversos fatores. Ferreira e colaboradores (2011) observaram aumento na dureza de um compósito de poliolefina termoplástica e argila. Porém avaliar a compatibilidade e a proporção adequadas são indispensáveis na produção de um compósito de qualidade superior ao polímero reciclado, bem como a dispersão adequada da carga no polímero. Nos ensaios de Chimanowsky Junior *et al.* (2014) foram observados diminuição no alongamento até ruptura e aumento no módulo de tensão com o aumento da concentração (de 1 a 5 %) da carga argilosa em HIPS reciclado.

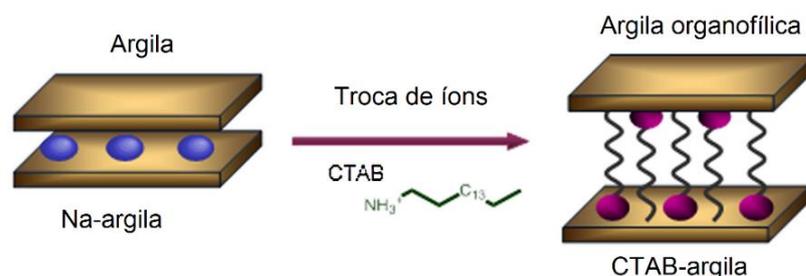
O uso das argilas se destaca por serem materiais de baixa densidade que podem ser utilizadas em quantidades que variam entre 1-5% em massa, não afetando a massa final e o custo do compósito. Além das propriedades mecânicas atribuídas às argilas, o uso destas pode auxiliar no reprocessamento dos polímeros, facilitando a reciclagem, e isso ocorre devido ao aumento da viscosidade na fusão do polímero ao formar ligações cruzadas e aumentar a massa molar do polímero (Remili *et al.*, 2011).

Outra possível aplicabilidade das argilas é como um retardante de chama, ambientalmente correto. As argilas podem ser utilizadas por dificultar a difusão do oxigênio na estrutura do polímero, como o HIPS, que são altamente inflamáveis. Ainda, os retardantes de chama atuais são altamente tóxicos, por serem compostos de metais pesados ou à base de brometos (Gando *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2017)

Dentre as argilas utilizadas, destaca-se a bentonita que possui principalmente o argilomineral montmorilonítico em sua estrutura química. No entanto, para a argila interagir efetivamente com os polímeros, geralmente, é necessário um tratamento químico por meio de trocas catiônicas, o qual favorece a interação da argila com o polímero e recebe o nome de organofilização (Anadão, Wiebeck e Valenzuela-Díaz, 2011; Gando *et al.*, 2015; Nunes *et al.*, 2016). Nessa troca, os cátions de sódio são substituídos por cátions de sais quaternários de amônio com facilidade por serem

monovalentes. Esses sais possuem massa molecular superior aos cátions de sódio, expandindo as camadas da estrutura argilosa, tornando a argila organofílica, conforme esquema da Figura 2 (Silva *et al.*, 2012; Zapata *et al.*, 2013).

Figura 2: Troca iônica da argila utilizando sais de amônio e a expansão das lamelas.



Fonte: Zapata *et al.* (2013)

Essa nova estrutura esfoliada é considerada uma nanopartícula devido ao espaçamento entre as lamelas na ordem de nanômetros, região onde haverá interação com os polímeros e possibilitando assim a formação de um material nanocompósito (Zapata *et al.*, 2013).

Nesse estudo os preenchimentos com as argilas foram realizados tanto na forma convencional, na qual a argila funciona apenas como enchimento, podendo ser considerado um microcompósito, como na produção de nanocompósitos devido a presença do polímero entre camadas das argilas organofilizadas (Alexandre e Dubois, 2000). A intercalação da argila organofílica com o polímero pode ser realizada pela fusão do polímero, como por exemplo, durante a moldagem do material ou do processo de extrusão do polímero, nesse segundo caso, aumentando a dispersão da argila na matriz polimérica (Wang *et al.*, 2003).

Os nanocompósitos de polímero com argila podem formar polímeros com maior dureza, tenacidade, viscosidade, resistência ao fogo, estabilidade térmica e diversas outras propriedades. Tais modificações irão depender principalmente da estrutura molecular do polímero e da interação desse material com a argila (Gando *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2017).

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado o HIPS reciclado, proveniente de REEE coletados pela empresa Sintronics (Sorocaba-SP) de diversas fontes (computadores, notebooks, impressoras, etc.). No processo de separação, os materiais dos equipamentos descartados, dentre eles plásticos, vidros, metais, foram desmontados e separados para reduzir a quantidade de contaminantes e evitar mistura entre os diversos tipos de polímeros e cores.

Primeiramente, foi realizada a separação manual das peças por simbologia de identificação dos polímeros conforme ABNT NBR13230; em seguida, os polímeros foram separados por análise de espectroscopia no infravermelho próximo nas peças de cores claras. No caso das peças escuras foi utilizada a espectroscopia no infravermelho por pirólise. Após as peças serem devidamente separadas, para facilitar a extrusão e melhorar a homogeneidade do polímero reciclado, as peças foram moídas e extrusadas em formato de grânulos (*pellets*, Figura 3).

Neste trabalho foram utilizados três lotes distintos durante a pesquisa. A principal diferença entre os lotes foi a origem dos materiais utilizados na reciclagem, afetando inclusive sua coloração (branco, cinza e preto) e o processo de separação, reduzindo a presença de contaminantes.

Figura 3: Fotografia do HIPS reciclado no formato de pellets sem presença de argilas.



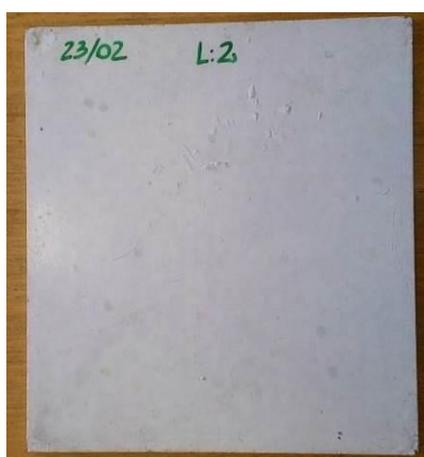
4.2. Métodos

4.2.1. Moldagem dos polímeros reciclados

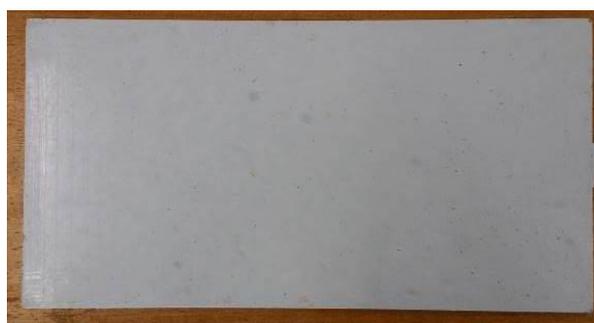
A partir do polímero reciclado (*pellet*) foram moldados novos materiais, por compressão a quente, no formato de placas com dimensões de 160mm x 180mm x 5 mm, e cortados em corpos de prova para os ensaios de flexão, e nas dimensões de 127mm x 250 mm x 3 mm cortados em corpos de prova para os ensaios de tração e de impacto.

Para as moldagens foram utilizados moldes metálicos em liga de alumínio, acoplados em uma prensa hidráulica (marca Marconi, modelo MA098 A/E, Figura 4), com aquecimento e pressão. Os moldes foram limpos com acetona, e aplicadas duas camadas de desmoldante à base de cera de carnaúba. O processo de moldagem foi realizado com aquecimento do molde até a temperatura de 210°C, temperatura próxima à temperatura de fusão do HIPS, e manteve-se na temperatura de moldagem por 30 minutos, com força de moldagem de 6 toneladas na prensa hidráulica. Anteriormente, foram feitos testes com temperaturas de moldagem a 200°C, porém, as placas apresentaram muitos defeitos no formato de bolhas.

Figura 4: Fotografias de placas dos polímeros HIPS moldados para, posteriormente, serem cortados corpos de prova para (a) ensaio de flexão e (b) ensaio de tração e impacto.



(a)



(b)

4.2.2. Moldagem dos compósitos com argilas

Para a moldagem dos compósitos foram utilizados 4 tipos de argilas bentonitas distintas. Duas das argilas não são organofilizadas, portanto, não possuem tratamento de troca catiônica. Em cada placa moldada foram utilizadas 2,5% em massa das argilas da Tabela 1. Durante os testes iniciais, notou-se ser inviável utilizar 5% em massa de argila no compósito, pois, o produto final tornou-se frágil com elevado volume de argila, dificultando a interação entre os *pellets* de HIPS.

Tabela 1: Tipos de argilas utilizadas com HIPS reciclado no preparo dos compósitos e respectivas características.

Argila	Característica
Tecmas Geo	Argila sem tratamento, concentração de 75% de bentonita.
Cloysite Na	Concentração de bentonita acima de 97%
Cloysite 15A	Bentonita tratada com sal de amônio quaternário. Utilizada como aditivo em plásticos. Modifica as propriedades mecânicas, fluxo de fluidos e é retardante de chama.
Claytone 40	Bentonita tratada com sal de amônio quaternário. Utilizada em tintas e resinas.

Para a produção dos compósitos as moldagens utilizando dois procedimentos:

- Adição manual das argilas: nas moldagens das primeiras placas foi realizada a adição do HIPS reciclado (*pellets*) e distribuição manual das respectivas argilas nos moldes metálicos. Na sequência, os moldes foram acoplados à prensa hidráulica para a realização da moldagem por compressão a quente dos compósitos a 210 °C, com o preparo anterior do molde com cera desmoldante.

- Extrusão do polímero com as argilas: no segundo modo de moldagem, o HIPS reciclado (*pellets*) foi processado juntamente com as respectivas argilas em uma extrusora dupla rosca da marca AX plásticos, modelo: AX DR 16:40, na temperatura máxima de 210 °C para obter-se um compósito no formato de pellets com maior dispersão da argila na matriz polimérica. Após extrusão, os compósitos foram aquecidos em uma estufa a 70 °C por 2 horas para reduzir a umidade e, posteriormente, realizar as respectivas moldagens das placas por

compressão a quente, conforme procedimento realizado para as outras moldagens dos compósitos.

4.3. Ensaio Mecânicos

4.3.1. Ensaio de Flexão

Para a realização dos ensaios de flexão, as placas de dimensões 160 x 180 x 5 mm foram cortadas nas medidas 127,0 x 12,7 mm, conforme a norma ASTM D790 de ensaio de flexão em três pontos. Foram obtidos um total de 12 corpos de prova por placa para realizar os ensaios de flexão (Figura 5).

Os ensaios foram realizados no equipamento da marca EMIC, modelo DL 10000, célula de carga de 2500 N, distância entre apoios de 82,0 mm e velocidade de ensaio de 2,2 mm/min, calculada conforme Equação 1. A partir dos ensaios de flexão, foram obtidos valores de resistência máxima em flexão, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade em flexão.

$$R = \frac{zL^2}{\epsilon d} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

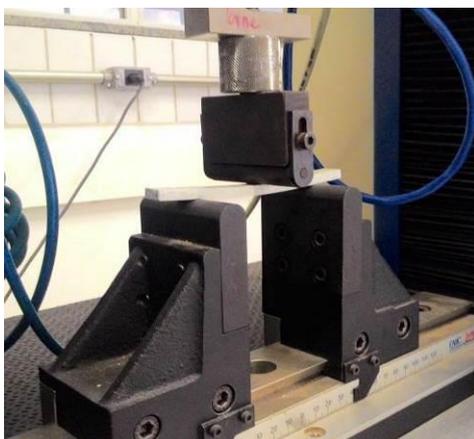
R = velocidade do ensaio;

Z = constante = 0,01;

L = distância entre os apoios = 16d;

d = espessura média das amostras.

Figura 5: Fotografia do ensaio de flexão sendo realizado em um corpo de prova.



4.3.2. Ensaio de Tração

Para os ensaios de tração (Figura 6), após as moldagens, as placas com medidas de 127 x 250 x 3 mm foram cortadas nas dimensões de 25 x 250 mm conforme norma ASTM D3039, utilizada para ensaios de tração de compósitos, resultando em 12 corpos de prova de cada lote.

Os ensaios de tração foram realizados em equipamento da marca EMIC, modelo DL 30000N, com célula de carga de 20kN e velocidade de ensaio de 5mm/min. Com isso foi possível avaliar algumas propriedades mecânicas do HIPS reciclado e dos compósitos, como a resistência máxima em tração, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade.

Figura 6: Fotografia do ensaio de tração sendo realizado.



4.3.3. Ensaio de Impacto IZOD

O preparo das amostras para ensaio de Impacto foi realizado com placas das mesmas proporções utilizadas para tração, com medidas de 127 x 250 x 3 mm, porém as amostras foram cortadas nas medidas de 63,5 x 12,7 x 3,0 mm, e entalhadas em 2,54 mm no formato "V".

Para o ensaio de resistência ao impacto foi utilizado o martelo de 1J conforme a norma ASTM D256, método Izod, em um equipamento da marca Instron Ceast, modelo 9050 (Figura 7).

Figura 7: Fotografias: (a) do equipamento de impacto utilizado, (b) de um corpo de prova posicionado para o ensaio de impacto Izod.



(a)



(b)

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fraturas dos corpos de prova ensaiados em impacto foram analisadas com a utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca HITACHI, modelo TM3000 (Figura 8). Para as análises, as amostras foram fixadas com fita de carbono no suporte, e não houve necessidade da realização do recobrimento metálico nas amostras. As análises foram realizadas com uma tensão de aceleração de 5kV, utilizando filamento de tungstênio, e o método de elétrons secundários.

Figura 8: Fotografia do microscópio eletrônico de varredura (MEV).



4.5. Ensaio de Dureza

As análises de dureza Shore A foram realizadas com o durômetro portátil da marca Instrutherm, modelo DP-100 (Figura 9). Foram realizadas 5 análises em cada corpo de prova de 3 mm de espessura e em regiões distantes em 12mm da borda do material. Os resultados foram coletados para realizar a média aritmética e análise estatística.

Figura 9: Fotografia do durômetro portátil.



4.6. Termogravimetria

A análise por termogravimetria (TGA - *Thermogravimetry Analysis*) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos moldados, presença de voláteis e resíduos não orgânicos, conforme norma ASTM D6370.

A análise foi realizada com amostras de, aproximadamente, 10 mg em cadinhos de teflon, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em um intervalo de temperatura de 30 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com atmosfera de nitrogênio, fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em um analisador termogravimétrico da marca Mettler Toledo, modelo TGA1 (Figura 10).

Figura 10: Fotografia do equipamento de análise por Termogravimetria.



4.7. Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das composições, presença de voláteis e resíduos não orgânicos, conforme norma ASTM D3418.

A análise foi realizada com amostras de aproximadamente 10 mg em cadinhos de teflon, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em um intervalo de temperatura de 30 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, com atmosfera de nitrogênio, fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em um analisador termogravimétrico da marca Mettler Toledo, modelo DSC1 (Figura 11).

Figura 11: Fotografia do equipamento de análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC).



4.8. FTIRs

Para a caracterização do HIPS reciclado, a análise de espectro de infravermelho foi realizada no equipamento Nicolet IR200 (Figura 12) com um total de 100 leituras, na resolução de 4 cm^{-1} e na faixa de análise de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, usando o módulo de ATR (Refletância Total Atenuada).

As amostras foram preparadas em formato de filmes a partir da fusão dos pellets para análise por ATR do polímero reciclado comparado ao HIPS virgem RT 441 da marca Innova.

Figura 12: Fotografia do equipamento utilizado nas análises de espectro de infravermelho.



4.9. Análise estatística dos resultados dos ensaios mecânicos

A partir dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos foram realizadas análises estatísticas com o *software* Assistat, versão 7.7, 2017. A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para comparar as médias das variáveis, identificando se os grupos de análise pertenciam ou não ao mesmo grupo. Também foi utilizado o método estatístico de Tukey, que avalia múltiplas comparações, no qual as variáveis obtidas são separadas em grupos por semelhança estatística, facilitando a visualização das diferenças entre os materiais avaliados.

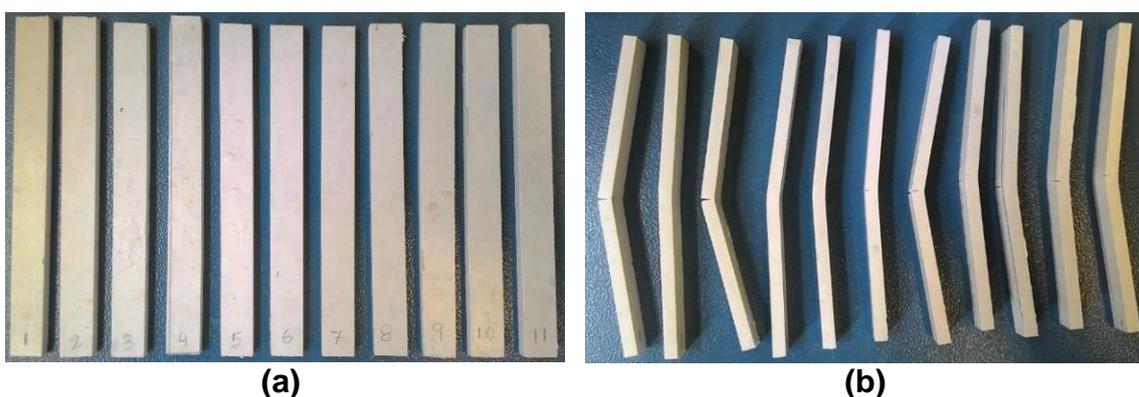
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio Mecânicos

5.1.1. Ensaio de Flexão

Os corpos de prova contendo HIPS reciclado do primeiro lote sem argila estão representados na Figura 13, na qual é possível observar que todos os corpos de prova, após os ensaios de flexão, não romperam completamente, formando trincas no centro do corpo de prova.

Figura 13: Corpos de prova de HIPS sem argila: (a) antes e (b) após os ensaios de flexão.



Na Figura 14 estão as curvas relacionadas aos ensaios de flexão dos corpos de prova de HIPS sem argila, e os demais gráficos estão no Apêndice

A. As propriedades dos materiais relacionados à resistência máxima, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade estão contidas na Tabela 2 e 3, para facilitar a comparação entre os dados dos compósitos com argila dispersa manualmente e dos compósitos extrusados, respectivamente.

Figura 14: Gráficos dos ensaios de flexão de 10 corpos de prova do (a) primeiro lote e 10 corpos de prova do (b) segundo lote de HIPS reciclado sem adição de argila.

