



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

LUCAS ROBERTO PRADO REPEKE

**AVALIAÇÃO DE POLI (ACRILONITRILA-CO-BUTADIENO-CO-ESTIRENO)
RECICLADO PARA APLICAÇÃO EM MOTOPEÇAS
PMT3596 – TRABALHO DE FORMATURA II**

SÃO PAULO
2019

LUCAS ROBERTO PRADO REPEKE

**AVALIAÇÃO DE POLI (ACRILONITRILA-CO-BUTADIENO-CO-ESTIRENO)
RECICLADO PARA APLICAÇÃO EM MOTOPEÇAS
PMT3596 – TRABALHO DE FORMATURA II**

Trabalho de Formatura apresentado ao curso de
Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabeth Grillo Fernandes

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Elizabeth Grillo Fernandes
PMT/EP/USP

Maria Giuliana Fontanelli Torraga
PQI/EP/USP

Gracyelly Nuves Leocádio
PHA/EP/USP

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Elizabeth Grillo Fernandes por todo o suporte dado tanto em relação a teoria quanto a parte prática que permitiram a realização desse trabalho.

À minha namorada Giovanna Rodrigues e minha família por todo apoio que me deram e às palavras reconfortantes.

À Prof.^a Dr.^a Esperidiana Moura que cedeu seu laboratório para a injeção dos corpos de prova e também aos seus alunos Pedro e Bianca pelo auxílio na injeção.

Ao Prof. Dr. Hercilio e Prof. Dr. Douglas Gouvea por permitirem que eu usasse os seus laboratórios.

À doutoranda Maria Giuliana pelo auxílio nos testes de Análise Térmica Diferencial e à doutoranda Mariane pela ajuda na realização dos testes de Infravermelho por Transformação de Fourier.

Ao Prof. Dr. Amauri Hassui da UNICAMP por ceder seu laboratório de polímeros e também ao doutorando Thiago Gonzaga que foi no sábado ao laboratório para terminar os experimentos mecânicos.

Também a todos os amigos e colegas que participaram dessa jornada.

Resumo

A Sportive é uma fabricante de peças plásticas para motocicletas que visa o mercado de reposição. A principal matéria prima utilizada pela empresa é a poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) reciclada. Para análise do material recebido são feitos dois testes empíricos: joga-se a peça no chão da altura do peito e pressiona-se a peça contra o chão. Os resultados possíveis são: material permaneceu intacto, trincou ou quebrou. Desse modo, conclui-se se o material atende às necessidades mecânicas da empresa. No entanto, além de ser um método subjetivo e, portanto, impreciso, ele demanda tempo e um custo de R\$ 847,64. Para tentar resolver esse problema, pesquisou-se na literatura os processos de degradação do material ABS e das consequências dessa modificação polimérica nas suas propriedades mecânicas. Nesta pesquisa apareceu o polibutadieno como o componente mais afetado pela degradação (principalmente em altas temperaturas) o que gera perda em propriedades como módulo de elasticidade, resistência ao impacto, alongamento, entre outros. Em base ao estudo realizado, foram selecionadas seis amostras de ABS reciclado e uma amostra do ABS virgem como matérias primas para os seguintes experimentos: medida de densidade, Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Ensaio de Impacto e de Tração; essas mesmas amostras foram também submetidas aos testes realizados na Sportive. O objetivo era diferenciar as amostras recicladas entre si e aquela virgem e comparar os resultados dos testes laboratoriais com os testes realizados na empresa. Os resultados obtidos se assemelharam aos descritos na literatura. O ABS reciclado apresentou degradação térmica e química revelados pelo DTA e FTIR, respectivamente. Além disso, as amostras de ABS reciclado apresentaram uma redução entre 70 e 80% na resistência ao impacto. Por fim, foi possível obter os requisitos mínimos de resistência mecânica para os materiais reciclados depois de se comparar os resultados das duas frentes de experimentos.

Palavras-chave: ABS; ABS reciclado; poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno); resistência mecânica; degradação de polímero

Abstract

Sportive is a plastic motorcycleparts manufacturer which aims the repostition Market. The main raw material used by the company is recycled poli(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) (ABS). For analysis of the ABS received from the suppliers, two empirical tests are made: the injected plastic part is thrown from a person chest height and then the piece is pressed against the floor. The possible results are: the part remained intact, the part cracked or the part broke. So, it is concluded if the material attends the mechanical requirements. However, the conclusion is subjective and, thus, imprecise and also demands time and it costs R\$ 847,64. To try to solve this problem, it was researched in the literature the ABS degradation process and the consequences of this polymeric modification on its mechanical properties. In this research, polybutadiene appeared as the component most affected by degradation (mainly at high temperatures) which generates loss in properties such as: Young Modulus, Impact resistance, elongation, among others. Based on the study, six samples of different recycled ABS and one of virgin ABS were selected as raw materials for the following experiments: density measurement, Differential Thermal Analysis (DTA), Fourier transformed Infrared (FTIR), impact and tensile test; these same materials were also subjected to tests performed at Sportive. The goal was to differentiate the recycled samples among each other and from the virgin one and to compare the results of the laboratory tests with the ones performed in the company. The results obtained are similar to those described in the literature. Recycled ABS showed thermic and chemical degradation revealed by DTA and FTIR. Furthermore, recycled samples showed a 70-80% impact resistance reduction. For last, it was possible to reach the minimum mechanical requirements for the recycled materials after comparing the results of Sportive with the lab results.

Key words: ABS; recycled ABS; poli (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene); mechanical properties; polymer degradation

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	3
2. Base teórica.....	4
2.1.1 Componentes do ABS	4
2.1.2 Reações de copolimerização.....	11
2.1.3 Propriedades das resinas de ABS	12
2.1.4 Processamento do ABS	13
2.2 Degradação de polímeros	13
2.2.1 Degradação oxidativa em altas temperaturas.....	14
2.2.2 Degradação por radiação UV (Foto-oxidação).....	16
2.2.3 Degradação em contato com líquido	17
2.2.4 Fatores estruturais que afetam a suscetibilidade à degradação do polímero.....	18
2.3 Degradação do ABS.....	20
3. Procedimentos Experimentais.....	29
3.1 Materiais.....	29
3.2 Preparação inicial das amostras para análise no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Térmica Diferencia (DTA) e medida de densidade	30
3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a Análise Térmica Diferencial (DTA).....	32
3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier..	34
3.5 Injeção das amostras para os testes de impacto e tração	34
3.6 Teste de impacto	36
3.7 Ensaio de tração.....	37
3.8 Testes mecânicos realizados na empresa Sportive.....	39
4. Resultados.....	42

4.1	Cálculo das densidades	42
4.2	Análise Térmica TGA e DTA	45
4.3	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	53
4.4	Ensaio de impacto.....	60
4.5	Ensaio de tração.....	61
4.6	Correlação entre os resultados de impacto e de tração.....	67
4.7	Resultados dos testes Sportive	68
4.8	Correlação entre os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos e os resultados obtidos pelos testes feitos pela empresa Sportive	68
5.	Conclusão.....	69
6.	Bibliografia	72

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Formação do Etil Benzeno.....	
Figura 2 - Desidrogenação do Etil Benzeno.....	
Figura 3 - Polimerização do Estireno	
Figura 4 - Possíveis organizações da estrutura do Poliestireno, destacando-se a comercialmente utilizável.	
Figura 5 - Propriedades físicas do GP-PS e HI-PS	6
Figura 6 - Formação da acrilonitrila.....	6
Figura 7 - Reação de polimerização da acrilonitrila.....	7
Figura 8 - Esquema mostrando a reticulação da Poliacrilonitrila.....	8
Figura 9 - Reação de ciclização da Poliacrilonitrila	Erro! Indicador não definido.
Figura 10 - Obtenção do 1,3 butadieno a partir do butano	8
Figura 11 - Obtenção do 1,3 butadieno a partir de diálcoois	
Figura 12 - Desidrogenação e desidratação simultânea do álcool etílico.....	
Figura 13 - Cis-1,4-butadieno.....	
Figura 14 - Trans-1,4-polibutadieno	
Figura 15 - Estrutura da SBR	10
Figura 16 - Tipos de copolímeros (4)	11
Figura 17 - Estrutura das cadeias do ABS (5)	11
Figura 18 - Estrutura química do ABS.....	12
Figura 20 - Exemplo de um radical em uma cadeia polimérica	14
Figura 21 - Molécula do butil-hidrixi-tolueno.....	15
Figura 22 - Foto-oxidação do hidroperóxido.....	16
Figura 23 – Molécula de aditivo orgânico	
Figura 24 - Molécula de HALS	
Figura 25 - Quebra da ligação SAN-PB (11)	
Figura 26 - Viscosidade x taxas de cisalhamento referentes a amostras contendo 30% de material reciclado (11)	22
Figura 27 - Índice de fluidez x porcentagem de ABS usado e número de reprocessamentos (11)	23
Figura 28 - Resultados do módulo de Young x porcentagem de uso de ABS e aumento do número de reprocessamentos (11).....	24