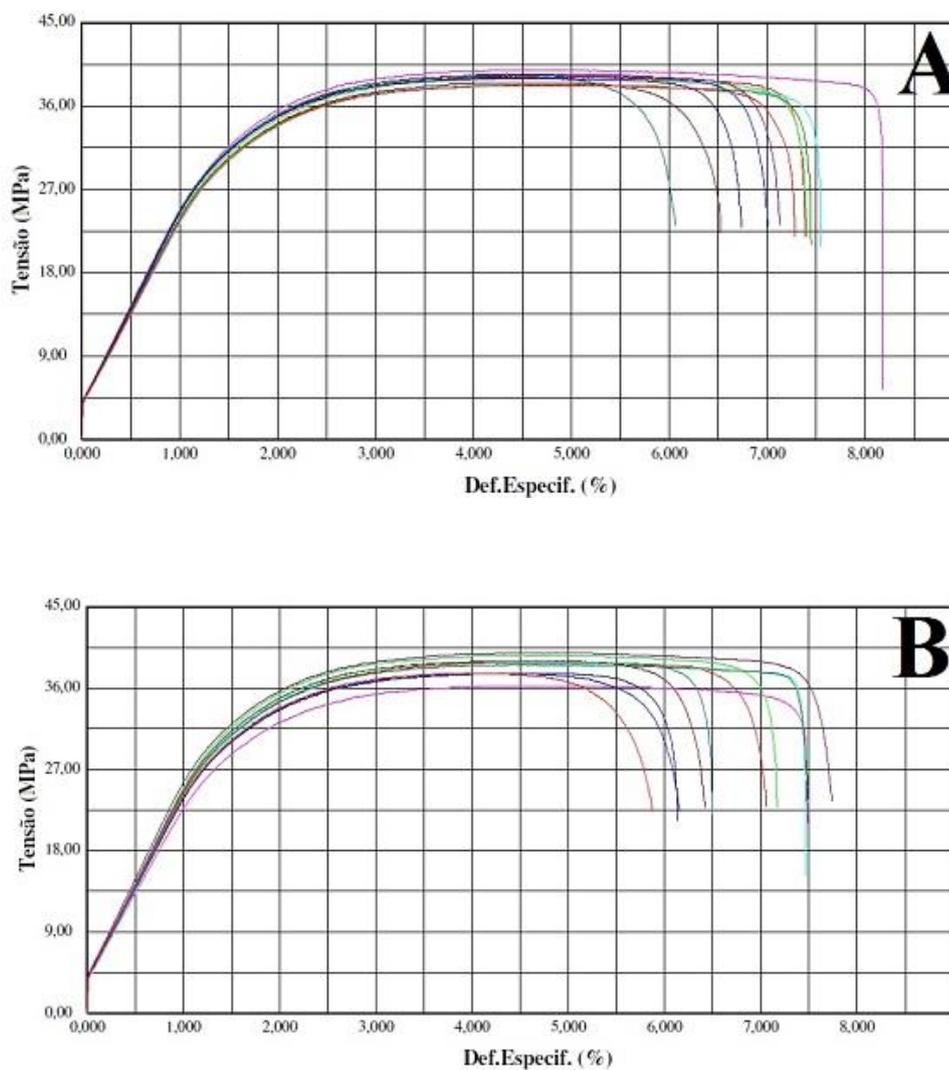


Tabela 2: Comparativo das propriedades mecânicas dos ensaios de flexão dos HIPS reciclados e dos respectivos compósitos contendo HIPS em *pellets* e argilas de diferentes tipos.

Material	Resistência Máxima (MPa)*	Deformação até ruptura (%)*	Módulo de Elasticidade (MPa)*
HIPS Lote 1	38,99 ± 0,56 a	7,15 ± 0,57 b	2081,98 ± 56,96 a
HIPS Lote 2	38,47 ± 1,05 a	6,87 ± 0,68 b	2090,10 ± 73,95 a
HIPS + Tecmas	30,70 ± 4,05 b	16,12 ± 6,12 a	1841,56 ± 109,62 b
HIPS + Cloi. Na	31,56 ± 1,39 b	15,06 ± 2,70 a	1894,67 ± 136,41 b
HIPS + Cloi. 15A	18,43 ± 4,57 d	5,64 ± 1,92 b	1842,51 ± 181,59 b
HIPS + Clay. 40	26,96 ± 3,20 c	9,02 ± 2,79 b	1881,55 ± 70,91 b

*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Tabela 3: Comparativo das propriedades mecânicas dos ensaios de flexão dos HIPS reciclados e dos respectivos compósitos obtidos por extrusão do HIPS em *pellet* com argilas de diferentes tipos.

Material	Resistência Máxima (MPa)*	Deformação até ruptura (%)*	Módulo de Elasticidade (MPa)*
HIPS Lote 3	37,10 ± 0,83 a	8,42 ± 0,80 a	2158,2 ± 66,79 ab
HIPS + Tecmas	38,10 ± 0,72 a	6,71 ± 0,47 b	2229,71 ± 64,10 a
HIPS + Cloi. Na	36,98 ± 0,57 a	5,97 ± 0,62 c	2150,32 ± 59,38 ab
HIPS + Cloi. 15A	33,23 ± 1,09 b	2,72 ± 0,45 d	2100,36 ± 107,81 b
HIPS + Clay. 40	32,99 ± 3,13 b	2,71 ± 0,39 d	2174,79 ± 152,38 ab

*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Comparando os ensaios do HIPS reciclados sem argila, pode ser notada que, praticamente, não ocorre variação dos resultados das propriedades mecânicas, considerando os materiais dos lotes 1, 2 e 3.

Os resultados de resistência à flexão do HIPS sem adição de cargas apresentaram redução de até 16% em relação a tensão máxima e módulo de elasticidade em comparação ao trabalho de Ribeiro, Domingues e Riegel (2012), o qual estudou um HIPS proveniente de equipamentos eletroeletrônicos submetidos à reciclagem primária, e o HIPS com adição de teores entre 5, 10 e 15% em massa de copolímero SBS para recuperar as propriedades mecânicas.

Nos ensaios de flexão, foram obtidos valores mais próximos para a tensão máxima e para o módulo de elasticidade em flexão no HIPS sem argila (Tabela 2). Visualmente não havia presença de defeitos nos corpos de provas que poderiam aumentar a fragilidade como ocorrido no ensaio de tração (próximo item), indicando que as reduções das propriedades mecânicas tenham ocorrido devido degradação dos domínios elastoméricos ou pela má dispersão da argila no polímero.

Analisando os resultados dos compósitos extrusados com argilas Tecmas e Cloisite Na (Tabela 3), obteve-se um compósito com melhor dispersão da argila na matriz polimérica, proporcionando valores de resistência máxima semelhantes estatisticamente ao HIPS reciclado do terceiro lote. Enquanto os compósitos extrusados contendo argilas organofilizadas (Cloisite 15A e Claytone 40), são diferentes estatisticamente dos demais compósitos extrusados, apresentou valores próximos aos compósitos em que as argilas não tratadas (Tecmas e Cloisite Na) foram dispersadas manualmente.

Na Figura 15 estão os corpos de prova dos compósitos contendo argila Cloisite 15A, antes e após os ensaios de flexão. Foi possível notar que as fraturas foram semelhantes às amostras do primeiro lote de HIPS reciclado sem adição de argilas. Enquanto as demais fotos dos corpos de prova com argila e dos compósitos extrusados estão no Apêndice B.

Considerando os resultados dos compósitos contendo argila (Tabela 2 e 3), os valores mais elevados para resistência máxima em flexão e deformação até a ruptura ocorreram no compósito contendo argila Tecmas aplicada na moldagem. No caso, ocorreu decréscimo de 21,3% da resistência máxima à flexão, enquanto a deformação aumentou em 125,5% em comparação ao HIPS reciclado. No entanto, o compósito HIPS com Cloisite 15A apresentou resultados inferiores às demais amostras, reduzindo em 53,3% a capacidade de resistência máxima em flexão, mas manteve a deformação até a ruptura próxima ao HIPS reciclado sem carga.

A redução de algumas propriedades mecânicas pode ser relacionada a formação de uma nova estrutura resultante da interação entre o elastômero e a

argila organofilizada, que modifica a morfologia do HIPS e afeta a elasticidade do material que, por consequência, afetará a ductilidade e tenacidade. O mesmo ocorreu com os compósitos extrusados contendo as argilas organofilizadas, indicando que as argilas sem tratamento não interagem com a mesma intensidade com a fase elastomérica, apresentando a função de carga e de agente deslizante (Gando *et al.*, 2015).

Figura 15: Corpos de prova de HIPS com argila Cloisite 15A (a) antes e (b) após os ensaios de flexão.



Outro ponto a ser considerado, é a fração de argila utilizada nos compósitos. Ao utilizar até 3% de argila organofílica na resina poliéster, Shah *et al.* (2016) obtiveram aumento da resistência máxima em flexão nos compósitos. Porém, quando foram utilizadas razões com 5% em massa de argila, ocorreu redução da resistência máxima em flexão, formando aglomerados argilosos. O mesmo ocorreu neste trabalho com os compósitos de HIPS e argila nos ensaios iniciais para definir a porcentagem de carga, que se tornaram mais frágeis quando se utilizou 5% de argila, sendo necessário produzir compósitos com 2,5% de argila.

Em relação ao módulo de elasticidade é possível notar que conforme a tensão máxima de flexão aumentou, o módulo diminuiu apenas nos compósitos preparados no molde, isso não ocorreu nos compósitos extrusados e com melhor dispersão da argila no polímero. Além disso, a estrutura da argila, com o comprimento da cadeia carbônica dos compostos utilizados para sua organofilização irão também afetar as propriedades mecânicas do compósito

devido a maior interação com o polímero, como observado nos resultados dos compósitos com argilas organofílicas.

5.1.2. Ensaio de Tração

Os corpos de prova do HIPS reciclado do lote 2 e do compósito de HIPS com argila Cloisite Na estão representados nas Figura 16, 17 e 18, antes e após os ensaios de tração. Os demais corpos de prova estão no Apêndice C e é possível notar que após os ensaios de tração, todos os corpos de prova foram rompidos e se separaram em duas partes.

Figura 16: Corpos de prova para tração do HIPS reciclado lote 2 (a) antes e (b) depois do ensaio.

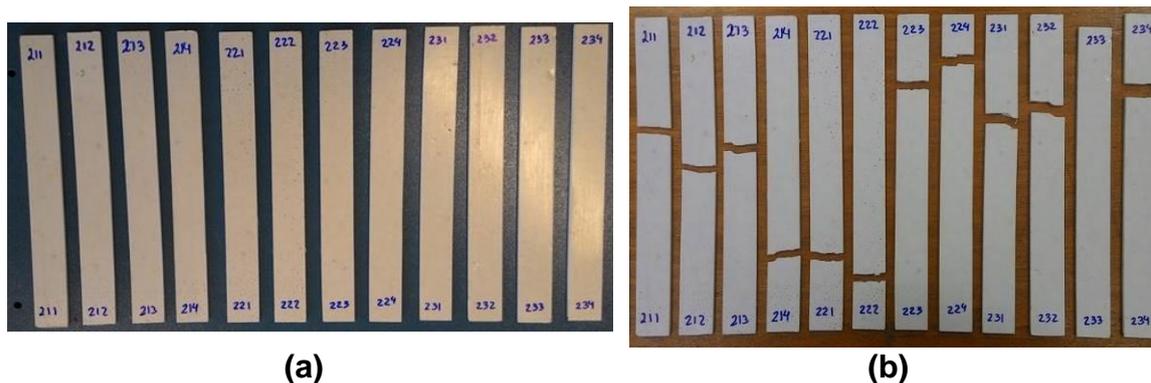


Figura 17: Corpos de prova para tração do compósito de HIPS com argila Cloisite Na (a) antes e (b) após ensaio.

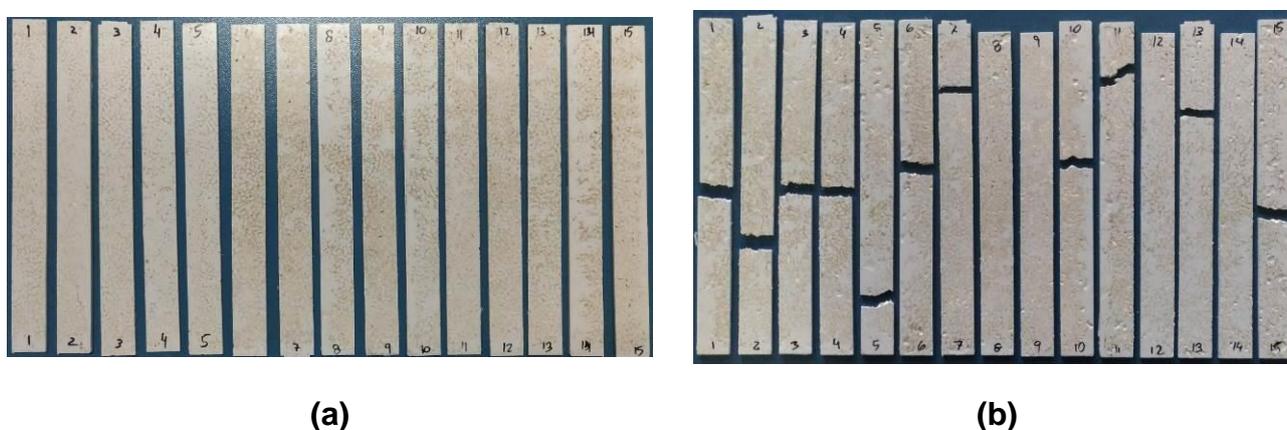
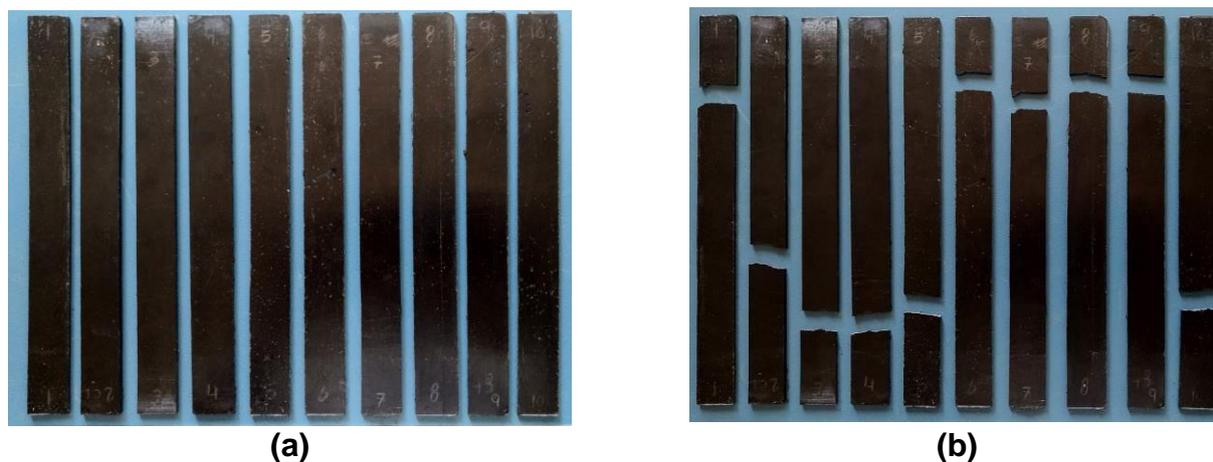


Figura 18: Corpos de prova para tração do compósito extrusado de HIPS com argila Cloisite Na (a) antes e (b) após ensaio.



No ensaio de tração, os dois lotes de HIPS reciclado sem argila também foram considerados na análise devido a sua degradação antes da coleta, como também a modificação do processo de reciclagem entre esses lotes, afetando a qualidade do material final. Os resultados foram obtidos das curvas de tensão por deformação (Figura 19, 20, 21, 22 e 23), extraindo as informações apresentadas na Tabela 4 e 5.

Tabela 4: Comparativo das propriedades mecânicas do ensaio de tração entre o HIPS reciclado puro e compósitos com argila produzidos no molde.

Material	Resistência à tração (MPa)*	Deformação até ruptura (%)*	Módulo de elasticidade (MPa)*
HIPSr Lote 1	13,38 ± 0,60 ab	1,87 ± 0,48 a	1407,88 ± 86,32 ab
HIPSr Lote 2	12,74 ± 0,51 ab	1,85 ± 0,63 a	1355,52 ± 55,65 b
HIPS + Tecmas	14,25 ± 2,02 a	1,32 ± 0,19 b	1444,10 ± 78,69 ab
HIPS + Cloi. Na	11,46 ± 4,06 ab	1,17 ± 0,20 b	1477,58 ± 97,56 a
HIPS + Cloi. 15A	10,91 ± 2,64 b	1,02 ± 0,26 b	1391,51 ± 113,36 ab
HIPS + Clay. 40	10,88 ± 2,00 b	1,05 ± 0,14 b	1414,45 ± 107,93 ab

*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Tabela 5: Comparativo das propriedades mecânicas do ensaio de tração entre o HIPS reciclado e compósitos extrusados com argila.

Material	Resistência à tração (MPa)*	Deformação até ruptura (%)*	Módulo de elasticidade (MPa)*
HIPSr Lote 3	15,81 ± 0,83 b	1,50 ± 0,11 b	1543,27 ± 70,58 a
HIPS + Tecmas	17,62 ± 2,96 ab	1,79 ± 0,34 a	1544,32 ± 47,53 a
HIPS + Cloi. Na	17,97 ± 0,88 a	1,80 ± 0,17 a	1554,39 ± 68,87 a
HIPS + Cloi. 15A	15,66 ± 1,24 b	1,38 ± 0,21 b	1519,57 ± 51,84 a
HIPS + Clay. 40	15,71 ± 0,56 b	1,47 ± 0,07 b	1512,78 ± 52,24 a

*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Figura 19: Gráficos dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do (a) primeiro e 12 corpos de prova do (b) segundo lote do HIPS reciclado.

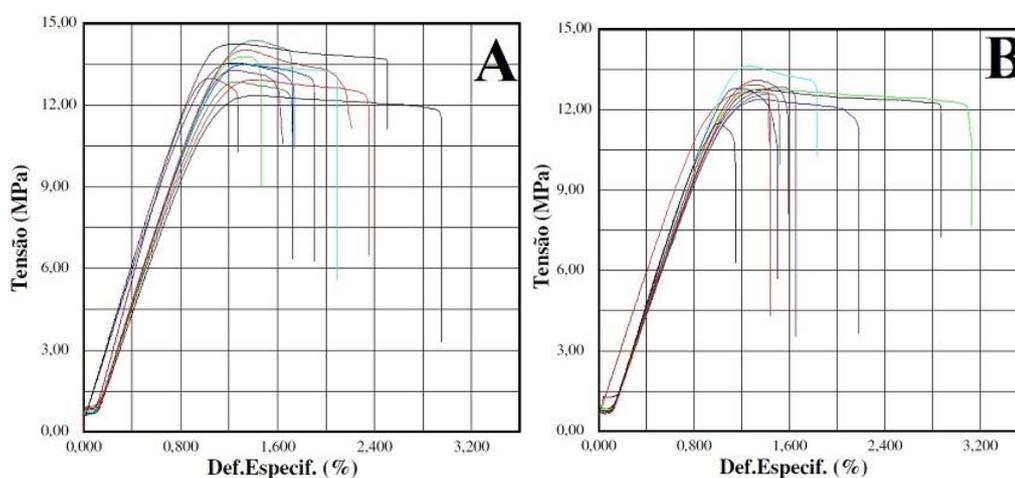


Figura 20: Gráfico dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do compósito de HIPS reciclado com argila sem tratamento.