Figura 29 - Módulo de flexão x porcentagem de ABS usado e número de reprocessamentos (11)	25
Figura 30 - Resistência ao impacto x porcentagem de ABS usado e número de reprocessamentos (11)	26
Figura 31 - Resistência ao impacto x número de reprocessamentos.....	26
Figura 32 - Valores de D1 e D2 x Número de reprocessamentos	27
Figura 33 - GPC para diferentes números de reprocessamentos	27
Figura 34 - Fração insolúvel x porcentagem de ABS usado e número de reprocessamentos.....	28
Figura 35 - Pallets de um dos ABS reciclados	
Figura 36 - Pallets do ABS GP35 (virgem)	
Figura 37 - Prensa hidráulica utilizada para achatar as amostras.....	
Figura 38 – Pallets das amostras sendo achatadas pela prensa	
Figura 39 - Placas de ferro aplicando força para achatamento das amostras durante aquecimento.....	
Figura 40 - Amostras após prensa hidráulica e aquecimento 300°C por 3 minutos.....	
Figura 41 - Equipamento DTG-60H da marca Shimadzu para DTA.....	
Figura 42 - Ar sintético usado durante aquecimento de amostra para que todo o polímero reagisse com o oxigênio.....	
Figura 43 - Parâmetros utilizados na injeção dos corpos de prova para ensaio mecânico.....	
Figura 44 - Corpo de prova para ensaio de tração.....	
Figura 45 - Corpo de prova para ensaio de impacto	
Figura 46 - Máquina "Electronic Impact Testing Machine" usada para teste de impacto.....	36
Figura 47- Máquina "Notching Sample Making Machine" usada para entalhar a amostra antes do teste de impacto	37
Figura 48 - Amostra de ABS virgem entalhada	37
Figura 49 - Máquina para teste de tração	
Figura 50 - Foto mostrando a prensa da máquina e o rompimento do material ...	
Figura 51 - Peça intacta após ser pressionada contra o chão. Status: suportou/aprovada	

Figura 52 - Peça trincada após ser pressionada contra o chão. Status: trincado/parcialmente aprovado	
Figura 53 - Peça quebrada após ser pressionada contra o chão. Status: quebrado/reprovado	
Figura 54 - Peça intacta após teste de impacto/ser jogada ao chão da altura do peito. Status: suportou/aprovado.....	
Figura 55 - Peça trincada após ser solta da altura do peito de uma pessoa. Status:suportou/aprovado	
Figura 56 - Peça quebrada após ser jogada da altura do peito de uma pessoa. Status:quebrado/reprovado	
Figura 57 - Gráfico da densidade do metanol x temperatura	43
Figura 58 - Média da densidade de amostras	45
Figura 59 – Curva branco/Referência. O objetivo dessa curva é extrair os efeitos do empuxo do ar nas curvas das amostras	Erro! Indicador não definido.
Figura 60 - Curva DTA do ABS GP35	Erro! Indicador não definido.
Figura 61 - Curva DTA da amostra 01	Erro! Indicador não definido.
Figura 62 - Curva DTA da amostra 04	Erro! Indicador não definido.
Figura 63 - Curva DTA da amostra 05	Erro! Indicador não definido.
Figura 64 - Curva DTA da amostra 06	Erro! Indicador não definido.
Figura 65 - Curva DTA da amostra 07	Erro! Indicador não definido.
Figura 66 - Curva DTA da amostra 08	Erro! Indicador não definido.
Figura 67 - Gráfico da perda de massa x temperatura de todas as amostras.....	
Figura 68 - Gráfico da derivada da perda de massa de todas as amostras	
Figura 69 - Gráfico da tensão térmica de todas as amostras	Erro! Indicador não definido.
Figura 70 - Cinzas após queima a 600°C dos ABS reciclados.....	
Figura 71 - Picos do FTIR do ABS GP35	
Figura 72 - FTIR da amostra 01	Erro! Indicador não definido.
Figura 73 - FTIR da amostra 04	Erro! Indicador não definido.
Figura 74 - FTIR da amostra 05	Erro! Indicador não definido.
Figura 75 - FTIR da amostra 06	Erro! Indicador não definido.
Figura 76 - FTIR da amostra 07	Erro! Indicador não definido.
Figura 77 - FTIR da amostra 08	Erro! Indicador não definido.

Figura 78 - Curvas FTIR de todas as amostras.....	
Figura 79 – Gráfico da relação entre os picos 2237 e 2916. Ambos são característicos da acrilonitrila	
Figura 80 - Gráfico da resistência ao impacto	Erro! Indicador não definido.
Figura 81 - Curva Tensão x Deformação do ABS GP35.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 82 - Curva Tensão x Deformação da amostra 01.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 83 - Curva Tensão x Deformação da amostra 06.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 84 - Curva Tensão x Deformação da amostra 07.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 85 - Curva Tensão x Deformação da amostra 08.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 86 - Gráfico da comparação da tensão de escoamento entre os materiais.....	65
Figura 87 - Gráfico da tensão de ruptura das amostras	66
Figura 88 - Foto revelando a quase ausência do mecanismo de crazing nas amostras 01, 06, 07 e 08.....	
Figura 89 - Foto exaltando o crazing na amostra GP35.....	

1. Introdução

A empresa Sportive é fabricante de peças plásticas para motocicletas. Em seu processo, ela usa em torno de 90% de ABS reciclado e 10% de ABS virgem. A maioria de suas peças é produzida com 100% de ABS reciclado e apenas algumas, que possuem geometria com regiões concentradoras de tensões, são fabricadas ou com 100% de ABS virgem, ou misturando-se os dois tipos de ABS. O motivo do uso do material reciclado é, basicamente, para obter um custo menor, uma vez que o mercado de reposição de peças para motocicletas é muito agressivo em relação ao preço. Nessa empresa, o ABS reciclado é sempre testado (procedimento explicado abaixo) antes de ser introduzido no processo, pois, muitas vezes, ele vem quebradiço. No entanto, esse teste demanda muito tempo e dinheiro, além de não ser 100% conclusivo. Ele consiste em testar o material em uma das injetoras que, no momento que o material é entregue na empresa, está produzindo a peça considerada mais complexa. O procedimento basicamente consiste nas seguintes etapas:

- Colocar o material (em torno de 15 kg) em bandeja para ser “estufado” (seco em estufa);
- Esperar, em média, 4 horas para sua estufagem;
- Despejar o material no funil da injetora;
- Injetar o material (cerca de 30 peças); são necessárias duas pessoas na máquina: o operador e o encarregado;
- Aguardar, pelo menos, 2 horas para o resfriamento do material;
- Testar o material; esse teste é feito pelo encarregado e pelo inspetor de qualidade (10 min).

São feitos dois testes. Um deles consiste em soltar a peça da altura do peito e verificar seu estado final; no outro, a ponta da peça é forçada contra o chão até que ela rompa, trinque ou consiga deformar até o máximo de força aplicada. Não há um padrão para essa força máxima, ela depende da pessoa que está realizando o teste.

A energia no processo de estufagem será considerada zero, pois o espaço que se ocupa é pequeno e há outros materiais sendo estufados ao mesmo tempo.

As perdas provenientes dos testes mencionados anteriormente podem ser calculadas através dos seguintes critérios de uso, com base no tempo de produção, consumo de material e mão de obra estimados:

- Máquina: Calcula-se que a hora/máquina tem o valor de R\$120,00. O tempo de ciclo médio de uma peça é de 60 s. Portanto, para se injetar 30 peças, precisa-se de 0,5 hora. No entanto, ao colocar o novo material, é preciso fazer a purga do material que estava sendo injetado na máquina, que dura, pelo menos, 5 minutos. Assim, no total são 0,58 horas, totalizando R\$ 69,6.
- Preço do material gasto no teste: O preço médio do ABS reciclado é de R\$ 6,5/kg. Portanto, para se produzir 15 kg, gasta-se R\$ 97,50.
- Peças que deixaram de se produzir: Durante 35 minutos, deixa-se de produzir 35 peças. Considerando que o ticket médio é R\$19,00, a empresa deixou de faturar R\$ 665,00.
- Custo do operador + encarregado + inspetor de qualidade é de R\$ 15,54.