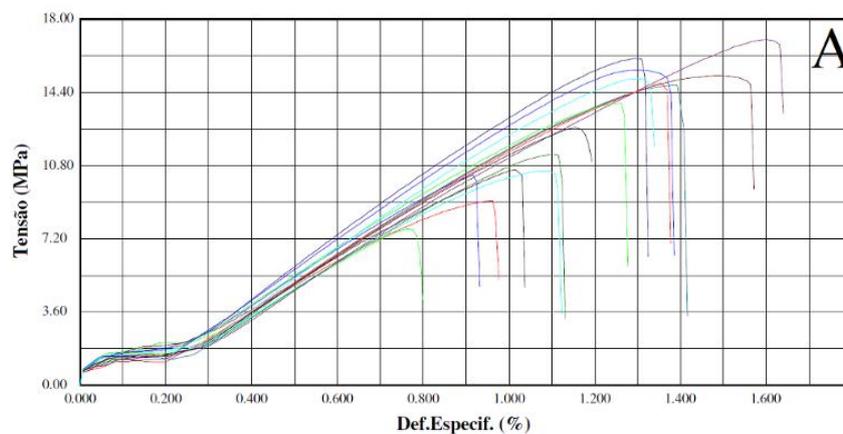


Figura 21: Gráfico dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do compósito de HIPS reciclado com argila Cloisite Na.

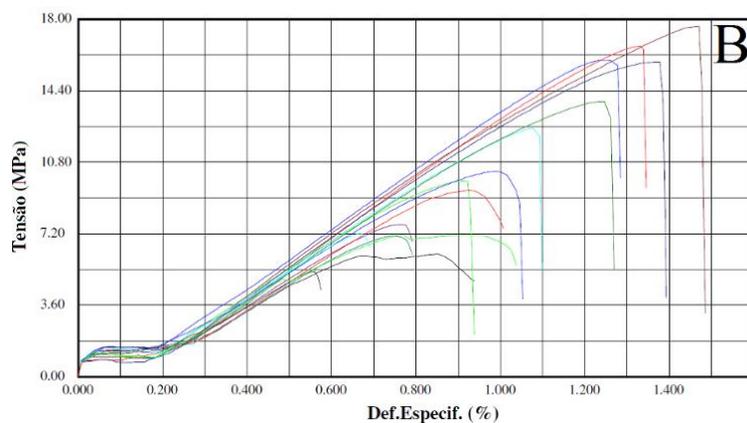


Figura 22: Gráfico dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do compósito de HIPS reciclado com argila Cloisite 15A.

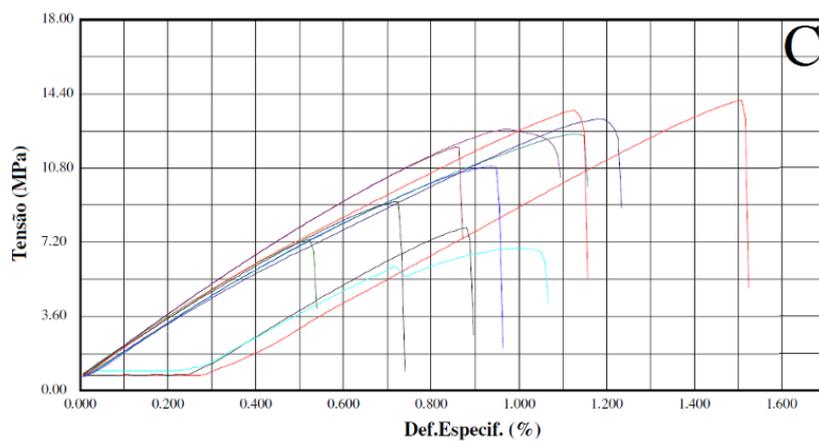
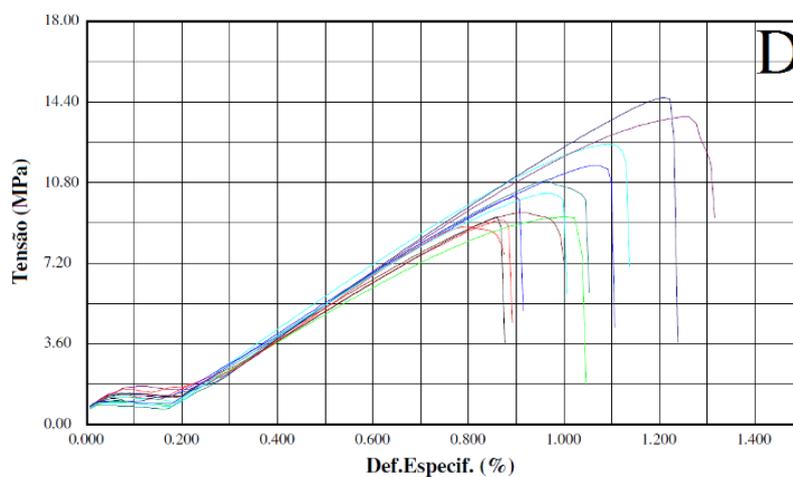


Figura 23: Gráfico dos ensaios de tração com 12 corpos de prova do compósito de HIPS reciclado com argila Claytone 40.



Em relação aos compósitos com argila adicionada no molde com o HIPS reciclado, apenas a argila Tecmas elevou a resistência máxima à tração em relação ao material reciclado sem cargas. O compósito com argila Cloisite Na, a qual também não foi organofilizada e possui concentração de bentonita elevada manteve as características do HIPS reciclado. Em relação aos compósitos com argilas organofilizadas, Cloisite 15A e Claytone 40, obteve-se valores médios de resistência à tração inferiores aos compósitos com argilas não organofilizadas. Enquanto os compósitos extrusados com argila não organofílica apresentaram valores superiores em relação ao HIPS reciclado sem argila e os demais compósitos.

Os valores da deformação até a ruptura foram inferiores ao HIPS reciclado, a presença das cargas argilosas, independente do tratamento afetou negativamente a deformação máxima. Os modos de produção do compósitos afetam a dispersão da argila no polímero, como os dados obtidos na Tabela 5, indicando que o HIPS reciclado e os compósitos extrusados com argilas organofílicas são semelhantes estatisticamente, mas com aumento na deformação máxima nos compósitos com argilas sem tratamento. Enquanto o módulo de elasticidade não apresentou alteração significativa para nenhuma das variáveis.

Ao comparar os valores de resistência à tração do HIPS reciclado com a literatura (Brennan, Isaac e Arnold, 2002), em ambos houve uma queda de 50% da resistência à tração quando comparado ao HIPS virgem. O HIPS reciclado possui deformação até a ruptura de apenas 4% da capacidade do HIPS virgem, valor próximo ao obtido no PS puro, sem presença de PB em sua estrutura, tornando-o menos dúctil e mais frágil, reforçando a ideia de que a degradação se inicia pela fase elastomérica.

Ao analisar os corpos de prova, é possível notar que a ruptura após ensaio ocorre nas regiões de interface da matriz de HIPS com argila pela diferença de coloração dos materiais (Figura 24), isso apenas nos compósitos em que a argila foi dispersa manualmente.

Nunes *et al.* (2016) notaram que a interação da argila com o polímero é intensificada e as propriedades mecânicas do compósito modificadas com o

aumento do número de extrusões na reciclagem, porém a interação da interface polímero/argila é reduzida com o aumento da quantidade de carga aplicada. Nos ensaios realizados a dispersão da argila foi intensificada na extrusão quando comparado ao compósito preparado no molde, conseqüentemente aumentando a interação entre polímero e argila, mantendo o valor de resistência a tração próximos ao HIPS reciclado sem argila.

Chimanowsky Junior *et al.* (2014) notaram redução na deformação até a ruptura e aumento no módulo de elasticidade conforme variaram a carga argilosa entre 1, 3 e 5% nos compósitos de PS. Os resultados da Tabela 4, nos quais as argilas foram dispersas manualmente, também houve redução na deformação até a ruptura, mas o módulo de elasticidade não variou. Outro fator importante a ser considerado é a interação do polímero com as diferentes argilas, devido suas estruturas pelos processos de organofilização e sua dispersão na matriz polimérica devido ao método de preparo do compósito, essas características irão afetar a interação argila/polímero.

Figura 24: Região de ruptura após ensaio de tração dos compósitos com argila de coloração creme e HIPS reciclado de cor branca acinzentada.



A redução da resistência à tração máxima e da deformação até a ruptura para compósitos com argilas organofilizadas é intensificada em comparação ao HIPS reciclado sem argila, porém, isso não ocorre quando o compósito é preparado ao adicionar a argila no processo de extrusão, o qual proporciona maior dispersão e interação com o polímero. É possível que ocorra mudança da morfologia devido a interação polímero/argila e afeta a elasticidade da fase

elastomérica que, por consequência, irá afetar diretamente a ductilidade e tenacidade do material (Gando *et al.*, 2015).

Nos ensaios utilizando apenas HIPS reciclado sem argila, a queda das propriedades mecânicas comparado ao HIPS virgem pode também ser relacionada a presença de defeitos no material (Figura 25), que afetam a morfologia do produto final. É necessário salientar que as propriedades dos HIPS virgens da literatura utilizados na comparação irão variar conforme especificações do fabricante. No caso, o PS HT de Sapuan e Bachtiar (2012) apresentou módulo de elasticidade próximo do HIPS reciclado sem argila, enquanto o HIPS 825 do trabalho de Benini, Voorwald e Cioffi (2011) possui módulo de elasticidade o dobro do valor do HIPS reciclado desse trabalho. Polímeros mais rígidos irão possuir um módulo de elasticidade mais elevado, ou seja, serão menos maleáveis, como o PS puro.

Figura 25: Defeitos apresentados na moldagem do HIPS reciclado no formato de bolhas devido a liberação de voláteis durante o processo de moldagem.

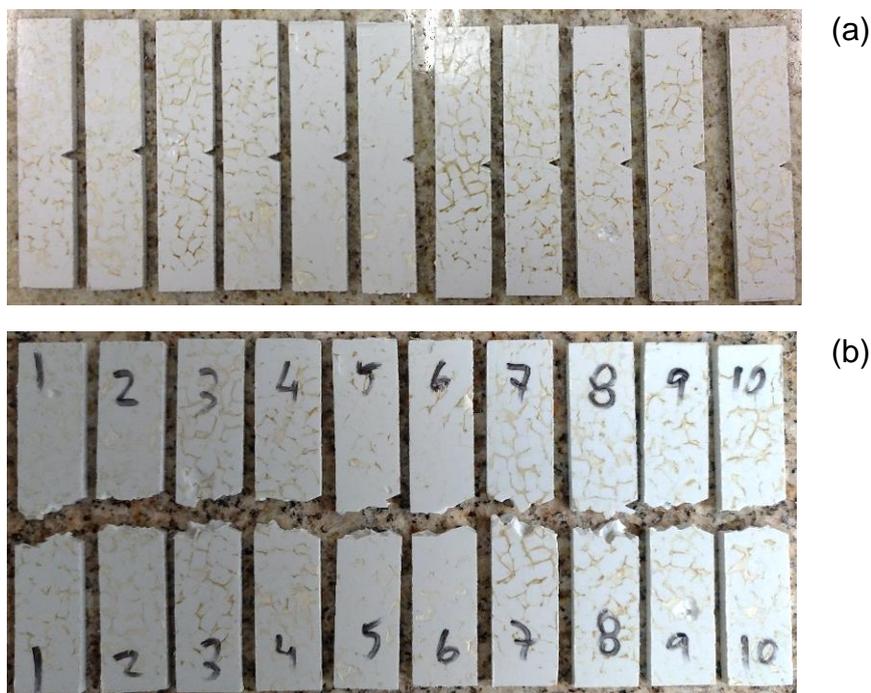


5.1.3. Ensaio de Impacto

O ensaio de impacto Izod foi realizado para o HIPS reciclado e para os compósitos contendo as argilas. Os corpos de prova estão representados na Figura 26 antes e após ensaios de impacto. As imagens dos demais corpos de prova dos compósitos estão no Apêndice D.

Na Tabela 6 estão os resultados de resistência ao impacto e o desvio padrão obtidos no ensaio. E na Tabela 7 estão apresentados os resultados dos ensaios dos compósitos preparados utilizando a extrusora.

Figura 26: Corpos de prova de HIPS reciclado com argila Cloisite 15A e entalhados para os ensaios de impacto Izod (a) antes e (b) após ensaio de impacto.



De acordo com os resultados dos ensaios (Tabela 6), é possível observar que o HIPS reciclado possui resistência ao impacto próxima do HIPS virgem citado na literatura com, aproximadamente, 110 J/m (Ribeiro, Domingues e Riegel, 2012).

Tabela 6: Comparativo dos ensaios de impacto Izod do HIPS reciclado com diversos tipos de argila comparado ao HIPS reciclado.

Ref.	Material	Resistência ao Impacto	
		J/m	kJ/m ² *
1	HIPS reciclado lote 1	88,5 ± 7,0	7,0 ± 0,3 ab
2	HIPS reciclado lote 2	98,9 ± 13,4	7,8 ± 1,0 a
3	HIPS + Tecmas	90,8 ± 7,8	6,9 ± 0,6 ab
4	HIPS + Cloisite Na	76,8 ± 17,0	5,6 ± 1,3 bc
5	HIPS + Cloisite 15A	65,6 ± 14,7	5,4 ± 1,2 c
6	HIPS + Claytone 40	68,6 ± 18,7	5,4 ± 1,5 c

*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Os resultados de resistência ao impacto deste trabalho (Tabelas 6 e 7) foram maiores quando comparados aos resultados de HIPS de reciclagem primária proveniente de EEE reportados no trabalho de Ribeiro, Domingues e Riegel (2012), que revelaram valores de $24,6 \text{ J.m}^{-1}$.

Tabela 7: Comparativo dos ensaios de impacto Izod do HIPS reciclado e extrusado com diversos tipos de argila comparado ao HIPS reciclado.

Ref.	Material	Resistência ao Impacto	
		J/m	kJ/m ² *
1	HIPS reciclado lote 3	$82,58 \pm 8,07$	$6,50 \pm 0,63$ a
2	HIPS + Tecmas	$63,51 \pm 3,71$	$5,00 \pm 0,29$ b
3	HIPS + Cloisite Na	$56,91 \pm 6,14$	$4,48 \pm 0,48$ b
4	HIPS + Cloisite 15A	$46,93 \pm 8,82$	$3,69 \pm 0,69$ c
5	HIPS + Claytone 40	$46,95 \pm 5,07$	$3,70 \pm 0,40$ c

*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Após sofrer o processo de reciclagem, a propriedade mecânica relacionada ao impacto do HIPS é reduzida devido a degradação da fase elastomérica, obtendo-se valores próximos até mesmo do PS virgem (23 J.m^{-1}), como também reportado por Ribeiro, Domingues e Riegel (2012).

Em contrapartida, o HIPS virgem RT 441 (INNOVA, 2017) possui resistência ao impacto em torno de 115 J.m^{-1} , e comparando-se ao HIPS reciclado desse trabalho, há um decréscimo de, aproximadamente, 14% em relação ao lote 1 e 2 e redução de 28% em relação ao lote 3. Portanto, considera-se que o HIPS reciclado (Tabela 6) apresentou resistência ao impacto superior ao material reciclado do trabalho de Ribeiro, Domingues e Riegel (2012). Essa variação no resultado em comparação ao polímero virgem pode ser atribuída à boa qualidade do material reciclado, um sistema de separação (triagem) eficiente para a reciclagem, bem como REEE provenientes de equipamentos mais novos, além de local de armazenamento que previne degradações devido a umidade ou radiação ultravioleta.

No caso dos compósitos (Tabela 6 e 7), a adição de argila no HIPS reciclado ocasionou decréscimo na resistência ao impacto de todos os

compósitos ensaiados, independente do procedimento utilizado na produção dos mesmos.

A condição na qual houve menor redução de resistência ao impacto foi com a argila Tecmas, com redução de 8,3%. Notou-se também que o desvio padrão foi inferior nos compósitos com argila sem tratamento, variando em 8,5% a resistência ao impacto e indicando que apresentaram comportamento semelhante durante o ensaio mecânico. No caso do compósito contendo argila Cloisite 15A e Claytone 40, houve redução de 34% na resistência ao impacto. Essa redução pode ser relacionada à maior interação entre o elastômero do polímero e a argila organofilizada. Ao utilizar a extrusão para melhorar a dispersão da argila na matriz polimérica (Tabela 7), as argilas Tecmas e Cloisite Na ocasionaram redução da resistência ao impacto dos compósitos em 23 e 31%, respectivamente, enquanto as argilas organofílicas reduziram em cerca de 43% a resistência ao impacto.

Entre as argilas utilizadas, as principais diferenças estão nos tratamentos utilizados pelos fabricantes na purificação e organofilização. As argilas Cloisite 15A e Claytone 40 foram organofilizadas com sais quaternários de amônio para melhorar a interação da argila com o polímero por meio da troca de cátions, expandindo o espaço entre as lamelas. Os dados de resistência ao impacto indicam que com o aumento da interação polímero/argila, pode formar um compósito menos resistente ao impacto. Este comportamento também foi observado em trabalho de Gando *et al.* (2015), onde a argila interagiu principalmente com a fase borrachosa, entre as fases PS/PB e afetou a morfologia das partículas e a elasticidade do HIPS. A redução se torna ainda mais intensificada nos compósitos que foram preparados utilizando a extrusora, na qual a distribuição da argila no polímero se apresentou homogênea. Hwang, Joo e Lee (2008) também observaram decaimento da resistência ao impacto com aumento da quantidade de argila na produção do compósito, sendo a principal causa a presença de argila no domínio elastomérico.

No trabalho de Chen e Evans (2011), a redução da resistência ao impacto também ocorreu com a adição de argila em ABS pela interação com o

polibutadieno, mesmo elastômero presente no HIPS deste trabalho, dificultando a absorção de energia do impacto pela fase elastomérica. O método de processamento e ordem de adição dos componentes (dois polímeros e a argila) na produção do compósito PS/ABS/argila ou HIPS/ABS/argila também interferiram na intensidade que a resistência ao impacto reduziu. Ao adicionar todos os componentes de uma vez, obteve-se maior resistência ao impacto em comparação à mistura sequencial, independente da ordem escolhida.

Arora, Choudhary e Sharma (2011) presenciaram melhoria da resistência ao impacto do PS apenas quando utilizaram argilas organofilizadas, com aumentos de até 70% na resistência. No caso, os autores notaram uma dispersão mais homogênea da argila na matriz de poliestireno e interação da interface argila/PS, porém o mesmo não ocorreu com o HIPS, que apresentou maior redução da resistência ao impacto após as adições de argilas organofilizadas, possivelmente pelo aumento da interação das partículas de argila com o polibutadieno.

5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizados os corpos de provas após ensaio de impacto para analisar a região da fratura e avaliar a dispersão e interação da argila com a matriz polimérica. Os resultados estão presentes nas Figuras 27, 28, 29, 30 e 31 com aumento de 50 e 500 vezes.

Na Figura 27 é possível confirmar que ambos os polímeros não possuem qualquer traço de componentes similares aos presentes na argila, como silício e alumínio notado nas demais amostras conforme as análises de EDS (Figura 28). O corpo de prova se mostra uniforme e com pequenas marcações que podem ser relacionados a outros componentes que não foram separados no processo de reciclagem.

Figura 27: Imagem de MEV da fratura dos corpos de prova após ensaio de impacto: (a) HIPS reciclado lote 1 e (b) HIPS reciclado do lote 3.

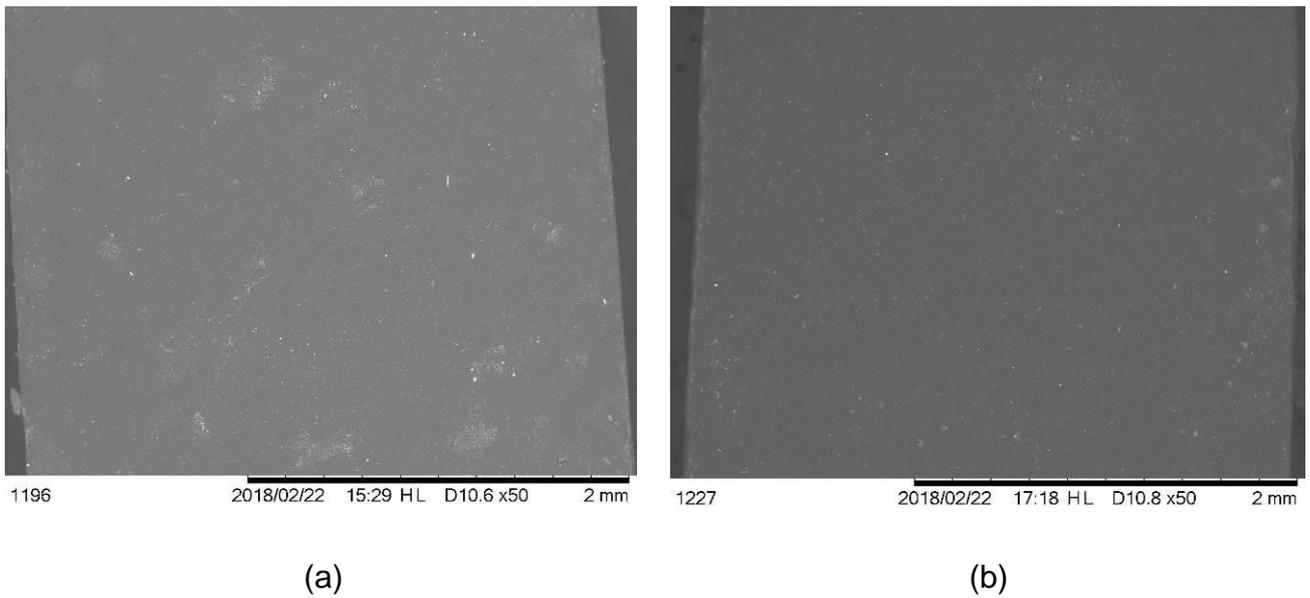
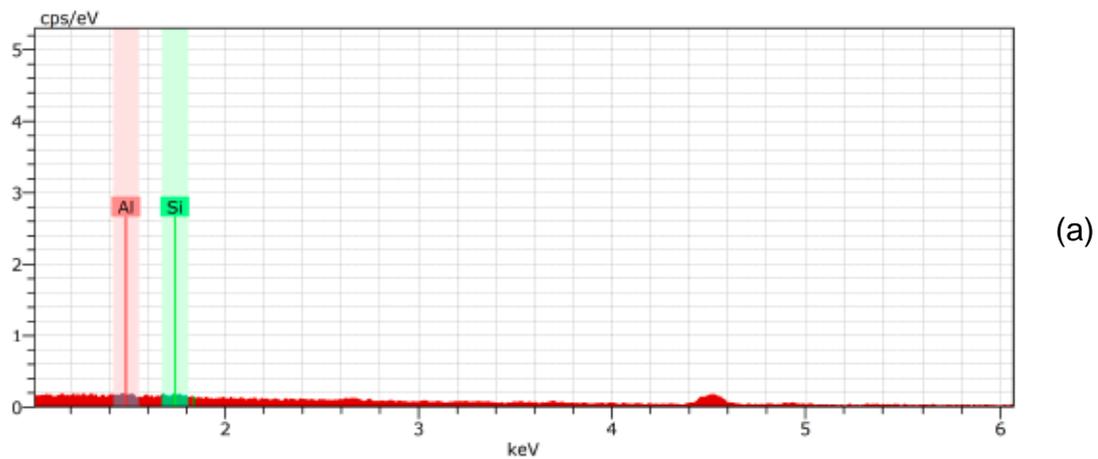
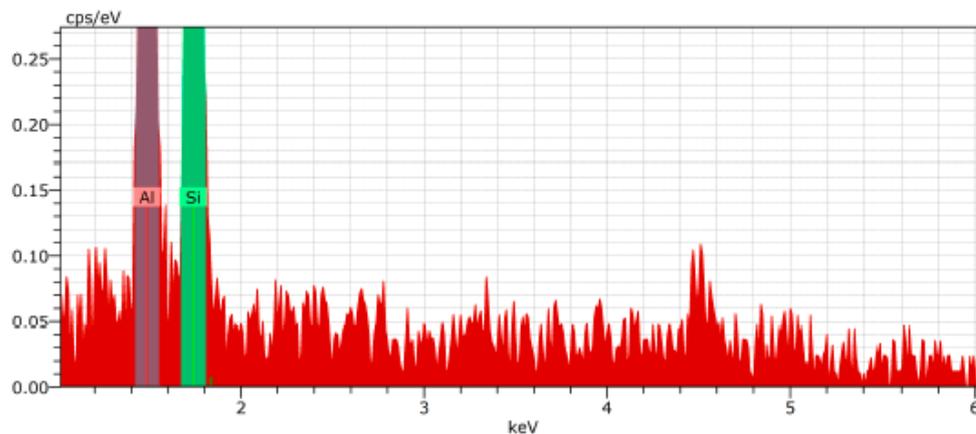


Figura 28: Análise de EDS dos corpos de prova do (a) HIPS reciclado sem argila e (b) HIPS reciclado com argila Tecmas Geo.

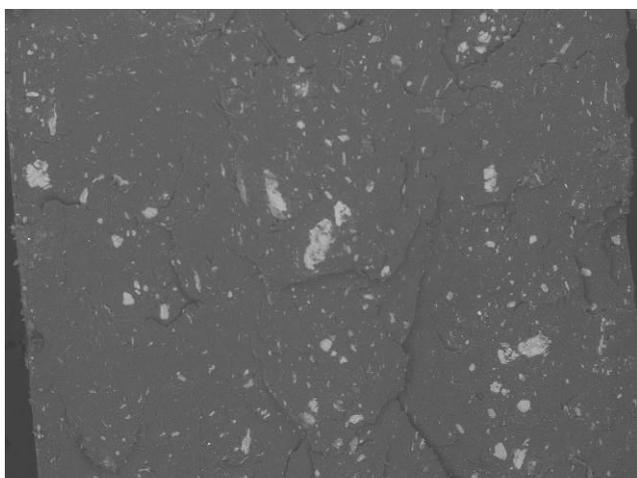




(b)

Enquanto os compósitos com argilas, sejam eles preparados diretamente no molde ou extrusados, nota-se algumas diferenças na análise conforme as Figura 29, 30, 31 e 32, as demais imagens estão no Apêndice E.

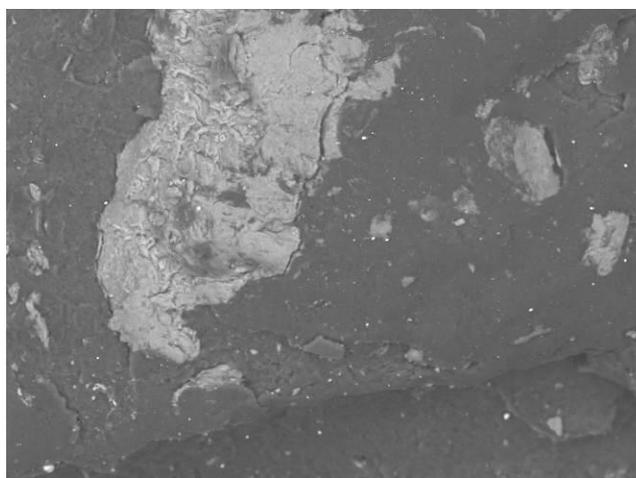
Figura 29: Imagem de MEV da fratura dos compósitos de Cloisite Na preparados no molde, após ensaio de impacto: (a) aumento de 50x e (b) aumento de 500x.



1216

2018/02/22 16:25 HL D11.2 x50 2 mm

(a)

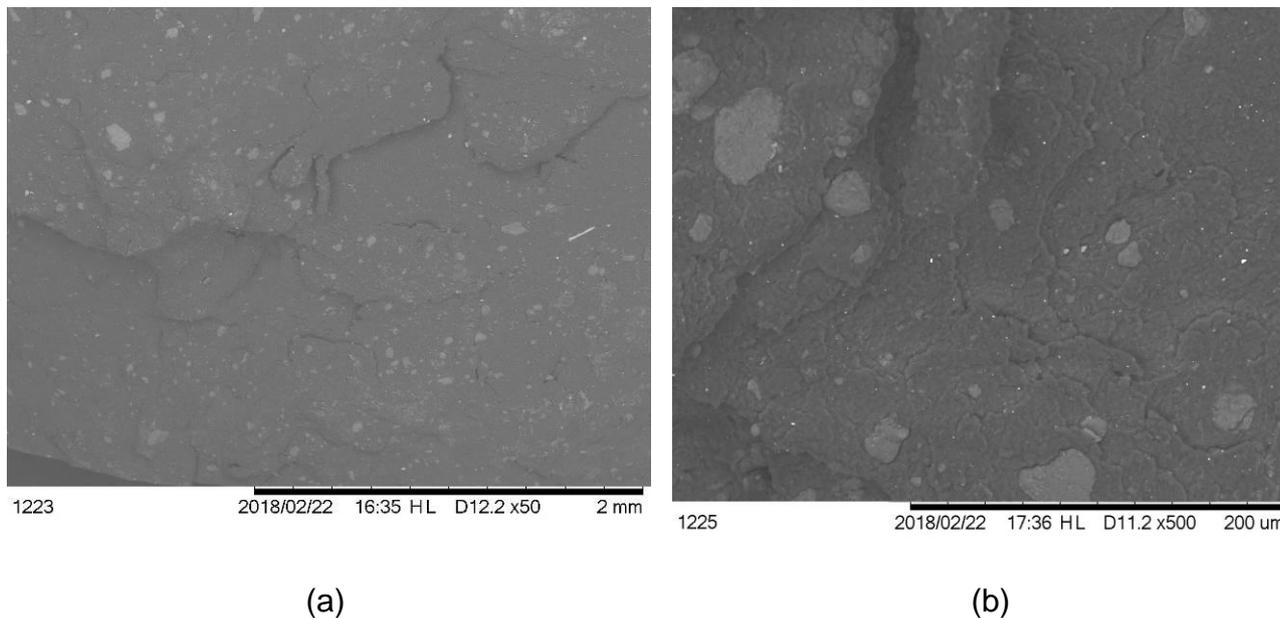


1219

2018/02/22 16:28 HL D10.4 x500 200 um

(b)

Figura 30: Imagem de MEV da fratura dos compósitos de Claytone 40 preparados no molde, após ensaio de impacto: (a) aumento de 50x e (b) aumento de 500x.



Nos compósitos que foram preparados direto no molde da prensa hidráulica, apenas misturando HIPS com argila, nota-se a formação de aglomerados por toda a matriz polimérica. Enquanto nas fotografias dos corpos de prova dos ensaios de tração e flexão (Figura 15 e 17), era possível observar uma fase polimérica e outra argilosa.

Em relação aos tipos de argilas, ao comparar as argilas não organofílicas (Tecmas e Cloisite Na) com as organofílicas (Cloisite 15A e Claytone 40) é notável que os tamanhos dos aglomerados argilosos são inferiores para as argilas tratadas (Figuras 31 e 32).

Nas imagens contendo os compósitos preparados na extrusora (Figura 18), o material se apresentou homogêneo, não sendo possível visualizar no corpo de prova separação entre argila e polímero à olho nu, como ocorreu nos compósitos produzidos no molde. Enquanto nas análises de MEV (Figuras 31 e 32), devido a aproximação, nota-se a presença de aglomerados e a deformação da fase polimérica devido ao ensaio mecânico de impacto, o que não foi notado nos HIPS reciclados sem argila.

Figura 31: Imagem de MEV da fratura dos compósitos de Tecmas Geo preparados na extrusora, após ensaio de impacto: (a) aumento de 50x e (b) aumento de 500x.

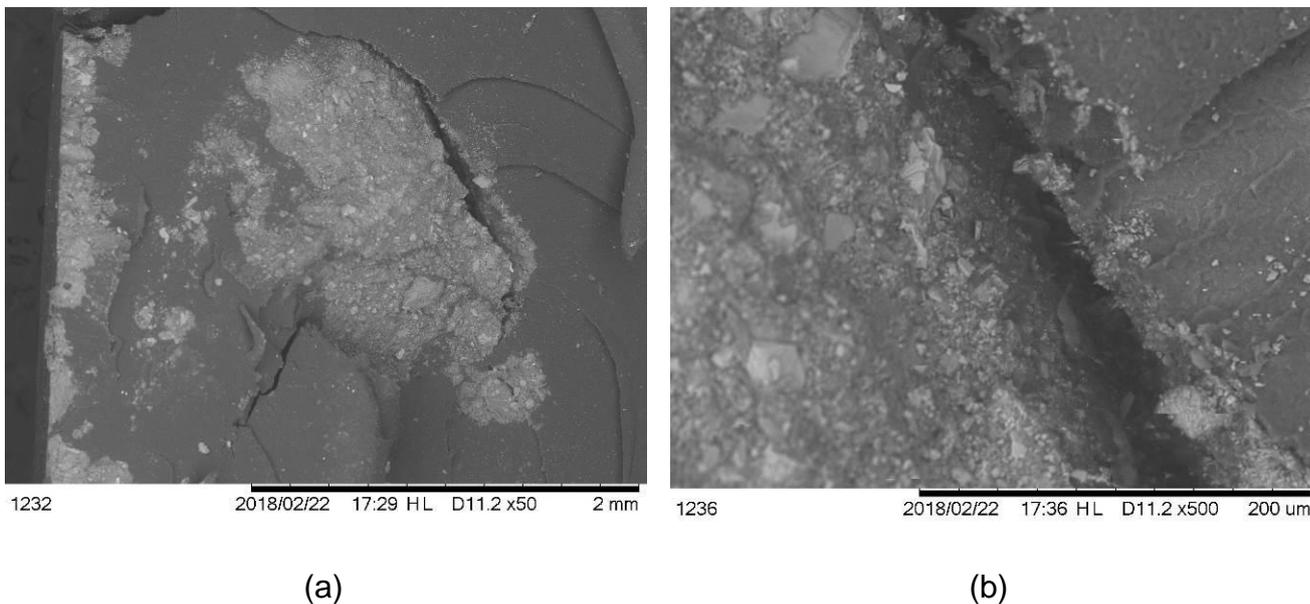
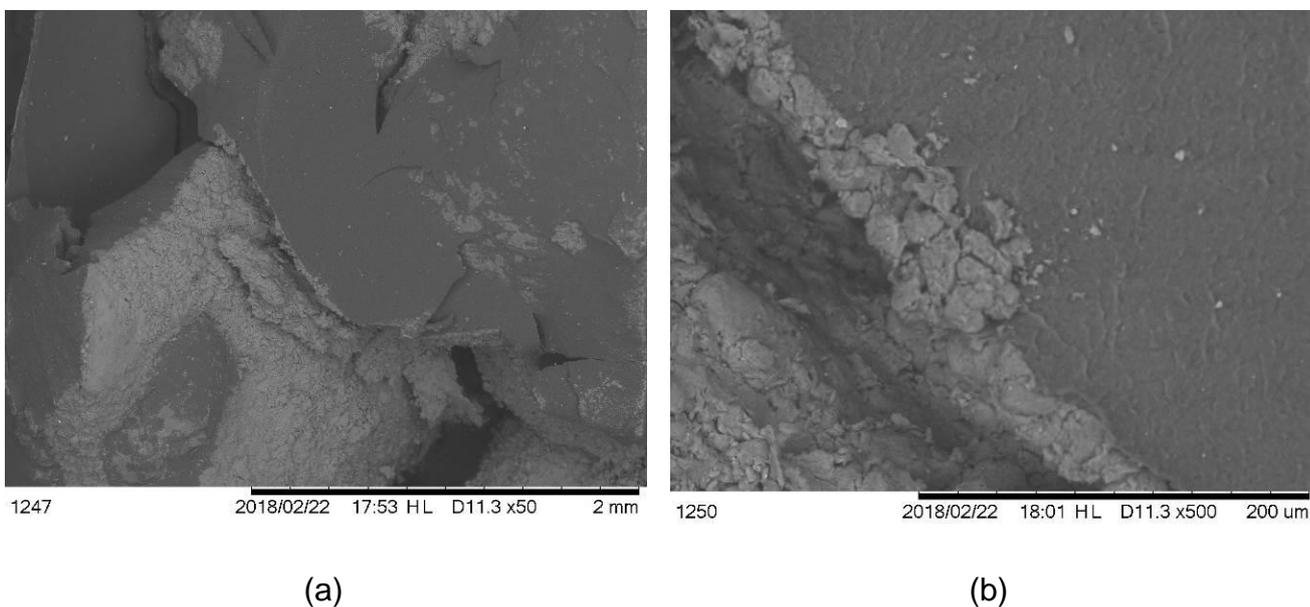


Figura 32: Imagem de MEV da fratura dos compósitos de Claytone 40 preparados na extrusora, após ensaio de impacto: (a) aumento de 50x e (b) aumento de 500x.



A formação dessas estruturas demonstradas nas Figuras 31 e 32, em comparação aos compósitos preparados no molde podem estar relacionados a queda das propriedades mecânicas nos resultados dos ensaios ao utilizar

argilas organofílicas, possivelmente pela formação de aglomerados argilosos que formam pontos de tensão mais frágeis no material.

5.3. Dureza

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de dureza Shore A de amostras do HIPS reciclado e dos compósitos preparados após moldagem por compressão e após o processo de extrusão. Esses resultados foram comparados estatisticamente.

Tabela 8: Resultados obtidos no ensaio de dureza Shore A do HIPS reciclado e compósitos preparados por moldagem e extrusão.

Compósitos	Dureza Shore A (moldagem)	Dureza Shore A (extrusão)
HIP Sr	91,2 ± 2,2 ab	94,4 ± 2,4 a
Tecmas	93,2 ± 2,2 ab	91,2 ± 2,9 ab
Cloisite Na	94,2 ± 2,8 a	92,7 ± 3,7 a
Cloisite 15A	90,6 ± 6,5 ab	85,3 ± 4,7 b
Claytone 40	87,3 ± 1,8 b	89,7 ± 4,6 ab

Apesar da análise estatística apresentar alguns agrupamentos dos dados, não é possível indicar que a presença das argilas, com ou sem tratamento de organofilização, bem como o preparo do compósito no molde ou por extrusão afetou consideravelmente a dureza superficial dos compósitos. Os resultados obtidos estão no intervalo de 80 e 97 na escala Shore A, portanto, o HIPS e seus compósitos podem ser considerados materiais duros e muito duros pelo alto valor obtido na escala Shore A, conforme a norma ASTM D2240 (Pereira *et al.*, 2017).

5.4. Termogravimetria

As curvas das análises térmicas de termogravimetria (TG ou TGA) apresentadas na Figura 33 são referentes aos três lotes de HIPS. A partir da termogravimetria foi possível obter a termogravimetria derivada (DTG). Utilizando as curvas do gráfico presente nas Figura 34a e b, foi possível obter

algumas temperaturas de interesse e variações de massa expressas na Tabela 9.

Conforme dados apresentados na literatura (Nunes *et al.*, 2016; Parres e Crespo, 2011), o HIPS virgem apresenta curvas termogravimétricas com apenas uma etapa de degradação, uma inclinação bem pronunciada da curva e com variação entre temperatura inicial e final de degradação de, aproximadamente, 50°C.