Desse modo, entre o custo do teste e o quanto se deixa de faturar, há um desperdício de R\$ 847,64. Considerando-se uma média de dois testes por semana, são desperdiçados R\$ 1.695,28/semana, R\$ 6.781,12/mês e R\$ 81.373,44/ano. Nesse gasto, não está custeado a produtividade perdida por ter esses funcionários se empenhados nessa tarefa e não em suas atividades primordiais.

1.1 Objetivos

Selecionar um ou mais testes simples para diferenciar um ABS reciclado classificado como bom daquele ruim. Junto com esse teste, se estabelecerá requisitos mínimos quanto à resistência mecânica do ABS. Caso não haja um teste simples, selecionar o de melhor custo benefício, ou seja, que consiga distinguir os diferentes tipos de ABS e que tenha o menor custo.

Para atingir o objetivo, esse estudo terá como roteiro a tentativa de responder as seguintes perguntas.

- Parte de literatura
 - O que é um ABS? Quais seus componentes?
 - Como se dá seu processo de degradação?
 - Como sua degradação afeta suas propriedades mecânicas?
- Parte experimental e resultados
 - Os fenômenos descritos na literatura são os mesmos verificados nos ABS reciclados recebidos pela Sportive?
 - Quais os requisitos mínimos referentes às propriedades mecânicas que atendem as necessidades da Sportive levando em conta aos testes hoje feitos pela empresa?
- Conclusão
 - Quais ações a empresa deve tomar?

2. Base teórica

2.1.1 Componentes do ABS

2.1.1.1 Estireno

A. Obtenção do poliestireno

A.1. Formação do Etil Benzeno



Figura 1 - Formação do Etil Benzeno

A.2. Desidrogenação do Etil benzeno

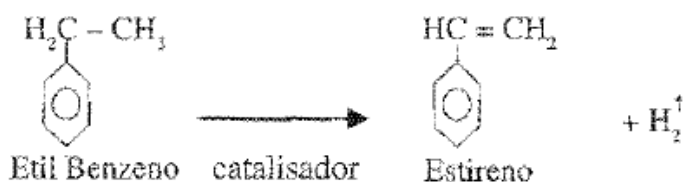


Figura 2 - Desidrogenação do Etil Benzeno

A.3. Polimerização do Estireno – Polimerização em massa ou suspensão

(catalisador = peróxido de benzoíla)

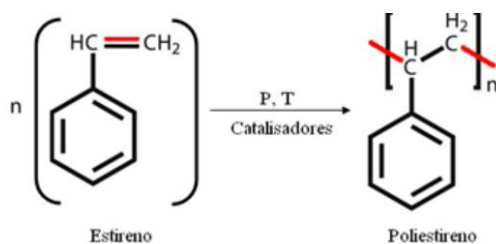


Figura 3 - Polimerização do Estireno

B. Características do polímero de estireno

O poliestireno (PS) é um polímero linear, transparente, de fácil coloração e com ótimas propriedades de escoamento, tornando-o um material de fácil

processamento. A presença do grupo aromático torna as cadeias mais rígidas, aumentando sua resistência elástica. Pode ser isotático, sindiotático e atático (Figura 4), sendo apenas este último comercialmente viável. Por possuir estrutura desordenada, o PS é amorfo e possui temperatura de transição vítrea de aproximadamente 100°C e, portanto, está no estado vítreo à temperatura ambiente, apresentando comportamento frágil (1).

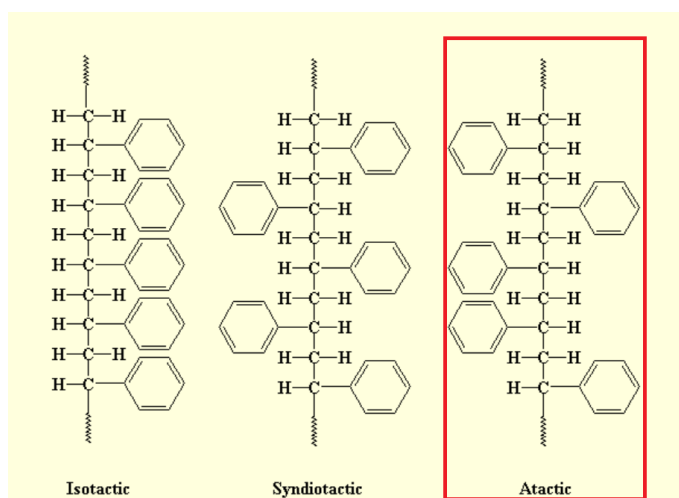


Figura 4 - Possíveis organizações da estrutura do Poliestireno, destacando-se a comercialmente utilizável.

Esse polímero está disponível em três diferentes grupos: na forma de polímero puro, chamado de “*general-purpose*” ou “cristal” (GP-PS), reagido com outro polímero formando um copolímero, e na forma expandida. Na forma de GP-PS, ele é rígido, facilmente processável e possui excelentes propriedades ópticas. No entanto, sua utilização é limitada pelo fato de ser frágil, ser pouco resistente à radiação ultravioleta e quando exposto às intempéries sofrer microfibrilamento (*crazing*) e tornar-se amarelado. Desse modo, para amenizar esses efeitos, a solução é utilizá-lo como copolímero, sintetizando o seu monômero com o de outros polímeros como é o caso do estireno-polibutadieno, transformando-o em HIPS (“High impact polystyrene” ou Poliestireno de alto impacto). Essa copolimerização é feita em um processo de

reação em emulsão onde as partículas de polibutadieno são dispersas no monômero de estireno. O resultado é um material com maior resistência ao impacto e menos frágil. A resistência ao impacto depende do tamanho, distribuição e concentração das partículas de polibutadieno (1). Na Figura 5 são comparadas as propriedades físicas do GP-PS e do HI-PS.

Propriedade	GP	HIPS
Densidade (g/m3)	1,04-1,065	1,03-1,06
Tensão de escoamento(MPa)	36,5-54,5	22,1-33,8
Alongamento na ruptura(%)	1-2	13-50
Resistência ao Impacto (ft-lb/in)	0,25-0,4	0,5-11

Figura 5 - Propriedades físicas do GP-PS e HI-PS

Por fim, o poliestireno pode ser processado por extrusão, termoformagem, injeção entre outros. As suas principais aplicações estão: portas de banheiro, divisores de ambientes, bandejas de *fast-food*, grades de ar condicionado, grades de rádio, etc (1).

2.1.1.2 Acrilonitrila

1) Obtenção da poliacrilonitrila

1. Formação da acrilonitrila (catalisador = fosfomolibdato de bismuto)

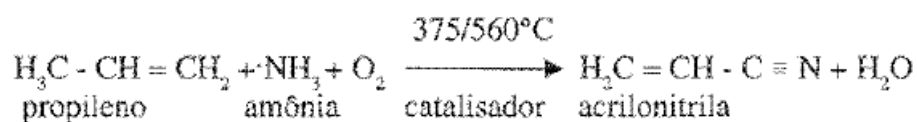


Figura 6 - Formação da acrilonitrila

2. Polimerização da acrilonitrila -Polimerização por adição

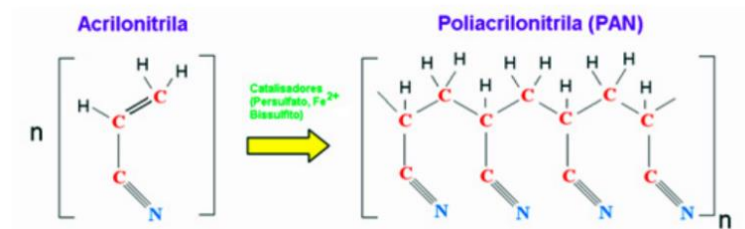


Figura 7 - Reação de polimerização da acrilonitrila

2) Características:

A poliacrilonitrila (PAN) é um sólido branco à temperatura ambiente, com densidade (ρ) igual a $1,18 \text{ g/cm}^3$ e praticamente insolúvel em água. Possui altíssima resistência à degradação pela luz solar, principalmente pelos raios ultravioletas (2).

Na Figura 7, pode-se observar que a poliacrilonitrila possui elevada polarização devido à presença do grupo nitrila que é muito eletronegativo. Essa elevada polaridade faz com que ela se torne resistente a maioria dos solventes orgânicos e ácidos, sendo somente atacada por líquidos altamente polares e soluções concentradas de base. Também se nota que é um polímero linear, apesar de ter grande tendência em se reticular como apresentado na Figura 8, onde se vê que a ligação intermolecular é de Van der Waals.