Figura 33: Gráficos das análises térmicas (a) termogravimetria e da (b) termogravimetria derivada para os lotes 1, 2 e 3 do HIPS reciclado sem argila.

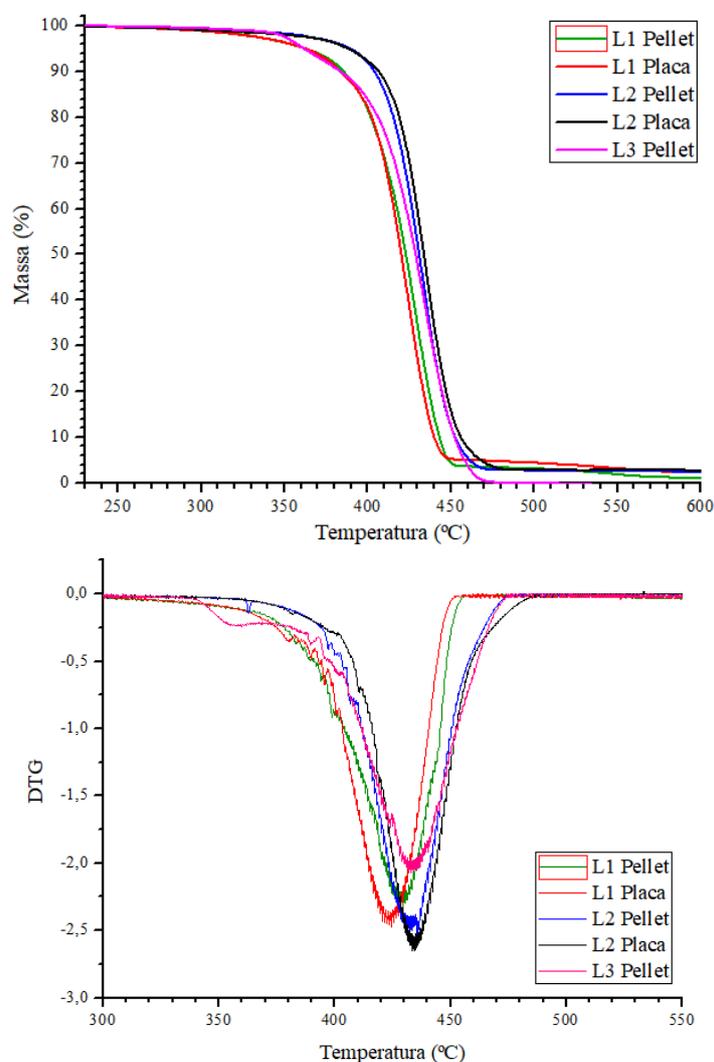


Tabela 9: Resultados da análise de TGA/DTG com Temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura máxima (T_{máx}) do HIPS reciclado.

Amostra	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
HIPSR Lote 1 <i>Pellet</i>	378,10	456,50	428,67	96,29	1,16
HIPSR Lote 1 Placa	384,18	451,33	424,33	94,73	2,42
HIPSR Lote 2 <i>Pellet</i>	388,50	474,83	432,83	97,61	2,14
HIPSR Lote 2 Placa	386,19	486,83	434,50	97,11	2,83
HIPSR Lote 3 <i>Pellet</i>	389,02	476,43	434,33	97,98	2,02

Ao analisar os dados presentes na Figura 34 e Tabela 10, há indícios de que o HIPS, mesmo após processos de separação de outros polímeros e da reciclagem, apresenta estabilidade térmica e apenas uma etapa de degradação. A etapa de degradação apresenta a média de $385,20 \pm 4,46$ °C para temperatura inicial e $465,70 \pm 16,43$ °C para temperatura média final, ou seja, com variação de temperatura média de $82,40 \pm 14,08$ °C. Essas temperaturas condizem com os resultados apresentados por Nunes *et al.* (2016) e Parres e Crespo (2011) que também reportaram valores de intervalos de temperatura variando entre 350 e 500 °C, em relação à degradação do HIPS virgem.

De acordo com Parres e Crespo (2011), o aumento da faixa de degradação presente no HIPS reciclado pode ser relacionado à formação de hidroperóxidos durante a reciclagem mecânica do material na presença de oxigênio, havendo formação de grupos instáveis e são decompostos com maior facilidade.

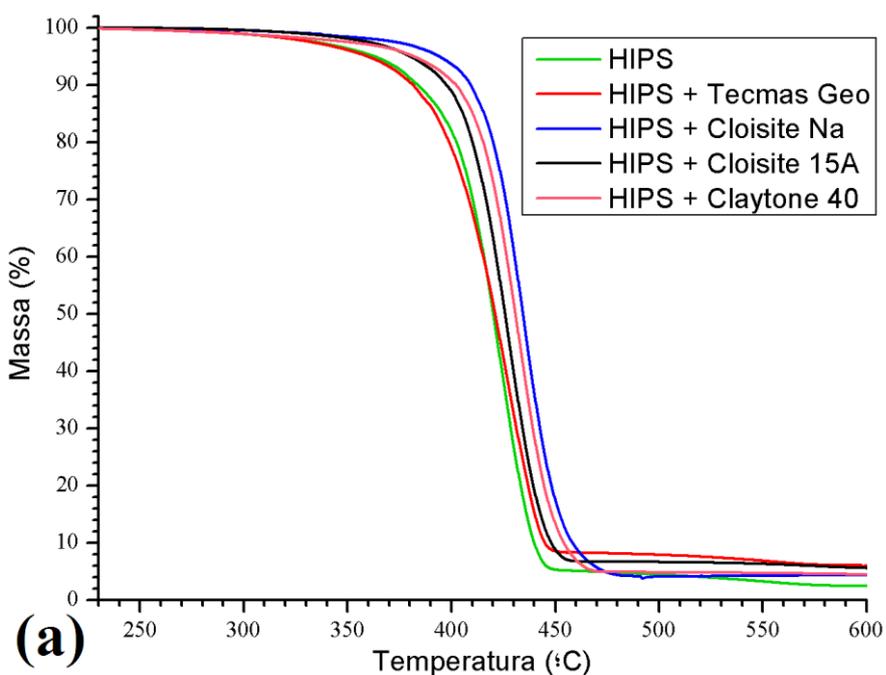
Ao comparar os *pellets* recebidos da empresa com as placas moldadas pelo processo de moldagem por compressão utilizado neste trabalho, não há diferenças na estabilidade térmica dos materiais do mesmo lote; assim o procedimento de moldagem não afetou a qualidade do material. Porém o

processo de separação do HIPS de outros materiais, como polímeros, metais, cerâmicas, etc. considerados contaminantes, podem afetar a curva termogravimétrica. O processo de separação no lote 2 apresentou uma inclinação mais acentuada e intervalo de temperatura menor para o pellet e para a placa moldada, como também deslocamentos das curvas de TGA para temperaturas mais elevadas em relação ao lote 1.

A concentração de polibutadieno, presente na estrutura do HIPS, é um fator capaz de afetar a estabilidade térmica de modo que, após o material sofrer degradação, as curvas são deslocadas para temperaturas inferiores quando comparado ao HIPS virgem, conforme observado em um trabalho da literatura (Zhuang, Tseng e Wey, 2016).

As curvas das análises térmicas apresentadas na Figura 34 são referentes ao HIPS reciclado e os compósitos com argila. A partir da termogravimetria (TG) foi possível obter a termogravimetria derivada (DTG). Utilizando as curvas do gráfico presente nas Figura 34a e b, foi possível obter algumas temperaturas de interesse e variações de massa expressas na Tabela 10.

Figura 34: Gráficos das análises térmicas (a) termogravimetria e da (b) termogravimetria derivada para o HIPS reciclado e os compósitos com argila.



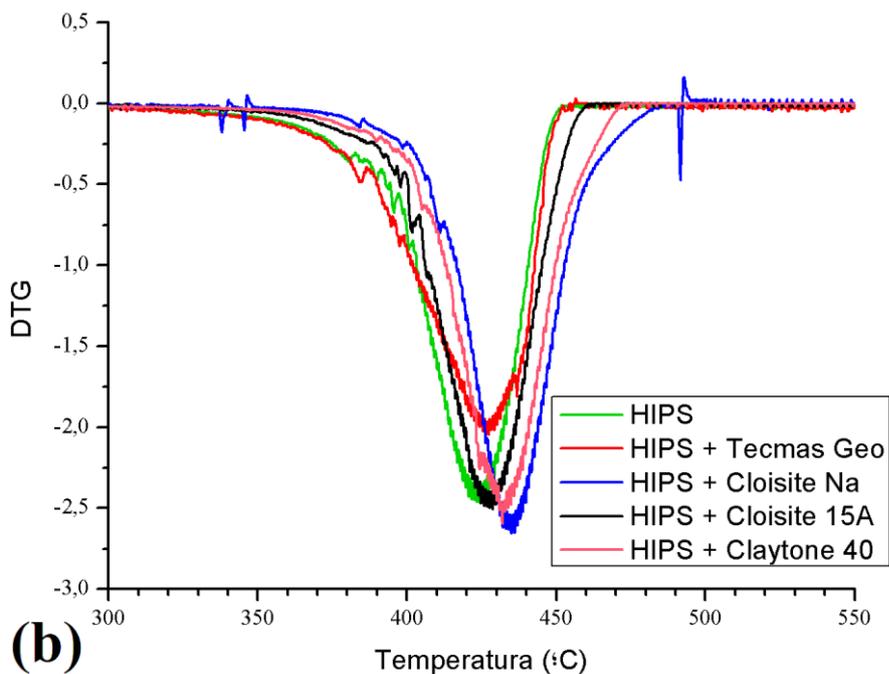


Tabela 10: Resultados da análise de TG/DTG com Temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) do HIPS reciclado e compósitos com argila.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
HIPS reciclado (sem argila)	384,18	451,33	424,33	97,57	2,42
HIPS + Tecmas Geo	379,50	446,67	427,00	93,48	6,52
HIPS + Cloisite Na	401,33	461,17	435,67	95,55	4,45
HIPS + Cloisite 15A	391,00	449,00	427,17	94,44	5,56
HIPS + Claytone 40	399,50	457,33	432,17	96,07	3,93

Os resultados obtidos nas análises térmicas para os compósitos de HIPS reciclado com argila em comparação ao HIPS reciclado sem carga indicam que não houve mudança na estabilidade térmica. Os compósitos apresentaram estágio único de degradação e mesmos intervalos de

temperatura, valores coerentes com referências bibliográficas do HIPS reciclado de Nunes *et al.* (2016).

Quase todas as curvas dos compósitos, devido a presença da argila, foram deslocadas para temperaturas mais elevadas; apenas o compósito constituído pela argila Tecmas Geo apresentou estabilidade térmica semelhante ao HIPS reciclado (sem carga). O uso de materiais inertes, como a argila, em matriz polimérica, tem função de barreira para outros componentes e tende a aumentar a estabilidade térmica do polímero (Nunes *et al.*, 2016).

De acordo com trabalho da literatura (Zhuang, Tseng e Wey, 2016), a degradação e diminuição da concentração de PB na estrutura do HIPS, faz com que as faixas de temperaturas na degradação térmica sejam deslocadas para temperaturas inferiores. Porém, ao se adicionar a argila, as faixas de temperatura podem ser deslocadas para maiores temperaturas, indicando melhor estabilidade térmica. A dispersão da argila também pode afetar a estabilidade térmica do compósito, devido à maior interação com a fase elastomérica, formando ligações cruzadas com o poliestireno e a argila. (Chimanowsky Junior *et al.*, 2014).

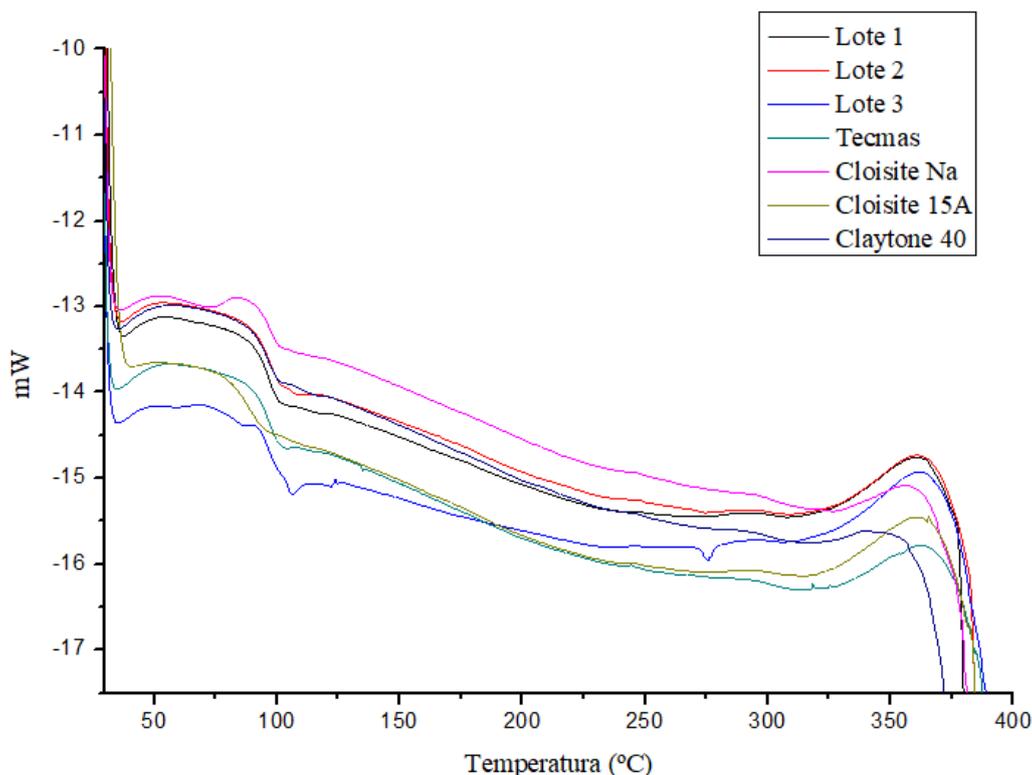
Em relação às análises do HIPS reciclado sem argila e dos outros materiais moldados, houve aumento do resíduo formado no caso dos compósitos. Isto ocorreu devido às argilas serem minerais, e que permanecem nas cinzas, após a degradação da matriz de HIPS dos compósitos.

Análises térmicas podem dar suporte na avaliação de polímeros reciclados, como o HIPS, para identificar a presença de contaminantes e/ou degradação; neste estudo, foi identificado apenas degradação do HIPS com a presença de apenas um evento térmico.

5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas das análises térmicas de DSC apresentadas na Figura 35 são referentes a dois lotes de HIPS reciclado e dos compósitos contendo as argilas Tecmas, Cloisite Na, Cloisite 15A e Claytone 40 após moldagem de placas na prensa hidráulica com aquecimento a 210°C por 30 minutos.

Figura 35: Gráficos das análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial do HIPS reciclado e compósitos com argila.



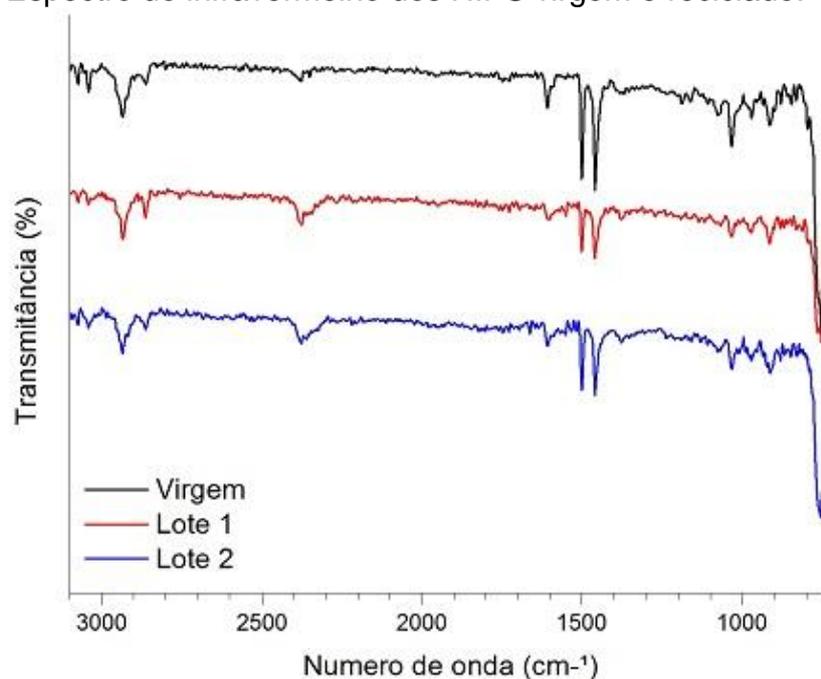
Os resultados obtidos no gráfico da Figura 35 indicam a presença de duas etapas térmicas de interesse: a temperatura de transição vítrea do estireno, principal constituinte do HIPS que ocorre próximo da temperatura de 95°C como um processo endotérmico e a segunda etapa térmica importante é formação de ligações cruzadas da fase elastomérica, formada por polibutadieno no HIPS, em temperaturas próximas de 220°C, caracterizado por um processo exotérmico (Parres e Crespo, 2011). No caso, as ligações cruzadas são formadas a partir das ligações químicas duplas entre carbonos ao atingir temperaturas elevadas, essas reações são irreversíveis e irão modificar as propriedades mecânicas do HIPS, reduzindo sua resistência ao impacto, tornando o polímero frágil (Parres e Crespo, 2011).

Quando comparado o HIPS reciclado sem argila (lotes 1, 2 e 3) com os compósitos com argila, não há mudanças nas etapas térmicas, pois as mesmas ocorrem em valores similares de temperaturas.

5.6. FTIRs

Os espectros obtidos na região do infravermelho para o HIPS virgem (RT 440 para comparação) com o HIPS reciclado estão apresentados na Figura 36. Essa análise foi utilizada para avaliar a estrutura química do polímero após reciclagem.

Figura 36: Espectro do infravermelho dos HIPS virgem e reciclado.



Ao comparar os polímeros na espectroscopia de infravermelho, não houve variação significativa entre amostras de HIPS virgem e o HIPS reciclado utilizado neste trabalho, indicando que o polímero reciclado possui as estruturas químicas presentes no polímero virgem e, com isso, propriedades mecânicas semelhantes de resistência ao impacto.

Os números de onda no intervalo de 910 e 970 cm^{-1} estão relacionados a ligação C-H fora do plano do polibutadieno e da deformação angular de compostos insaturados $-\text{CH}=\text{CH}-$ em configuração “trans”, respectivamente (Beigbeder *et al.*, 2013). A pequena variação na intensidade dos picos pode estar relacionada ao tipo de análise (ATR) empregada, como também pelo processo de reciclagem utilizado no polímero, também relacionado a baixa

queda de resistência ao impacto e resistência à flexão (Vazquez e Barbosa, 2016; Zhuang, Tseng e Wey, 2016).

As propriedades mecânicas são específicas de cada polímero, e variam conforme a estrutura ou mesmo defeitos no polímero. A degradação do elastômero, PB na estrutura do HIPS, responsável pela tenacidade do polímero e, portanto, modificação das propriedades mecânicas. A degradação do elastômero ocorre na presença de radiação ultravioleta e/ou no processo mecânico e térmico de reciclagem. No polibutadieno, a degradação irá ocorrer com maior facilidade devido a ligação covalente π (pi) em sua estrutura, sendo uma interação de menor energia em comparação à ligação covalente sigma. As degradações do polibutadieno ocorrem no armazenamento, descarte e/ou devido aos processos térmicos e mecânicos durante o uso do equipamento de reciclagem do HIPS (Hirayama e Saron, 2015; Vazquez e Barbosa, 2016).

6. CONCLUSÕES

Em geral, os resultados de propriedades mecânicas e térmicas obtidos neste estudo indicaram a viabilidade de reciclagem do HIPS de REEE em aplicações semelhantes de proteção de EEE.

Considerando os resultados dos ensaios mecânicos de flexão, tração e impacto dos compósitos avaliados, a argila sem tratamento foi o material que menos afetou as propriedades mecânicas do HIPS reciclado, enquanto as argilas organofilizadas Cloisite 15A e Claytone 40 tornaram os compósitos mais frágeis, possivelmente, pela maior interação da argila com a fase borrachosa de PB.

No ensaio mecânico de flexão, o HIPS reciclado sem carga manteve os valores das propriedades mecânicas em comparação ao HIPS virgem da literatura, enquanto nos compósitos houve decréscimo na resistência máxima e aumento da deformação máxima para a argila sem tratamento (Tecmas). O compósito contendo a argila organofilizada Cloisite 15A, misturada manualmente, apresentou decréscimos mais acentuados nas propriedades de resistência máxima em flexão. Já os compósitos processados por extrusão pouco alteraram suas propriedades mecânicas quando comparado ao HIPS reciclado; no caso, apenas a deformação máxima apresentou redução nos valores, principalmente para os compósitos constituídos por argilas organofílicas.

No ensaio de tração, o HIPS apresentou decréscimo na deformação máxima, inclusive para os compósitos contendo argila, mesmo com melhor dispersão da argila na extrusora. Os resultados dos compósitos contendo as argilas (Tecmas, Cloisite Na, Cloisite 15A e Claytone 40) apresentaram valores de módulo de elasticidade e de resistência máxima em tração próximos aos do HIPS reciclado, e os melhores resultados ocorreram quando foi utilizada a argila sem tratamento (Tecmas). No caso dos compósitos extrusados, notou-se que os valores dos módulos de elasticidade foram semelhantes. As argilas não organofílicas apresentaram pequenas diferenças em relação aos demais materiais, com maiores resistências à ruptura e tensão máxima em tração.

Considerando os ensaios mecânicos de impacto, os resultados apresentaram menor variação das propriedades mecânicas do HIPS reciclado em relação ao HIPS virgem da literatura. A adição de argilas organofilizadas apresentaram maior redução das propriedades mecânicas do material em ambos métodos de preparo, ou seja, aumentar a dispersão da argila no polímero utilizando a extrusora não possibilitou acréscimos nas propriedades mecânicas destes compósitos. Nos ensaios de dureza Shore A não foi possível detectar diferenças nos valores de dureza superficial do HIPS reciclado em comparação aos compósitos, independente se os mesmos foram preparados por extrusão ou mistura da argila com o polímero no molde.

A estabilidade térmica do HIPS reciclado, avaliada por termogravimetria, se manteve devido à qualidade do HIPS reciclado, ou seja, sem a presença de outros polímeros e contaminantes. Foi notada pouca variação das temperaturas ($T_{inicial}$ e T_{final}) nas análises de termogravimetria, considerando o HIPS reciclado e os compósitos; mas ocorreu aumento, na quantidade de resíduo dos compósitos analisados. Fato que já era esperado, por terem sido utilizadas argilas bentonitas, que são de origem mineral. A análise por calorimetria (DSC) indicou que as principais temperaturas referentes ao HIPS, transição vítrea do estireno e formação das ligações cruzadas do polibutadieno estão presentes e não houve indícios de outras variações de energia devido a adição de argilas.

O uso de argilas bentonitas possibilitou diversos benefícios para os compósitos poliméricos de HIPS, evitando o uso de aditivos tóxicos, e viabilizando a reciclagem, pois as argilas atuaram como agentes deslizantes no reprocessamento, facilitando a moldagem dos materiais poliméricos reciclados e também como possíveis retardantes de chama. Porém, deve-se considerar os valores das propriedades mecânicas obtidas, inferiores pelo uso da argila, são adequados para o novo produto que se deseja moldar.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Melhora do processo de moldagem por compressão, em relação ao tempo de aquecimento, para redução da formação de bolhas e defeitos nas placas moldadas.
- Preparação de compósitos por extrusão utilizando diferentes concentrações de argilas e avaliação dos efeitos nas propriedades mecânicas.
- Variação na temperatura de extrusão dos compósitos para avaliar a influência nas propriedades mecânicas.
- Estudo da fase elastomérica do polímero reciclado para avaliar a concentração de polibutadieno e das ligações formadas.
- Avaliar a efetividade da argila como agente retardante de chama.

8. REFERÊNCIAS

ABIPLAST, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico - 2015.**

Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015.pdf>.

Acesso em: 5 jul. 2017.

ABNT – NBR13230. **The Associação Brasileira de Normas Técnicas on identification and standardization of symbols of the thermoplastics resins**São Paulo: ABNT, , 2006.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1, p. 1–63, 15 jun. 2000.

AL-SABAGH, A. M. *et al.* Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 53–64, mar. 2016.

AL-SALEM, S. M. *et al.* A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 177–198, 15 jul. 2017.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, out. 2009.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Scenario of the Brazilian Academic Research into Nanocomposites Polymer/Clay and Trends for the Future. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 443–452, 2011.

ARORA, A.; CHOUDHARY, V.; SHARMA, D. K. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 4, p. 843–857, 1 jul. 2011.

ARULRAJAH, A. *et al.* Recycled plastic granules and demolition wastes as construction materials: Resilient moduli and strength characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 147, p. 639–647, 30 ago. 2017.

BALDÉ, C. P. *et al.* **The global e-waste monitor – 2014**. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany. Disponível em: <<http://i.unu.edu/media/unu.edu/news/52624/UNU-1stGlobal-E-Waste-Monitor-2014-small.pdf>>. Acesso em: 5 jul. 2017.

BARTHES, M.-L. *et al.* Recycling of aged ABS from real WEEE through ABS/PC blends in the ABS-rich compositions. **Advances in Polymer Technology**, v. 31, n. 4, p. 343–353, 1 dez. 2012.

BEIGBEDER, J. *et al.* Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 78, p. 105–114, set. 2013.

BENINI, K. C. C. C.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H. Mechanical properties of HIPS/sugarcane bagasse fiber composites after accelerated weathering. **Procedia Engineering**, 11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM11). v. 10, p. 3246–3251, 2011.

BHUTTA, M. K. S.; OMAR, A.; YANG, X. Electronic Waste: A Growing Concern in Today's Environment. **Economics Research International**, 2011.

BRASIL. **Lei N° 12.305 de 02 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)** Brasília - DF, 2010.

BRENNAN, L. B.; ISAAC, D. H.; ARNOLD, J. C. Recycling of acrylonitrile–butadiene–styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 3, p. 572–578, 17 out. 2002.

BRUN, N.; BOURSON, P.; MARGUERON, S. Quantification of rubber in high impact polystyrene by Raman spectroscopy. Comparison of a band fitting method and chemometrics. **Vibrational Spectroscopy**, v. 67, p. 55–60, jul. 2013.

CAMPOLINA, J. M. *et al.* A study on the environmental aspects of WEEE plastic recycling in a Brazilian company. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, 2017.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogo e engenheiros**. 3ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010.

CHEN, B.; EVANS, J. R. G. Mechanical properties of polymer-blend nanocomposites with organoclays: Polystyrene/ABS and high impact polystyrene/ABS. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 6, p. 443–454, 15 mar. 2011.

CHIMANOWSKY JUNIOR, J. P. *et al.* Preparation of high-impact polystyrene nanocomposites with organoclay by melt intercalation and characterization by low-field nuclear magnetic resonance. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 77, p. 66–76, mar. 2014.

CHOLAKE, S. T. *et al.* Composite panels obtained from automotive waste plastics and agricultural macadamia shell waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 163–171, 10 maio 2017.

CUNHA, F. R. *et al.* Influence of reaction operation conditions on the final properties of high impact polystyrene (hips). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 575–587, set. 2013.

ECHEGARAY, F.; HANSSTEIN, F. V. Assessing the intention-behavior gap in electronic waste recycling: the case of Brazil. **Journal of Cleaner Production**, Cleaner production towards a sustainable transition. v. 142, Part 1, p. 180–190, 20 jan. 2017.

FERREIRA, K. R. M. *et al.* The use of an organoclay on the compatibilization of PP/EPDM Blends. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 421–428, 2011.

FOELSTER, A.-S. *et al.* Electronics recycling as an energy efficiency measure – a Life Cycle Assessment (LCA) study on refrigerator recycling in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 30–42, 15 ago. 2016.

GANDO, I. *et al.* Factors controlling the distribution of organically modified clays between polybutadiene-rich and polystyrene-rich phases in the synthesis of high impact polystyrene. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 35, n. 1, p. 95–109, jun. 2015.

GOURMELON, G. New World Watch Institute Analysis Explores Trends in Global Plastic Consumption and Recycling. **New Worldwatch Institute analysis explores trends in global plastic consumption and recycling**. Recuperado de <http://www.worldwatch.org>, 2015.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; PIZZOL, D. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros**, v. 11, n. 3, p. 158–168, set. 2001.

GUTIÉRREZ, C. *et al.* Reduction of the carbon footprint through polystyrene recycling: Economical evaluation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 144–151, maio 2016.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2801–2812, dez. 2013.

HIRAYAMA, D.; SARON, C. Characterisation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment in Brazil. **Waste Management & Research**, v. 33, n. 6, p. 543–549, jun. 2015.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2115–2126, 27 jul. 2009.

HWANG, S. J.; JOO, Y. L.; LEE, S. J. Properties of high-impact polystyrene/organoclay nanocomposites synthesized via in situ polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 3, p. 1441–1450, 5 nov. 2008.

INNOVA. **Ficha técnica Poliestireno de alto impacto RT 441 M**, 2017.

JÚNIOR, J. S.; JÚNIOR, N. B.; HEMKEMEIER, M. Aspectos ambientais da substituição de componentes em fibra de vidro por componentes e ABS (acrilonitrila butadieno estireno) em uma indústria de produção de carrocerias de ônibus. **Ciência & Engenharia**, v. 23, n. 2, p. 33–38, 2014.

KASPER, A. C.; BERNARDES, A. M.; VEIT, H. M. Characterization and recovery of polymers from mobile phone scrap. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 7, p. 714–726, jul. 2011.

LI, X.; BAI, R.; MCKECHNIE, J. Environmental and financial performance of mechanical recycling of carbon fibre reinforced polymers and comparison with conventional disposal routes. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 451–460, 20 jul. 2016.

LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R.; COSSO, I. L. Evaluation of the potential of recycling for the reduction of energy and CO₂ emissions in Brazil. **Sustainable Cities and Society**, v. 8, p. 24–30, out. 2013.

LIU, P. *et al.* Lightweight expanded aggregates from the mixture of waste automotive plastics and clay. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 283–291, 1 ago. 2017.

LUZURIAGA, S.; KOVÁŘOVÁ, J.; FORTELNÝ, I. Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 6, p. 1226–1232, jun. 2006.

MARTINHO, G. *et al.* Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. **Waste Management**, v. 32, n. 6, p. 1213–1217, 1 jun. 2012.

NUNES, M. A. B. S. *et al.* Reprocessability of high impact polystyrene/clay nanocomposites in extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 125, p. 87–96, mar. 2016.

PARRES, F.; CRESPO, J. E. Degradation of High-Impact Polystyrene with Processing and Its Recovery via the Addition of Styrene-Butadiene Rubber and Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Block Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 1, p. 574–581, 5 jul. 2011.

PEETERS, J. R. *et al.* Closed loop recycling of plastics containing Flame Retardants. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 84, p. 35–43, mar. 2014.

PENG, X. *et al.* Simultaneous reinforcing and toughening of high impact polystyrene with a novel processing method of loop oscillating push–pull molding. **Materials Letters**, v. 123, p. 55–58, 15 maio 2014.

PEREIRA, G. B. *et al.* Characterization of High Impact Polystyrene (HIPS) composites reinforced with green coconut fibers for eventual application in the automobile industry. **CADERNOS UniFOA**, n. 34, p. 15–22, ago. 2017.

PLASTICSEUROPE. **Plastics the Facts. An analysis of European plastics production, demand and waste data.** Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/plastics-industry/market-and-economics.aspx>>. Acesso em: 25 jan. 2017.

RATNASARI, D. K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 631–637, mar. 2017.

REMILI, C. *et al.* The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene/Cloisite15A nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 8, p. 1489–1496, 1 ago. 2011.

RIBEIRO, V. F.; DOMINGUES, N. S.; RIEGEL, I. C. Recovering properties of recycled HIPS through incorporation of SBS triblock copolymer. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 186–192, 2012.

SAPUAN, S. M.; BACHTIAR, D. Mechanical Properties of Sugar Palm Fibre Reinforced High Impact Polystyrene Composites. **Procedia Chemistry**, The International Conference on Innovation in Polymer Science and Technology. v. 4, p. 101–106, 2012.

SHAH, K. J. *et al.* Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. **Polymer**, v. 97, p. 525–532, 5 ago. 2016.

SILVA, I. A. *et al.* Nonionic surfactants organophilization bentonite clays aiming their use in oil base drilling fluids. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 317–327, 2012.

SINGH, N. *et al.* Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. **Composites Part B: Engineering**, 2016.

SOUZA, A. M. C. DE; CUCCHIARA, M. G.; EREIO, A. V. ABS/HIPS blends obtained from WEEE: Influence of processing conditions and composition. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 34, 10 set. 2016.

TARANTILI, P. A.; MITSAKAKI, A. N.; PETOUSSI, M. A. Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Polymer Degradation and Stability**, Special Issue: MoDeSt 2008. v. 95, n. 3, p. 405–410, mar. 2010.

TAURINO, R.; POZZI, P.; ZANASI, T. Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. **Waste Management**, v. 30, n. 12, p. 2601–2607, dez. 2010.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

VAZQUEZ, Y. V.; BARBOSA, S. E. Recycling of mixed plastic waste from electrical and electronic equipment. Added value by compatibilization. **Waste Management**, v. 53, p. 196–203, jul. 2016.

VILAPLANA, F. *et al.* NMR relaxation reveals modifications in rubber phase dynamics during long-term degradation of high-impact polystyrene (HIPS). **Polymer**, v. 52, n. 6, p. 1410–1416, 10 mar. 2011.

VILAPLANA, F.; RIBES-GREUS, A.; KARLSSON, S. Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 9, p. 2163–2170, 1 set. 2006.

VILAPLANA, F.; RIBES-GREUS, A.; KARLSSON, S. Chromatographic pattern in recycled high-impact polystyrene (HIPS) – Occurrence of low molecular weight compounds during the life cycle. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 172–186, fev. 2010.

WANG, C. *et al.* Flotation separation of waste plastics for recycling—A review. **Waste Management**, v. 41, p. 28–38, jul. 2015.

WANG, R.; XU, Z. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. **Waste Management**, v. 34, n. 8, p. 1455–1469, ago. 2014.

WANG, S. *et al.* Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite. **Materials Letters**, v. 57, n. 18, p. 2675–2678, 1 maio 2003.

WONG, S. L. *et al.* Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1167–1180, 1 out. 2015.

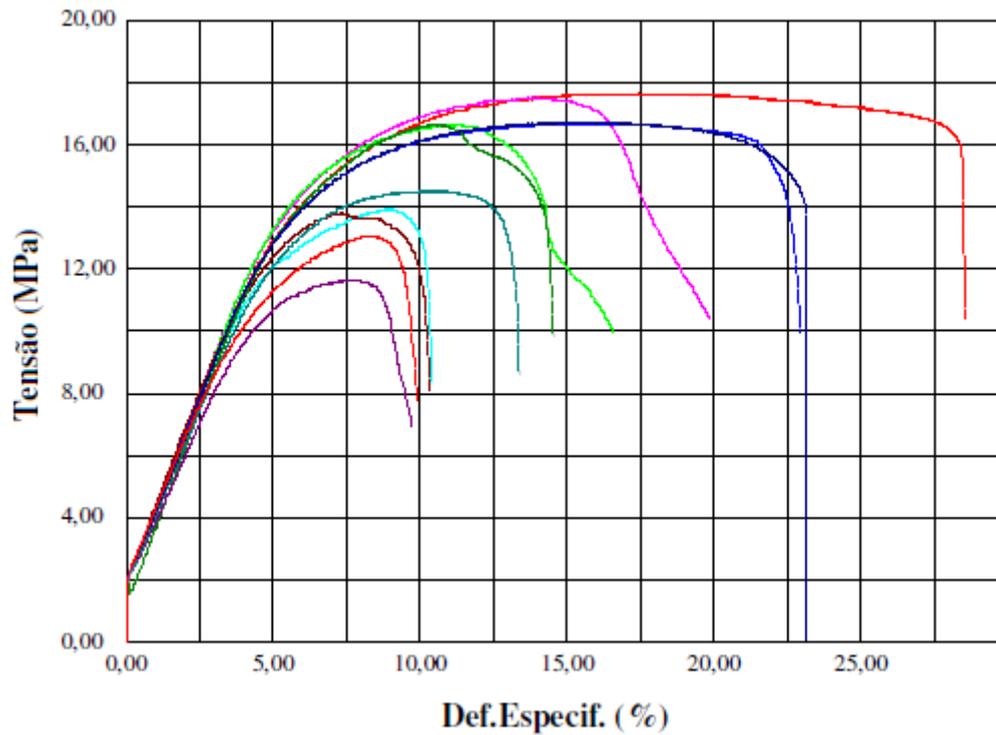
ZAPATA, P. A. *et al.* Silica/clay organo-heterostructures to promote polyethylene–clay nanocomposites by in situ polymerization. **Applied Catalysis A: General**, v. 453, p. 142–150, 26 fev. 2013.

ZHUANG, G.-L.; TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y. Feasibility of using waste polystyrene as a membrane material for gas separation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 111, p. 204–217, jul. 2016.

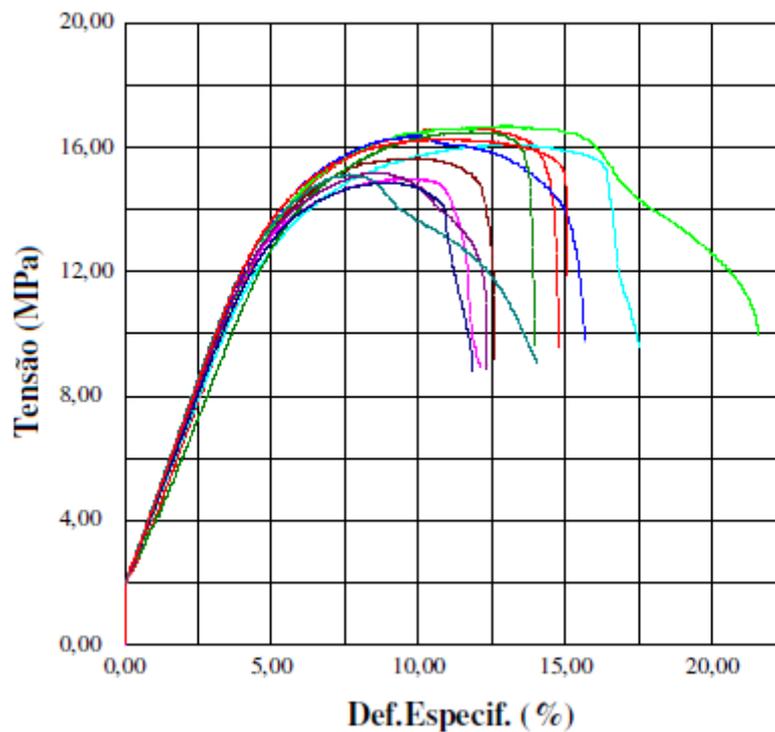
APÊNDICE A

Gráficos dos ensaios de flexão dos compósitos de HIPS reciclado com argila.