Esse fenômeno, aliado ao fato de a PAN ser semicristalina, traz a esse polímero boas propriedades elásticas. Isso também contribui para que ele tenha uma temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 103°C (portanto, sua parte amorfa é vítrea à temperatura ambiente, tornando-o frágil) e uma temperatura de fusão alta, próxima de 315°C (1). Além disso, ela se degrada antes de fundir e pode também sofrer ciclização (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) em temperaturas próximas do processamento por injeção e extrusão ($\sim 200^\circ\text{C}$), causando perda de suas propriedades e tornando sua aplicação sozinha inviável. Por isso, sua utilização é geralmente combinada com outros monômeros.

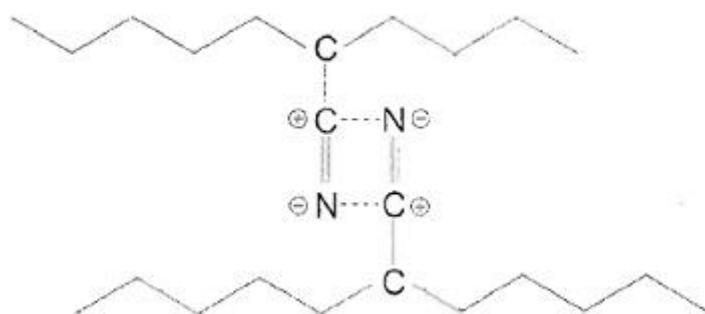


Figura 8 - Esquema mostrando a reticulação da Poliacrilonitrila

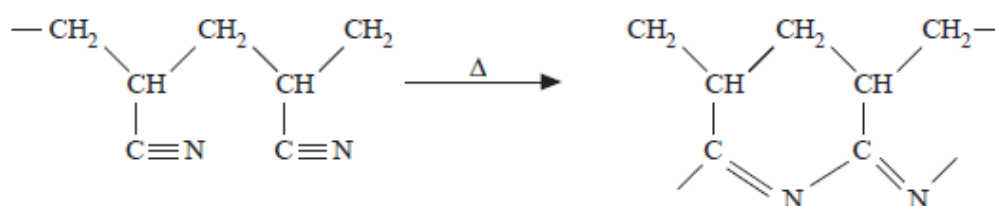


Figura 9 - Reação de ciclização da Poliacrilonitrila

2.1.1.3 Butadieno

1. Obtenção do polibutadieno. Há 3 rotas possíveis para obtenção do 1,3 butadieno.

1.1 Desidrogenação catalítica do butano

- Condições:
 - Temperatura: 600-900°C
 - Baixa pressão
 - Presença de vapor d'água
 - Catalisador = Al_2O_3 e Cr_2O_3



Figura 10 - Obtenção do 1,3 butadieno a partir do butano

1.2 Desidrogenação catalítica de diálcoois

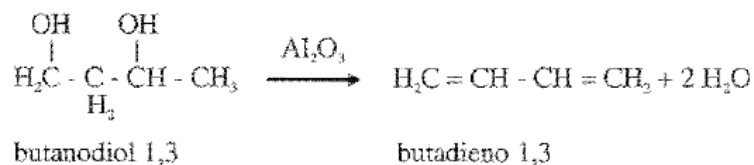


Figura 11 - Obtenção do 1,3 butadieno a partir de diálcoois

1.3 Desidrogenação e desidratação simultânea

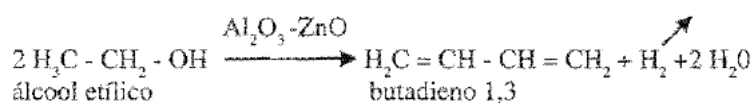


Figura 12 - Desidrogenação e desidratação simultânea do álcool etílico

2. Características

A polimerização do butadieno pode ser por adição com radical livre. O resultado é um polímero com aproximadamente 20% de 1,2-butadieno e 80% trans-1,4-butadieno. O aumento da temperatura faz com que haja diminuição do trans-1,4-butadieno e se produza cis-1,4-butadieno. O polibutadieno recebe o nome de “Butadiene Rubber” ou borracha de butadieno sendo abreviado como BR (1).

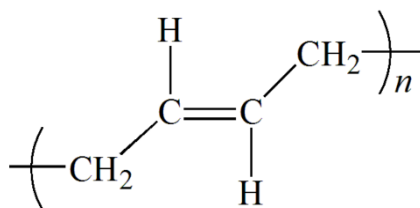


Figura 14 - Trans-1,4-polibutadieno

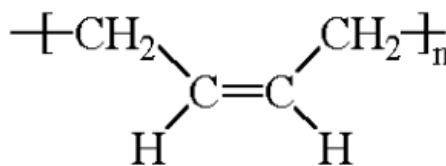


Figura 13 - Cis-1,4-butadieno

O butadieno também pode ser polimerizado com um iniciador aniônico, como o lítio, e solvente não polar, como o pentano ou o hexano. Nesse caso, aumenta-se a porcentagem de cis-1,4-polibutadieno. Por fim, se for

polimerizado em emulsão, há aumento da massa molar e da quantidade de moléculas de trans-1,4-polibutadieno (1).

O polibutadieno é um polímero amorfo e possui temperatura de transição vítrea de -108°C para sua forma cis e -18°C para sua forma trans (3) e com boa resiliência e alta resistência à abrasão, sendo ideal como matéria prima na produção de pneus. No entanto, seu processamento é mais difícil que a da borracha de estireno-butadieno (SBR) e, portanto, para a produção de pneus, mistura-se esses dois materiais e ainda se adiciona borracha natural (1).

A borracha de estireno-butadieno é o elastômero sintético mais vendido. Sua polimerização é por radical livre em emulsão, podendo essa ser a quente (50°C – 60°C) ou a frio (5°C). O produto da polimerização a frio apresenta algumas diferenças como mostrado na Tabela 1- Diferença entre as propriedades da SBR polimerizada a quente e a frio, destacando-se a resistência à abrasão sendo, portanto, mais adequada para a produção de pneus (1).

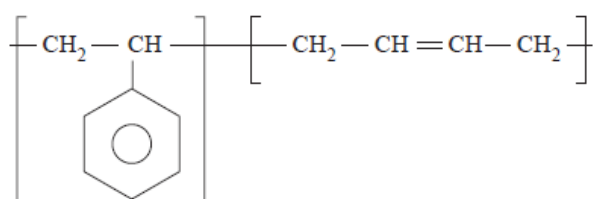


Figura 15 - Estrutura da SBR

Tabela 1- Diferença entre as propriedades da SBR polimerizada a quente e a frio (1)

Propriedade	Quente	Frio
Viscosidade média	150-400.000	280.000
Massa média	250-450.000	500.000
Número médio	30-100.000	110-260.000
Microestrutura(%)		
1,4 (cis)	15	18
1,4(trans)	58	69
1,2(vinil)	27	23

O estireno proporciona maior resistência à abrasão, maior módulo de Young e menor preço. O polímero é randômico e totalmente amorfo e sua principal aplicação como visto anteriormente é na produção de pneus, principalmente para carros de passeio e caminhões leves. Além disso, pode sofrer copolimerização e ser usado em cintos, mangueiras e tênis (1).

2.1.2 Reações de copolimerização

Copolímero: polímero derivado de mais de um monômero que estão unidos por ligações covalentes. Esse polímero contém mais de um tipo de unidade repetitiva (4)

Abaixo, tem-se figuras dos principais tipos de copolímeros e do ABS.

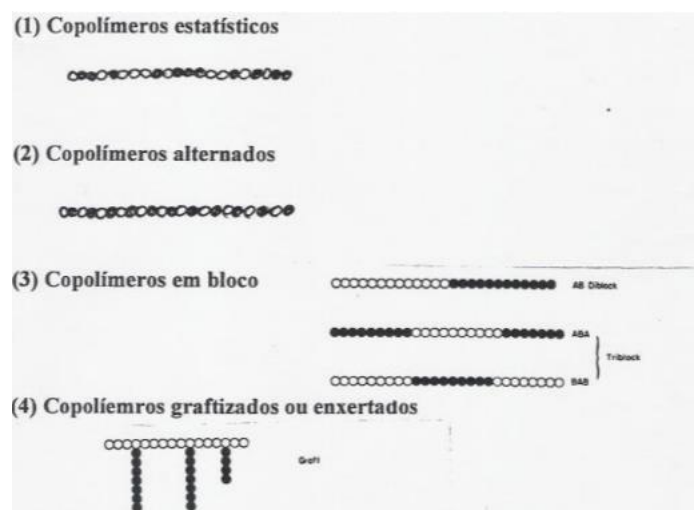


Figura 16 - Tipos de copolímeros (4)

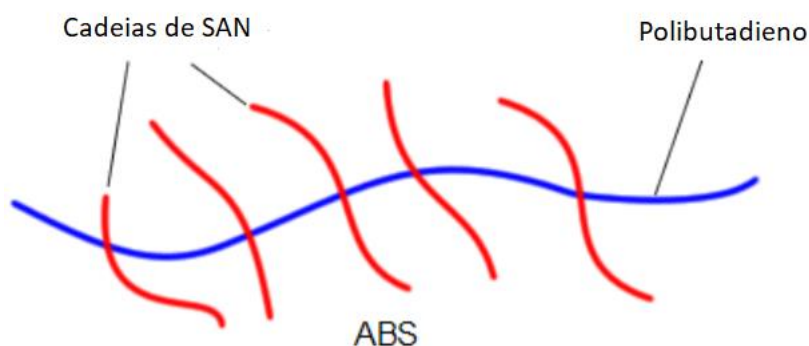


Figura 17 - Estrutura das cadeias do ABS (5)

Copolímeros graftizados, em geral, apresentam as propriedades de todos os seus homopolímeros. SAN é um copolímero de estireno com acrilonitrila. Suas principais diferenças pro ABS provém justamente da ausência do efeito da borracha: maior tensão de escoamento, menor alongamento na ruptura, menor resistência ao impacto.

2.1.3 Propriedades das resinas de ABS

Como já mencionado, copolímeros graftizados apresentam características de todos os seus homopolímeros.

No caso do ABS, tem-se na tabela abaixo a característica que cada monômero fornece.

Tabela 2 - Características dos monômeros constituintes do ABS

Monômero	Característica
Acrilonitrila	Resistência térmica e química
Estireno	Brilho, moldabilidade e rigidez
Butadieno	Resistência ao impacto e alongamento

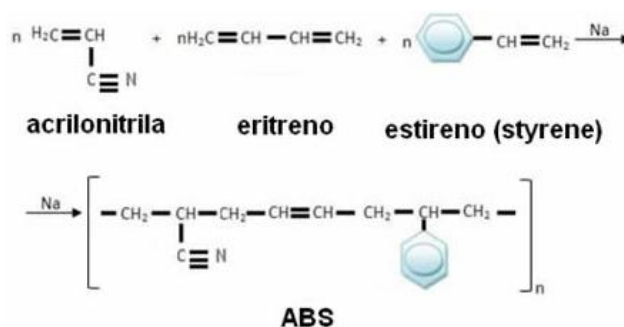


Figura 18 - Estrutura química do ABS

2.1.4 Processamento do ABS

Na moldagem por injeção, o ABS deve ser secado durante 4 horas a uma temperatura de 80°C antes de ser processado para se retirar a umidade, pois o material é pouco hidrofóbico. A pressão de injeção varia de 600 a 2000 Kgf/cm² e a temperatura é da ordem de 170°C a 280°C dependendo da configuração da peça, estrutura do molde, tipo de rosca, etc. Apesar disso, recomenda-se que a temperatura não ultrapasse 240°C para evitar oxidação superficial e, conseqüentemente, a descoloração do material. Já a temperatura do molde deve estar entre a ambiente e 100°C objetivando uma melhora aparência da peça moldada. Possui também baixa contração, variando entre 0,4 a 0,6% (6).

1. Aplicações

O ABS é muito utilizado na indústria automobilística e de eletrodomésticos em peças sujeitas a grandes esforços mecânicos. Essas peças oferecem uma boa combinação de resistência à tração e ao impacto, além de dureza e módulo de elasticidade sobre uma ampla faixa de temperatura (de -40°C a 105°C). As aplicações em gabinetes para telefone, componentes automotivos, equipamentos esportivos, e uma grande variedade de componentes para utensílios domésticos, são resultados de uma boa aparência, alto brilho, estabilidade dimensional, resistência química e baixa densidade (6).

Existem categorias (*grade*) de ABS que são classificados conforme sua resistência ao impacto e ao calor. Como padrão de resistência ao impacto, usa-se o ensaio de impacto Izod. As três grandes classes são os de médio impacto, com uma faixa de resistência ao impacto Izod de 100 a 200 J/m, alto impacto, 280 a 330 J/m e extra alto impacto, 360 a 480 J/m (6).

2.2 Degradação de polímeros

O processo de degradação via modificação do polímero na cadeia principal, lateral ou ambos, depende da natureza química do mesmo e

ocorre a quebra da ligação covalente entre carbonos, levando a redução da massa molar, reticulação e ciclização (7).

As causas da degradação polimérica podem decorrer de diversos fatores como a exposição do polímero a intempéries: calor, luz e poluição, e também de seu processamento: calor, ar, umidade. Durante o processamento, em um curto período de tempo, as condições são extremas com elevada temperatura, alto coeficiente de difusão do oxigênio e alta tensão mecânica (7).

Além disso, a degradação pode ser térmica, oxidativa, radiativa, mecânica, química ou biológica. Como consequência desse fenômeno nos polímeros estão o endurecimento, fragilização, amolecimento, quebra, microfissura (*crazing*), descoloramento e alteração de propriedades como transparência óptica, resistência mecânica, viscosidade, temperatura de amolecimento, entre outras. Para minimizar os efeitos da degradação são usados estabilizantes que previnem o efeito térmico, ataque oxidativo, incidência da radiação UV. Também, são usados inibidores de radicais livres, desativadores metálicos, agentes reticulantes e cargas (7).

2.2.1 Degradação oxidativa em altas temperaturas

O aumento da temperatura retira o hidrogênio da cadeia (o mais reativo, se houver, ou, caso não haja diferença de reatividade, qualquer um da cadeia polimérica), criando-se um grupo radical na estrutura polimérica, ilustrado na (Figura 19). Se na atmosfera houver oxigênio (elemento muito reativo), a cadeia se liga ao O₂, formando um radical peróxido, conforme reação (1): R• + O₂ → ROO•.

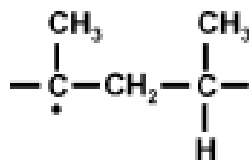


Figura 19 - Exemplo de um radical em uma cadeia polimérica

O oxigênio se liga ao hidrogênio de alguma outra cadeia transformando, desse modo, o centro reativo $\text{-ROO}\cdot$ em hidroperóxido (-ROOH), além de fazer com que a cadeia que teve seu hidrogênio retirado possua um novo radical ($\text{R}\cdot$). Desse modo, muda-se as propriedades da cadeia original que possuía um grupo RH e agora possui -ROOH e continua-se com um radical livre no polímero que reagirá com outro oxigênio e levando a reações em cadeia.

Além disso, quando há esgotamento de oxigênio, o radical começa a reagir com outras cadeias poliméricas levando às suas quebras. Desse modo, o polímero perde suas propriedades tanto pela substituição do grupo -RH pelo -ROOH , quanto pela cisão de cadeias. Como agravante, tem-se que o hidroperóxido acelera a foto-oxidação no polímero (8).

Como estabilizante, pode-se usar o butil-hidroxi-tolueno (BHT) em concentrações menores que 1 % que pode aumentar em até uma ordem de magnitude o tempo de estabilidade de polímero enquanto fundido. Ele serve como molécula de sacrifício, ou seja, ele será oxidado no lugar do polímero, produzindo grupos carboxila e hidroperóxido que aceleram a foto-oxidação nas condições externas, tornando o material mais vulnerável à degradação durante o uso. Por esse mesmo motivo, apenas parcela de material reciclado pode ser misturado com material virgem em futuros processamentos, pois, caso contrário, a oxidação no material reciclado pode causar perdas de propriedades no produto final, tornando-o fora dos requisitos necessários (8).

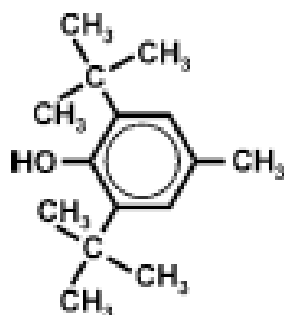


Figura 20 - Molécula do butil-hidroxil-tolueno

2.2.2 Degradação por radiação UV (Foto-oxidação)

Na foto-oxidação, os fótons absorvidos da radiação UV excitam os elétrons dos polímeros e causam a quebra da ligação, gerando o grupo carbonila e, conseqüentemente, a reação desse radical com o oxigênio. A energia absorvida (E) segue a lei de Planck

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Onde, h é a constante de Plack, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda (8).