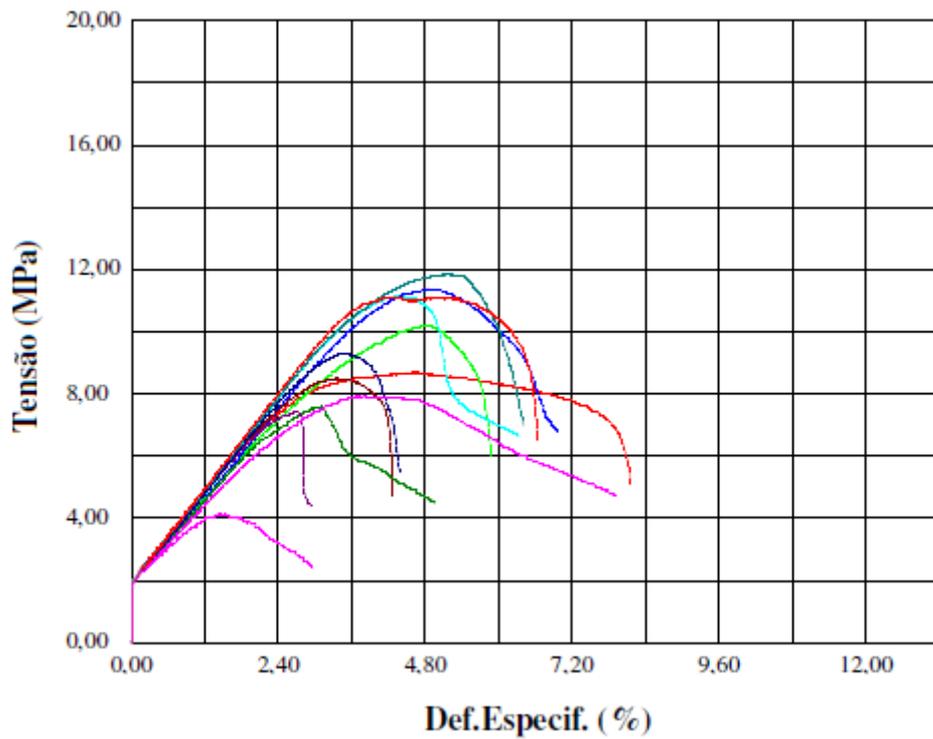
Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do HIPS reciclado com argila Tecmas em ensaio de flexão.



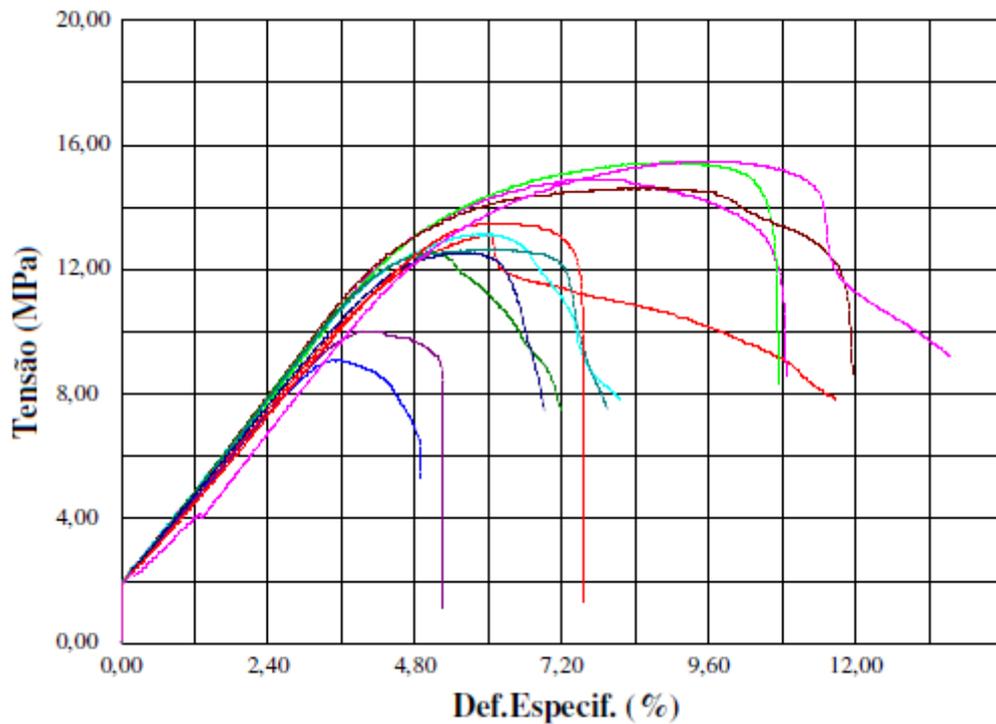
Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do HIPS reciclado com argila Cloisite Na em ensaio de flexão.



Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do HIPS reciclado com argila Cloisite 15A em ensaio de flexão.



Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do HIPS reciclado com argila Claytone 40 em ensaio de flexão.



APÊNDICE B

Fotografias dos corpos de prova dos ensaios de flexão antes e após ensaio.

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de flexão dos compósitos de HIPS reciclado com argila Tecmas.



(a)



(b)

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de flexão dos compósitos de HIPS reciclado com argila Cloisite Na.



(a)

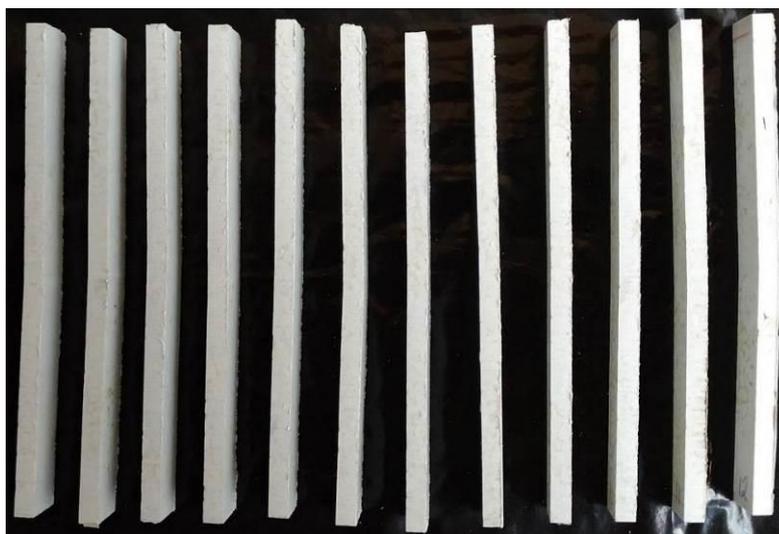


(b)

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de flexão dos compósitos de HIPS reciclado com argila Claytone 40.

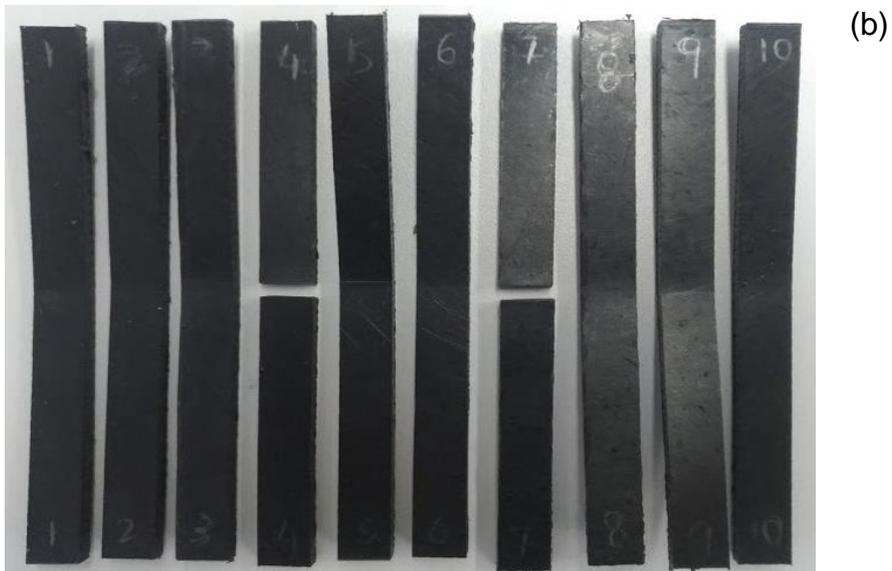


(a)

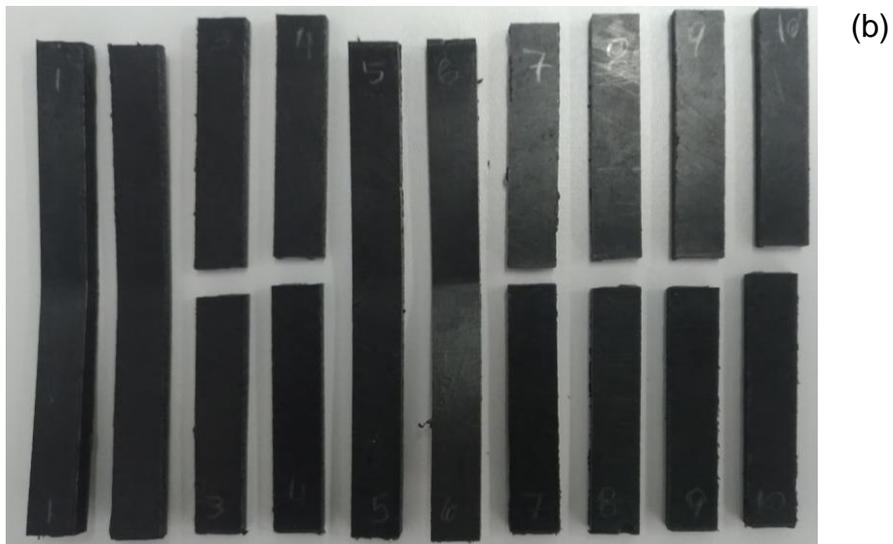
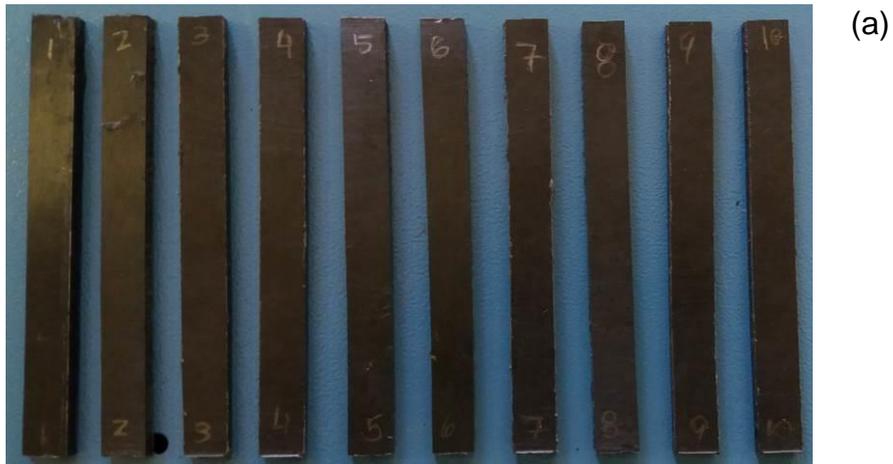


(b)

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de flexão dos compósitos extrusados de HIPS reciclado lote 3 sem argila.



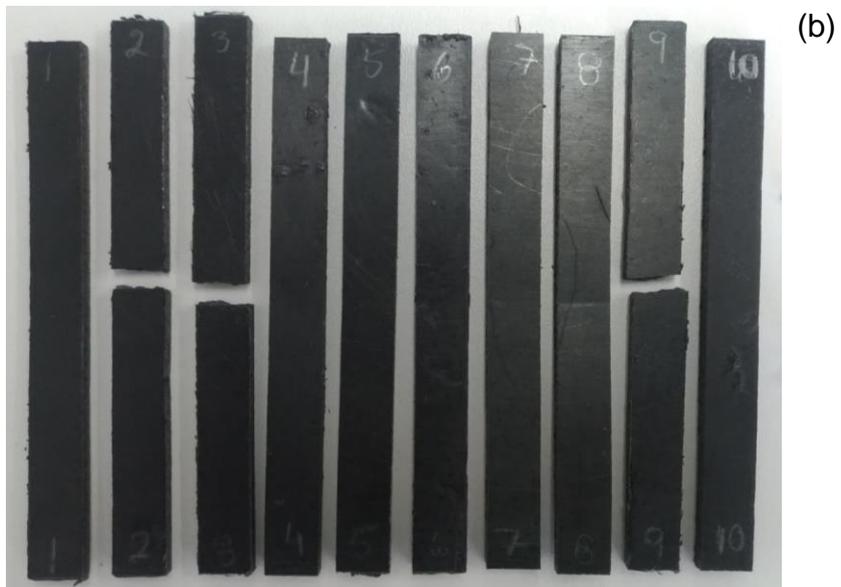
Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de flexão dos compósitos extrusados de HIPS reciclado lote com argila TecmasGeo.



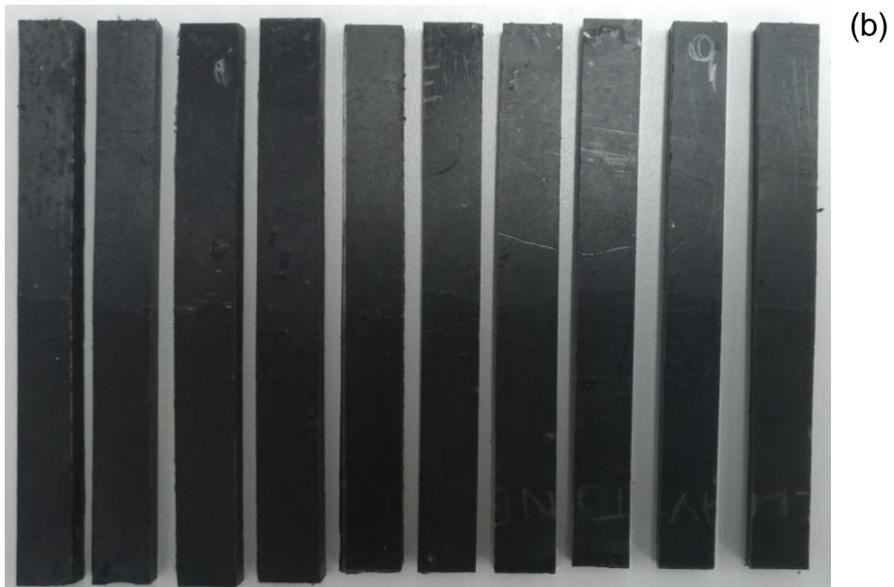
Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de flexão dos compósitos extrusados de HIPS reciclado lote com argila Cloisite Na.



Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de flexão dos compósitos extrusados de HIPS reciclado lote com argila Cloisite 15A.



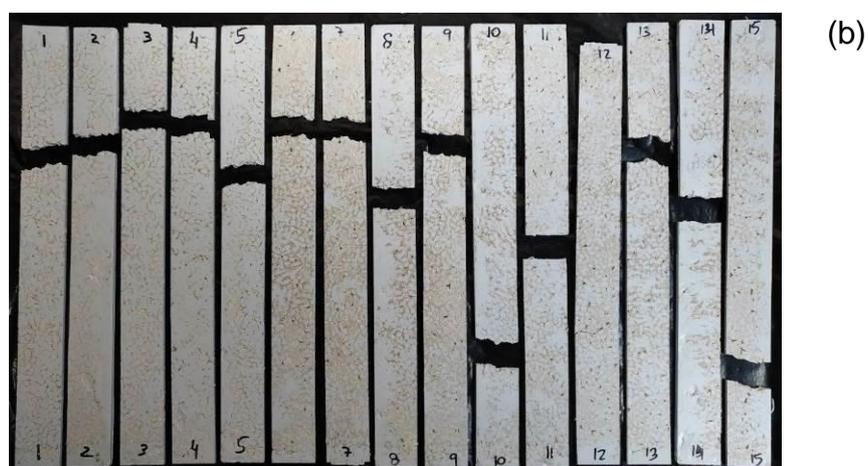
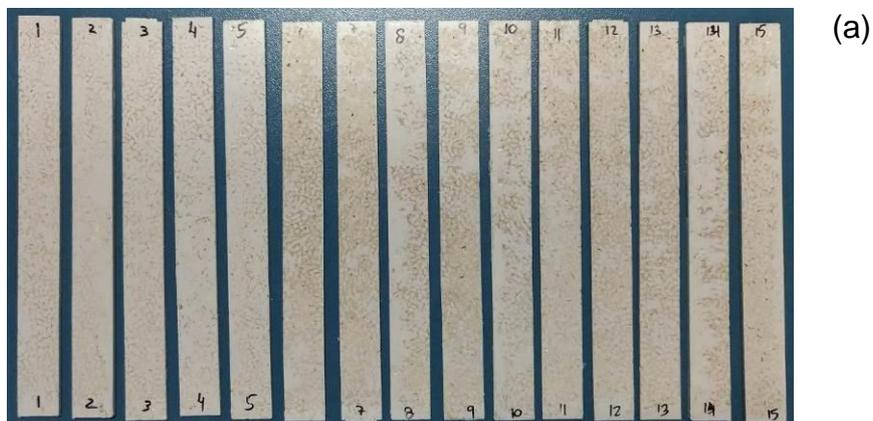
Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de flexão dos compósitos extrusados de HIPS reciclado lote com argila Claytone 40.



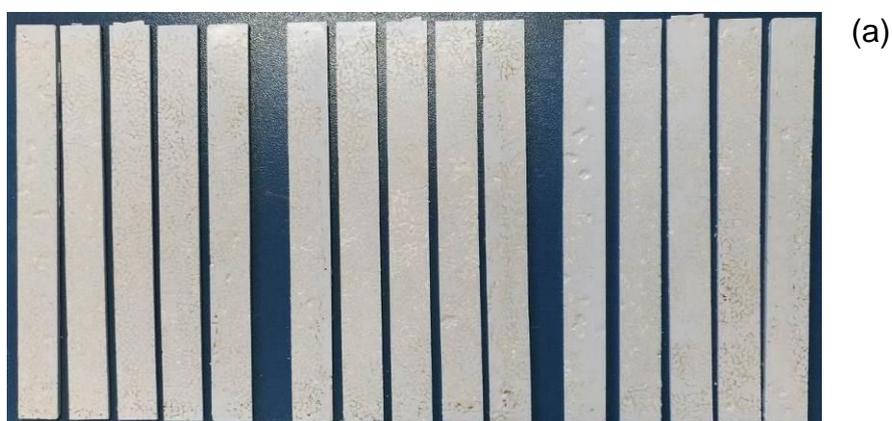
APÊNDICE C

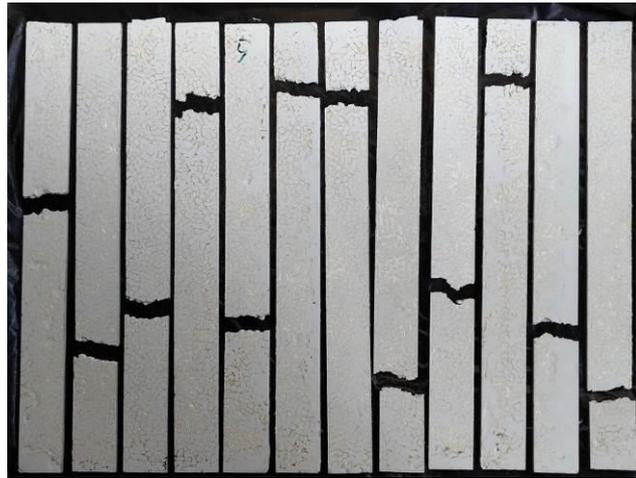
Fotografias dos corpos de prova dos ensaios de tração antes e após ensaio.