Os grupos hidróxidos que surgem durante o processamento são altamente reativos sob a radiação UV e formam novos radicais que levam à degradação do polímero (8).

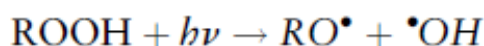


Figura 21 - Foto-oxidação do hidroperóxido

Como a difusão de oxigênio em polímero é baixa e a absorção de radiação UV de polímeros como o poliestireno, o SAN e o polibutadieno é elevada, a degradação por fototoxidação fica limitada à superfície. O ABS, por exemplo, exposto a céu aberto por três anos tem todo o seu butadieno oxidado, numa camada de 125 micrometros. A oxidação do polibutadieno em relação ao tempo segue uma relação logarítmica. Além disso, ao ser oxidado, o polibutadieno é convertido em um material mais rígido, fazendo com que o ABS se torne frágil (8).

Há diferentes métodos para se proteger os polímeros contra foto-oxidação. O negro de fumo disperso é um dos métodos mais baratos e efetivos. Sua função é absorver a radiação eletromagnética. No entanto, ele é oxidado, ou seja, após certo tempo o polímero torna-se suscetível à oxidação novamente. Pigmentos como o óxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) também são protetivos e espalham a luz. Aditivos orgânicos, por sua vez,

absorvem radiação UV e a convertem em calor, enquanto estabilizadores de luz de amina (“*Hindered amine light stabilisers*” ou “HALS”) estabilizam radicais livres formados na cadeia polimérica pela reação desses radicais com o radical NO• do estabilizador (8).

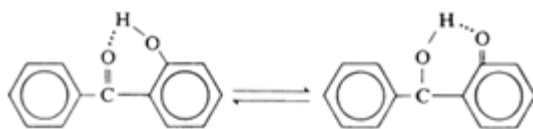


Figura 22 – Molécula de aditivo orgânico

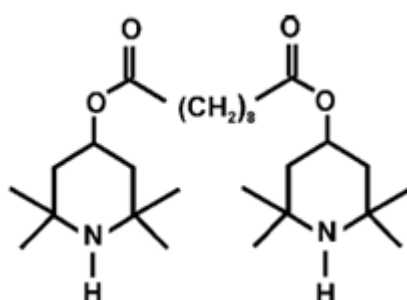


Figura 23 - Molécula de HALS

Testes de exposição acelerados com luzes de xênon mostraram que a resistência ao impacto de um ABS sem estabilizantes caiu até um nível específico após 150 horas. Com 1% de adição de HALS, esse tempo aumentou para 1000h, no entanto, com a adição de 0,5% de HALS e 0,5% de outro aditivo orgânico, tendo como resultado um tempo de 1650 horas, revelando um efeito sinérgico entre os dois estabilizantes (8).

2.2.3 Degradação em contato com líquido

No processo de degradação em fase líquida, essa fase é absorvida pelo polímero promovendo microfibrilamento e formação de fratura. Esse fenômeno pode reduzir em até 10 vezes a resistência plástica do material. Para que isso aconteça, o líquido deve ser capaz de atacar o polímero (líquido ativo) e estar em contato com ele, além de que o plástico deve estar sob tensão de tração, podendo ser resultado de uma força externa ou de tensão residual de processamento.

A sequência de eventos da degradação em líquidos de uma amostra de um plástico transparente e vítreo sob o teste de tensão em três pontos com sua superfície em contato com um líquido ativo é:

1. Rápida formação de fissuras (crazes) e, conseqüente, entrada do líquido nos vazios formados por capilaridade.
2. Difusão do líquido nas fibras causando enfraquecimento delas.
3. Deterioração de uma ou mais fissuras, formando trinca, com um fissura em sua ponta.
4. A trinca cresce na direção perpendicular à aplicação de força.
5. Propagação rápida da trinca após a tensão aplicada atingir valor maior que o campo de tensão na ponta da trinca.

2.2.4 Fatores estruturais que afetam a suscetibilidade à degradação do polímero

Algumas das questões relativa à degradação polimérica, estão associados ao agentes externos, a própria estrutura dos polímeros tem influência em sua estabilidade. A seguir, destacam-se alguns desses fatores referentes à estrutura (7):

Cristalinidade: A degradação térmica ocorre após amolecimento e fusão do polímero. Quanto maior a cristalinidade, maior a coesão molecular e maior a rigidez da cadeia, logo a estabilidade é maior. Assim, as reações de degradação ocorrem preferencialmente na fase amorfa: degradação oxidativa, hidrólise e outras. Essas transformações, geralmente, levam a um aumento aparente da cristalinidade.

Rigidez do esqueleto polimérico: Estruturas aromáticas apresentam baixa resistência ao UV, logo, sofrem degradação fotoquímica.

Linearidade x ramificação: A ramificação reduz a estabilidade térmica. Ocorre aumento de reação de transferência intermolecular e aumento de fragmentos voláteis na degradação. Quanto maior a ramificação, mais facilmente ocorre a oxidação.

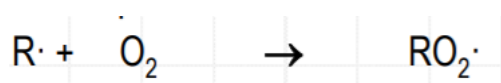
Reticulação: A cadeia reticulada é menos flexível e mais rígida, portanto, mais resistente à degradação térmica e oxidativa.

Copolimerização: Diminui a regularidade e, como consequência, reduz a temperatura de fusão, deixando o polímero mais vulnerável à degradação térmica.

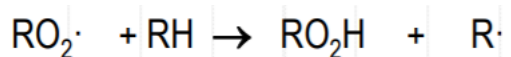
Por fim, pode-se estabelecer algumas correlações para melhor entendimento, ou seja, quanto maior a ordem estrutural, maior a estabilidade térmica, oxidativa e química (7).

A reação de oxidação é um dos principais fenômenos de degradação dos polímeros e pode ocorrer tanto durante o processamento do polímero no estado fundido quanto na superfície do polímero sólido durante a sua utilização. Abaixo, segue um simples esquema dessa reação (7).

1. Formação do radical peróxido na presença do oxigênio.



2. Formação do hidoperóxido, através da ligação do radical peróxido com o hidrogênio da cadeia polimérica



3. Propagação da cisão de cadeias a partir dos radicais formados

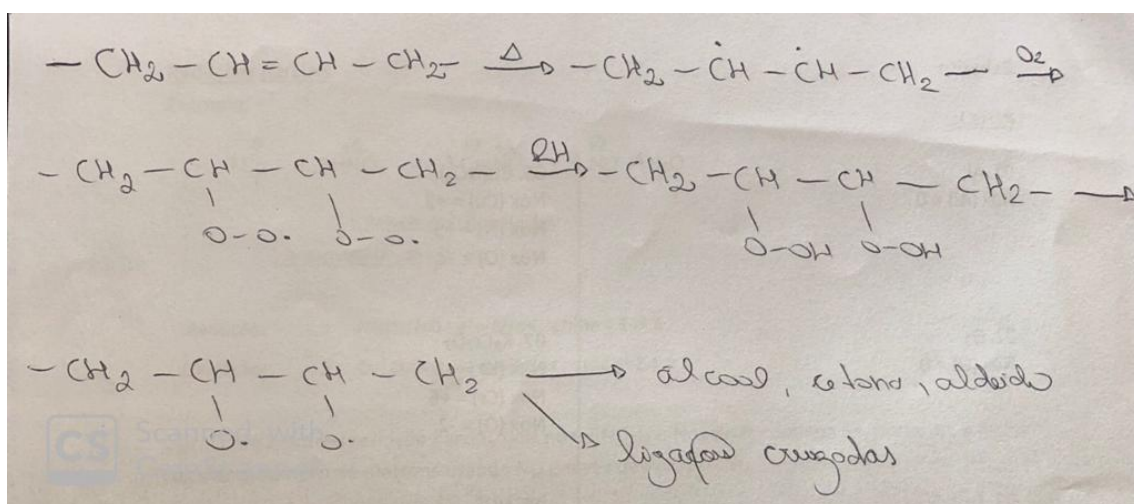
Para minimizar os efeitos da degradação oxidativa, usa-se desativadores de peróxidos e inibidores de radicais.

2.3 Degradação do ABS

Quando armazenadas ao ar, sob a ação da luz solar, e se forem brancas, as resinas de ABS adquirem uma coloração amarelada, causada pelos diferentes comprimentos de ondas da luz, e, sobretudo, pelas radiações ultravioletas. O butadieno torna o material sensível ao oxigênio e à radiação ultravioleta. A consequência é a perda de propriedades ópticas seguida de outros efeitos de envelhecimento [6]. Por outro lado, a acrilonitrila dá resistência contra os produtos químicos. Essa proteção é proporcional à quantidade desse componente no polímero. Geralmente, resinas de ABS são resistentes à água, às soluções alcalinas, aos ácidos orgânicos ou ácidos minerais diluídos e a soluções salinas. Porém, elas são atacadas por hidrocarbonetos aromáticos, pela acetona, por éteres, ésteres, hidrocarbonetos clorados e ácidos minerais ou orgânicos concentrados (6).

O ABS é inflamável, queima com muita facilidade com chama luminosa e de cor amarela e com grande formação de fuligem, além de não se extinguir. Sua densidade varia entre 1,01 e 1,05 g/cm³ (6).

O polibutadieno é seletivamente atacado durante os estágios iniciais de degradação. Primeiramente, o aquecimento durante o processamento leva a quebra das ligações insaturadas, criando-se radicais livres e, então, formação de hidroperóxidos (9). Esse comportamento é compatível com o que foi discutido na seção 1.3. Numa segunda etapa, há a decomposição dos hidroperóxidos, podendo haver formação de grupos contendo oxigênio ou formação de ligações cruzadas (crosslinking) entre as cadeias poliméricas do polibutadieno (10).



Uma segunda etapa da degradação do ABS consiste na cisão entre as cadeias de estireno-acrilonitrila (SAN) e de polibutadieno. Carbonos terciários são oxidados sob condições mais severas. O radical formado na fase SAN é precursor, após sofrer isomerização, da oxidação do estireno (11).

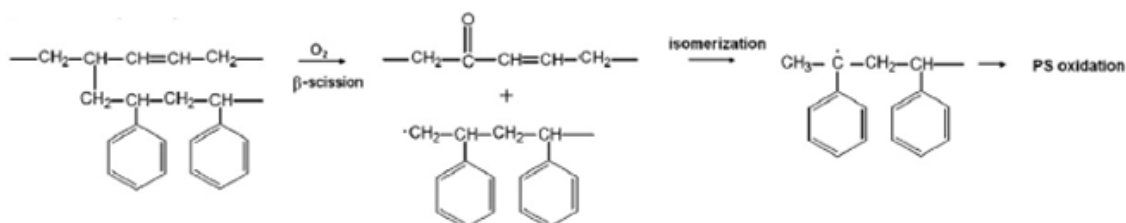


Figura 24 - Quebra da ligação SAN-PB (11)

Scaffaro (11) testou a influência nas propriedades físicas de diferentes porcentagens de material usado (pc-ABS) adicionado ao virgem e, também, referente ao número de reprocessamentos. Para isso, preparou amostras contendo 0, 30, 50, 70 e 100% de material reciclado adicionado ao virgem e reprocessou suas amostras em até 3 vezes, conforme tabela a seguir. Para simular o uso do ABS, fez-se um processo de envelhecimento por um ano em condições ambientes.

Tabela 3 - Amostras testadas (11)

Code Sample	Virgin ABS (%)	Post-consumer ABS (%)	Reprocessing cycles
0-R1	100	0	1
30-R1	70	30	1
50-R1	50	50	1
70-R1	30	70	1
100-R1	0	100	1
0-R2	100	0	2
30-R2	70	30	2
50-R2	50	50	2
70-R2	30	70	2
100-R2	0	100	2
0-R3	100	0	3
30-R3	70	30	3
50-R3	50	50	3
70-R3	30	70	3
100-R3	0	100	3

Notou-se que, em relação aos testes de viscosidade, houve apenas uma pequena queda dessa propriedade com o aumento de reprocessamentos, porém apenas naqueles com pequenas taxas de cisalhamento (Figura 25), não havendo queda significativa com o aumento da porcentagem de material usado (11). Concluiu-se, portanto, que a degradação sob intempéries não afeta a viscosidade, apenas o reprocessamento e, particularmente, a baixas taxas de cisalhamento, ou seja, não há alterações significativas para as condições de processamento (alta taxa de cisalhamento).

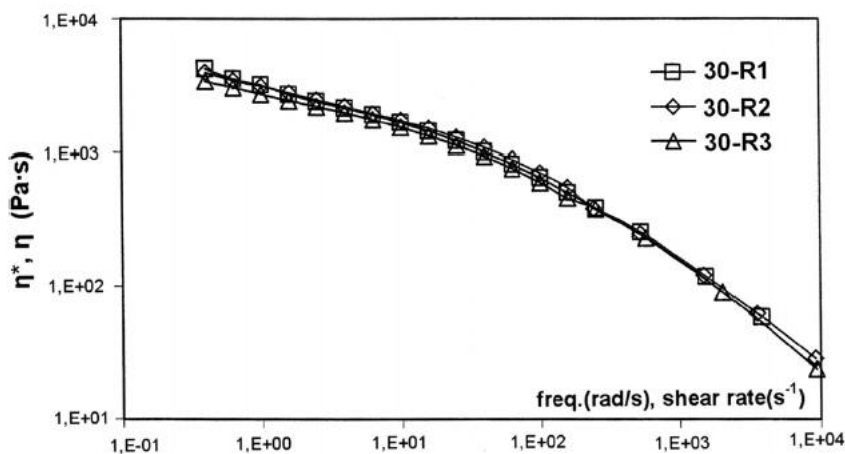


Figura 25 - Viscosidade x taxas de cisalhamento referentes a amostras contendo 30% de material reciclado (11)

Por outro lado, em relação ao índice de fluidez, parâmetro muito utilizado pela indústria, também não se vê grande diferença em relação à porcentagem de ABS utilizado. No entanto, há um pequeno aumento desse índice com o aumento do número de reprocessamentos, sendo 10% a diferença entre as amostras de ABS virgem. Pode-se relacionar a esses resultados o consumo de antioxidantes e estabilizantes durante o processamento, e a cisão das cadeias PB-SAN com consequente degradação do poliestireno (11). Sabe-se que o poliestireno é o responsável pelas boas propriedades de processamento. Logo, pode-se dizer que esse polímero é pouco degradado durante o envelhecimento e tem relativa estabilidade durante o processamento.

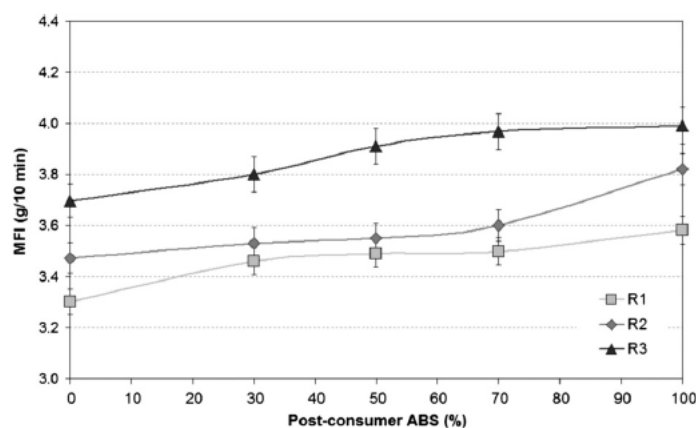


Figura 26 - Índice de fluidez x porcentagem de ABS usado e número de reprocessamentos (11)

Os testes de tração mostram que no primeiro reprocessamento há grande queda do módulo de Young das amostras contendo ABS usado em relação ao ABS 100% virgem (Figura 27). Esse fato aliado à brusca queda do módulo de Young durante o segundo reprocessamento na amostra contendo 100% de ABS virgem, revela que o ABS sofreu degradação durante o envelhecimento e, logo no primeiro reprocessamento, já sofreu queda em sua resistência à tração.

De acordo com resultados reportados na literatura (12), foi avaliado que a cinética de degradação é mais rápida em estágios iniciais, quando a massa molecular é maior. Além disso, pode-se atribuir essa queda à volatilização de estabilizantes e oxidantes juntamente com a degradação da PAN. Nota-se também que no primeiro reprocessamento não há elevada queda no módulo de

Young com o aumento da porcentagem de ABS usado, mesmo comportamento verificado após o segundo e o terceiro reprocessamento da mesma forma considerando a amostra contendo apenas ABS virgem. Essa relativa estabilidade pode ser explicada pela criação de ligações cruzadas no polibutadieno que enrijecem as cadeias poliméricas, aumentando, desse modo, sua resistência elástica (10).