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de tração dos compósitos de HIPS reciclado com argila Tecmas.



Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de tração dos compósitos de HIPS reciclado com argila Cloisite 15 A.



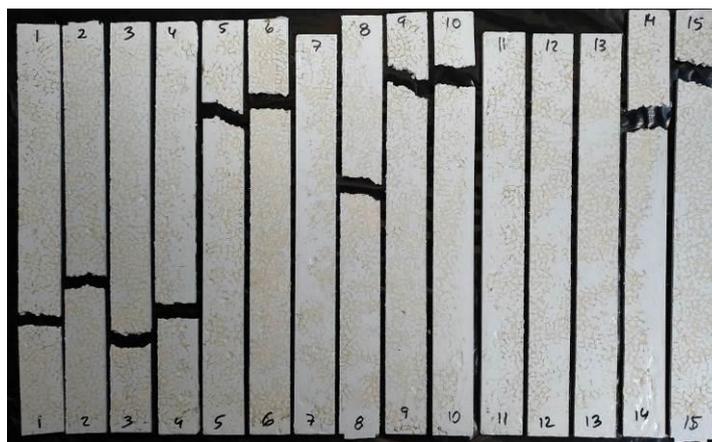


(b)

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de tração dos compósitos de HIPS reciclado com argila Claytone 40.



(a)



(b)

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de tração do HIPS reciclado lote 3 sem cargas.



(a)



(b)

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de tração dos compósitos extrusados de HIPS reciclado com argila Tecmas Geo.



(a)



Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de tração dos compósitos extrusados de HIPS reciclado com argila Coisite 15A.



Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de tração dos compósitos extrusados de HIPS reciclado com argila Claytone 40.



(a)



(b)

APÊNDICE D

Fotografias dos corpos de prova dos ensaios de impacto antes e após ensaio.

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de impacto dos compósitos de HIPS reciclado com argila Tecmas.

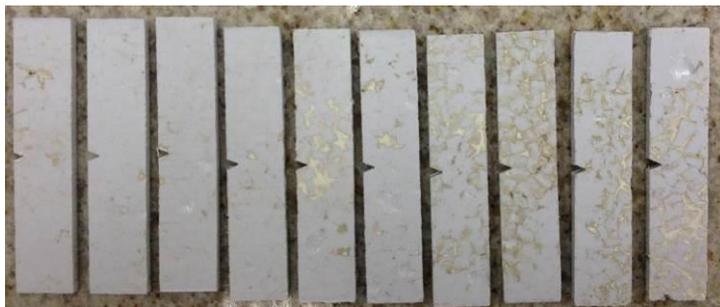


(a)



(b)

Corpos de prova (a) antes e (b) após ensaio de impacto dos compósitos de HIPS reciclado com argila Cloisite Na.

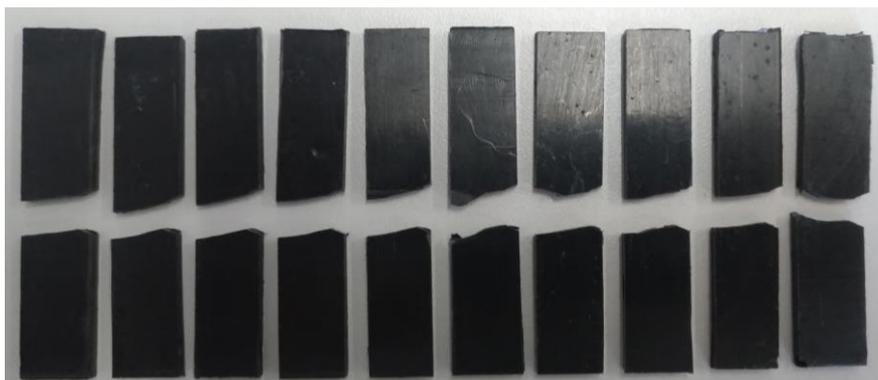


(a)

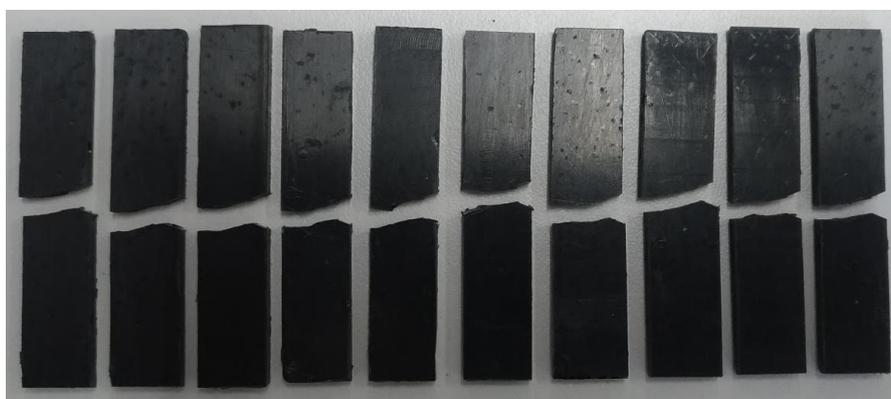


(b)

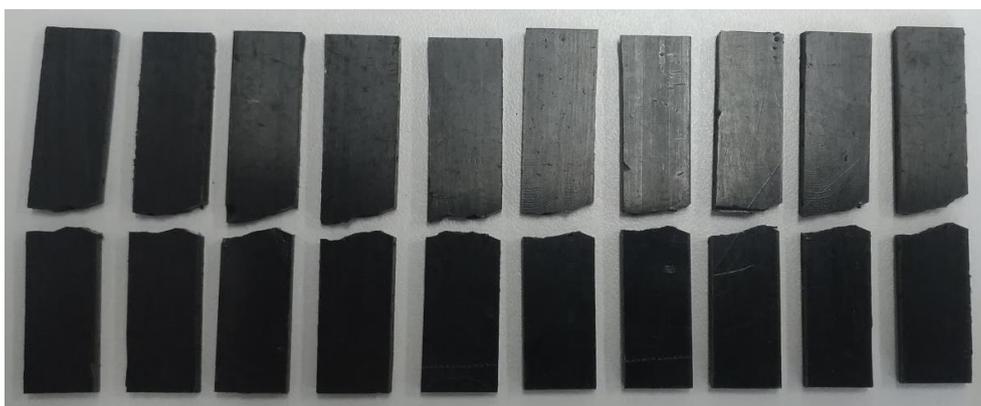
Corpos de prova após ensaio de impacto do HIPS reciclado lote 3 sem argila.



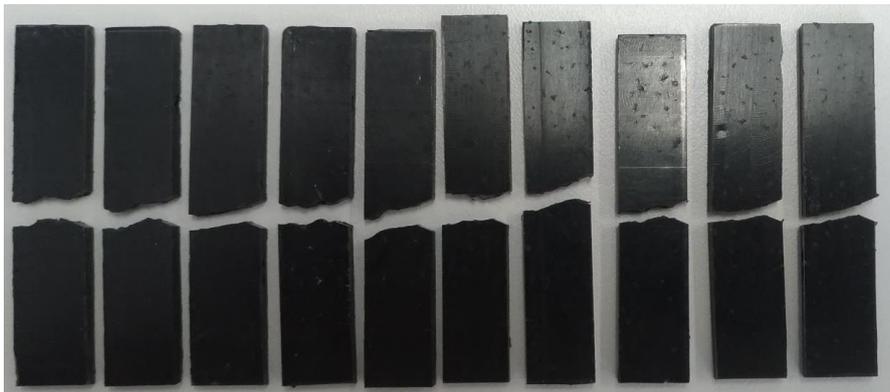
Corpos de prova após ensaio de impacto dos compósitos extrusados de HIPS reciclado com argila Tecmas Geo.



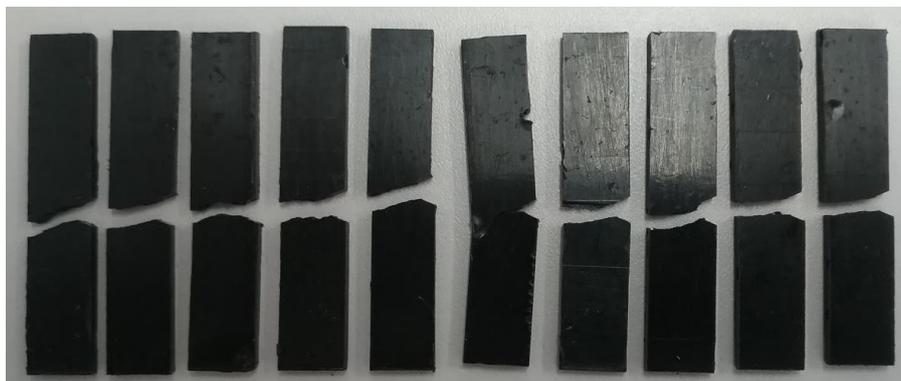
Corpos de prova após ensaio de impacto dos compósitos extrusados de HIPS reciclado com argila Cloisite Na.



Corpos de prova após ensaio de impacto dos compósitos extrusados de HIPS reciclado com argila Closite 15A.



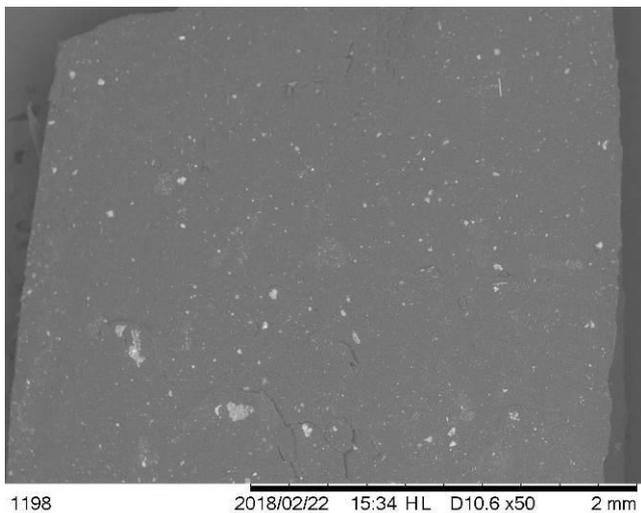
Corpos de prova após ensaio de impacto dos compósitos extrusados de HIPS reciclado com argila Claytone 40.



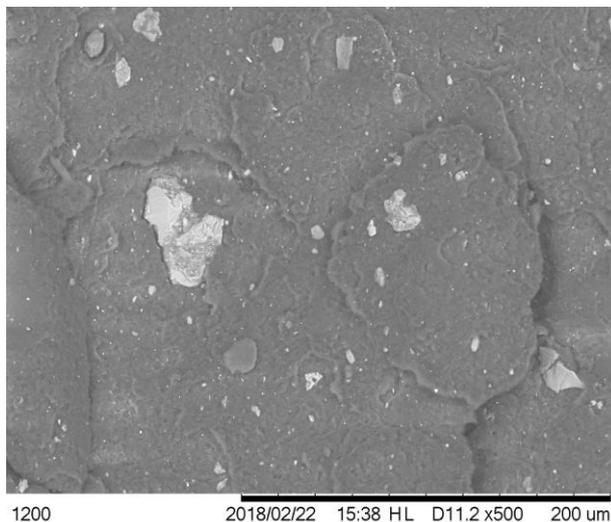
APÊNDICE E

Fotografias dos corpos de provas analisados por microscopia eletrônica de varredura.

Corpos de prova do compósito preparado no molde contendo argila Tecmas
Geo (a) com aumento de 50x e (b) com aumento de 500x.

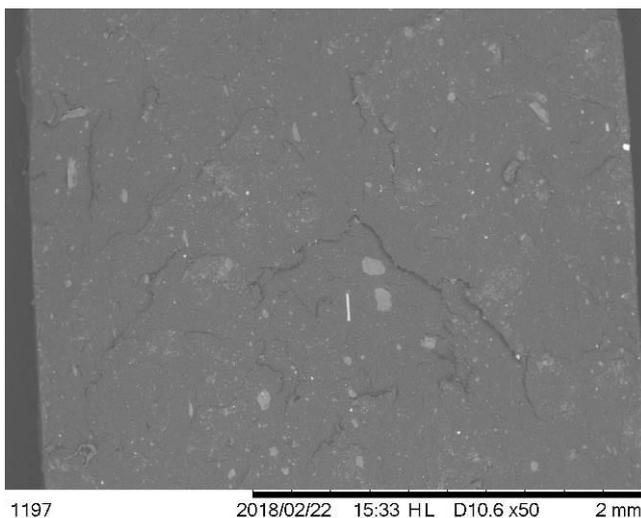


(a)

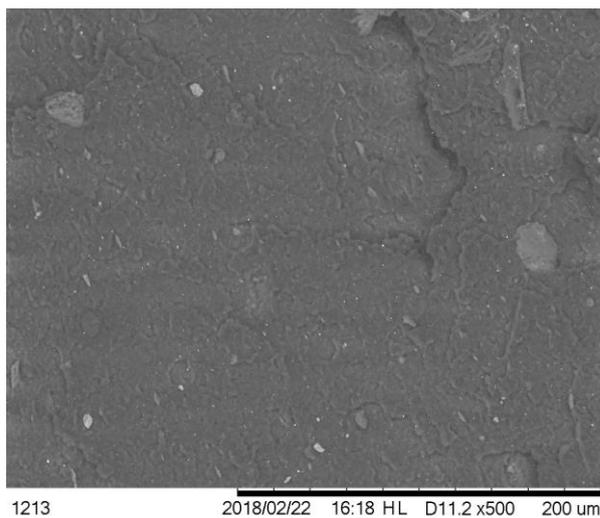


(b)

Corpos de prova do compósito preparado no molde contendo argila Cloisite
15A (a) com aumento de 50x e (b) com aumento de 500x.

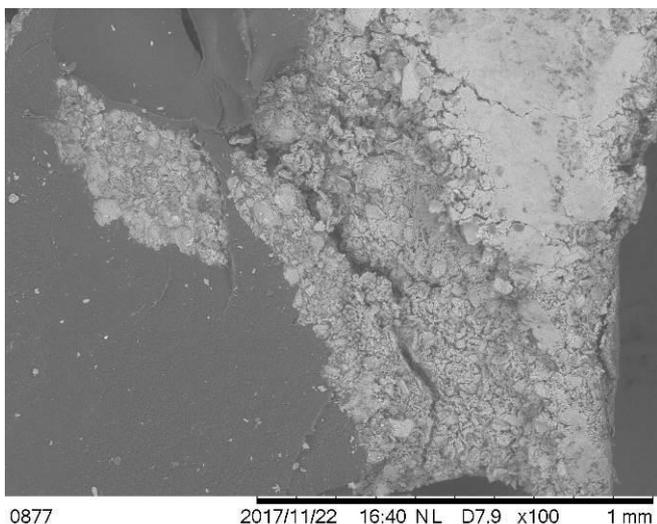


(a)

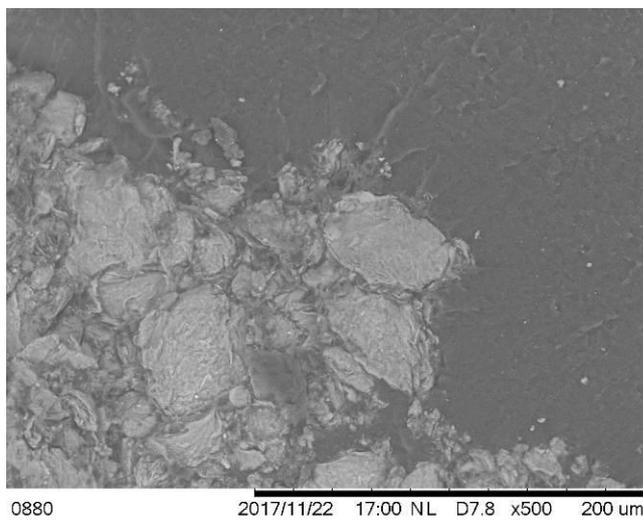


(b)

Corpos de prova do compósito preparado por extrusão contendo argila Cloisite
Na (a) com aumento de 50x e (b) com aumento de 500x.

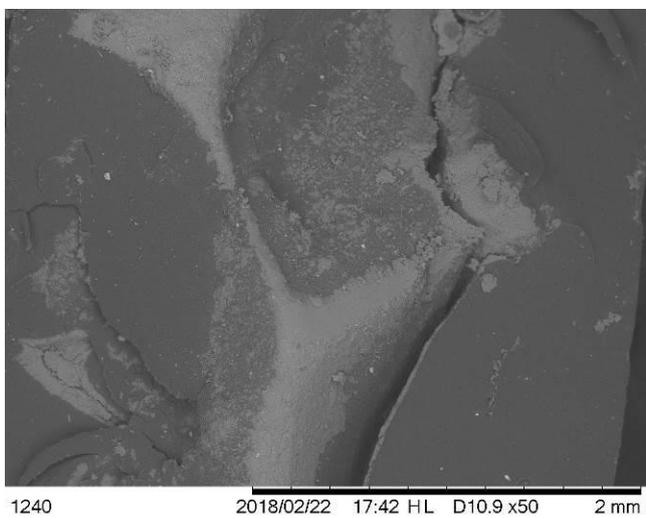


(a)

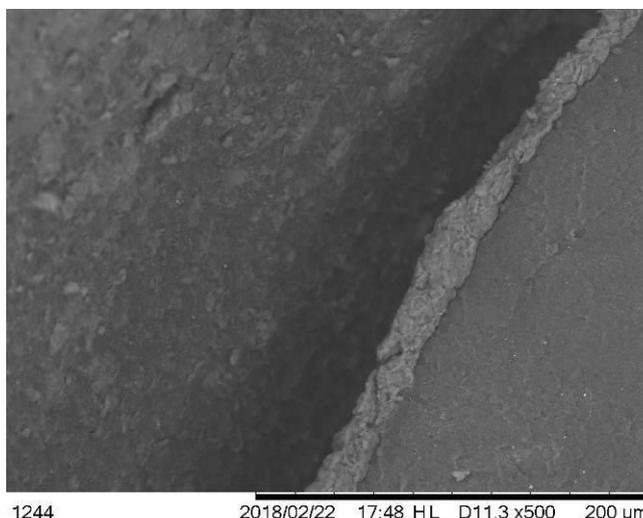


(b)

Corpos de prova do compósito preparado por extrusão contendo argila Cloisite
15A (a) com aumento de 50x e (b) com aumento de 500x.



(a)



(b)