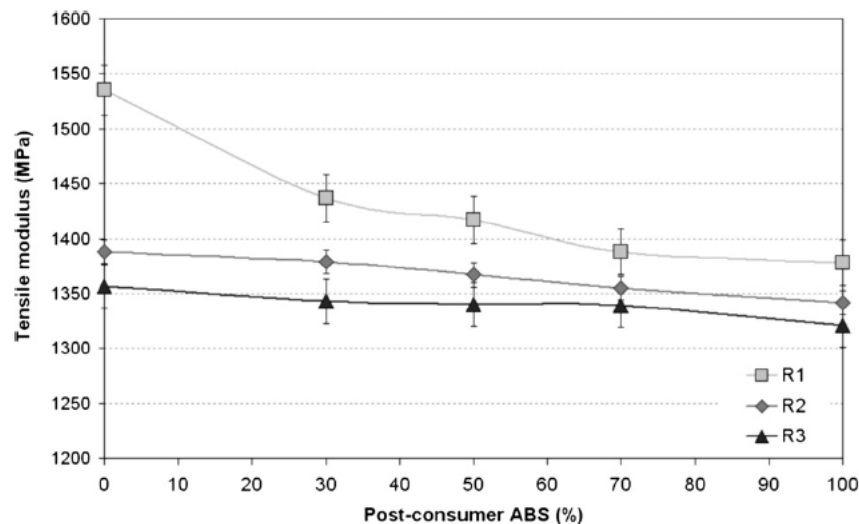


Figura 27 - Resultados do módulo de Young x porcentagem de uso de ABS e aumento do número de reprocessamentos (11)

A resistência à flexão apresentou relativa estabilidade tanto quanto a porcentagem de material usado quanto ao número de reprocessamentos como pode ser observado na Figura 28. Isso pode ser explicado pelo fato das amostras terem sido preparadas por injeção, processo que orienta as moléculas, aumentando sua resistência á flexão.

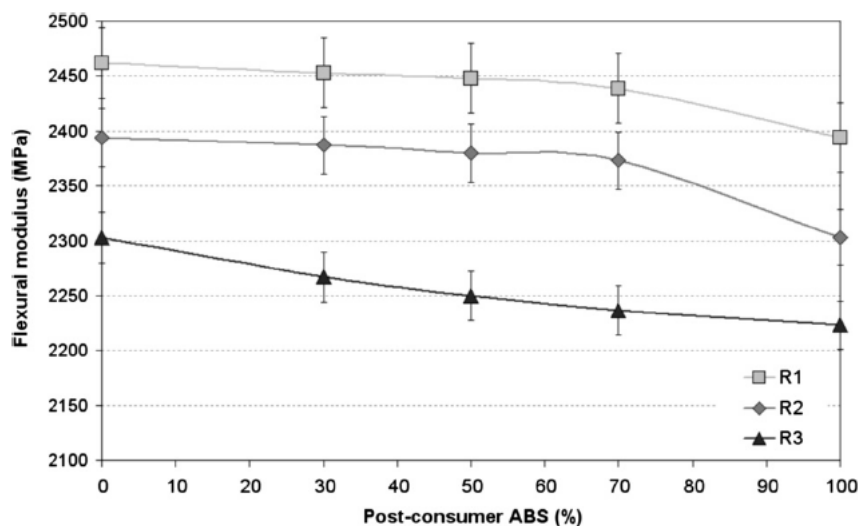


Figura 28 - Módulo de flexão x porcentagem de ABS usado e número de reprocessamentos (11)

Em relação à resistência ao impacto, no primeiro reprocessamento, há pouca redução dessa propriedade com o aumento da porcentagem de pc-ABS, exceto a amostra contendo 100% do material reciclado. No segundo e no terceiro reprocessamento, houve grande queda da resistência ao impacto principalmente nas amostras 100% virgem. Já a adição do ABS usado gera menos queda de resistência com o aumento do número de reciclagens. Como já discutido anteriormente, sabe-se que o polibutadieno é o responsável pelas propriedades correlacionadas ao impacto. Portanto, uma queda nessa propriedade está relacionada com a degradação desse polímero. Além disso, como já discutido nos experimentos anteriores, a degradação leva a quebra da ligação PB-SAN, gerando uma concentração de tensão entre essas fases.

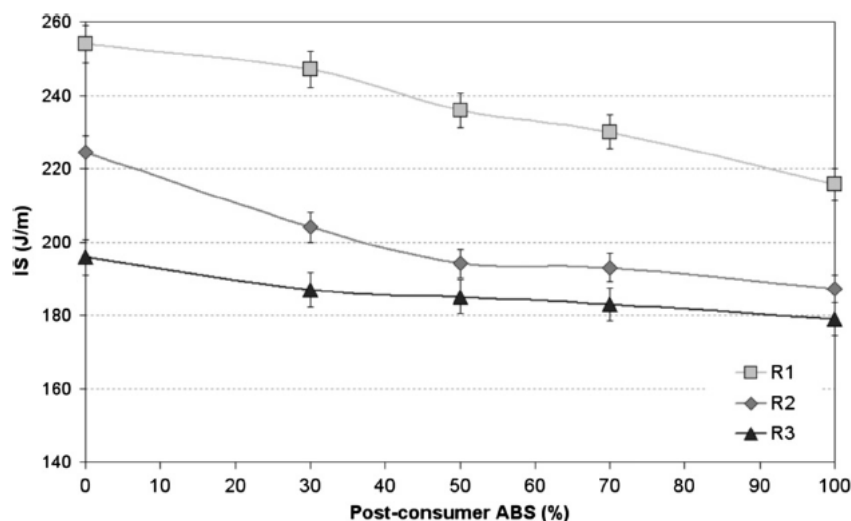


Figura 29 - Resistência ao impacto x porcentagem de ABS usado e número de reprocessamentos (11)

Em outro estudo (13), também foi testada a resistência ao impacto de ABS em relação ao número de reprocessamento, e o resultado (Figura 30) foi semelhante. O reprocessamento se mostrou um grande fator degradante do polímero.

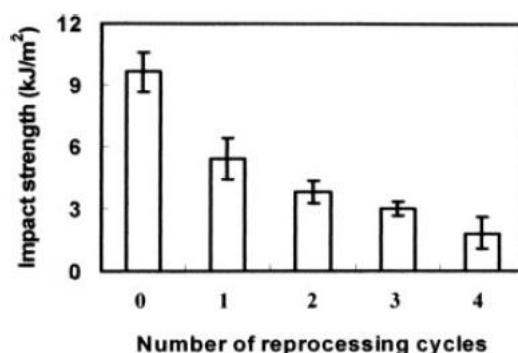


Figura 30 - Resistência ao impacto x número de reprocessamentos

No mesmo estudo, fez-se análise por FTIR para verificação das mudanças na composição química do material. O autor usou as relações D1 e D2 para analisar essas mudanças, onde:

$$D1 = \frac{\text{Absorbância em } 966 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbância em } 1603 \text{ cm}^{-1}}$$

$$D2 = \frac{\text{Absorbância em } 2238 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbância em } 1603 \text{ cm}^{-1}}$$

O pico em 966 cm^{-1} , 2238 cm^{-1} e 1603 cm^{-1} referem-se, respectivamente, ao polibutadieno, grupo nitrila e estireno. Os valores de absorbância foram determinados usando o método da linha de base. Os resultados, apresentados na Figura 31, revelaram que D1 decresce com o aumento do número de reprocessamentos, enquanto D2 mantém-se praticamente estável. Portanto, há uma redução da fase borrachosa original.

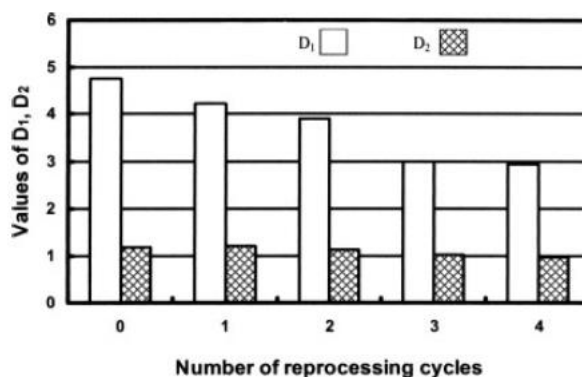


Figura 31 - Valores de D1 e D2 x Número de reprocessamentos

Por fim, através da análise por cromatografia de permeação em gel (GPC) obtiveram o resultado apresentado na (Figura 32) onde pode-se observar uma diminuição no pico entre 35-40 minutos do tempo de retenção que remetem aos estabilizantes e antioxidantes. A conclusão é que essas moléculas de baixa massa molecular foram consumidas durante o reprocessamento deixando o polímero mais suscetível à oxidação.

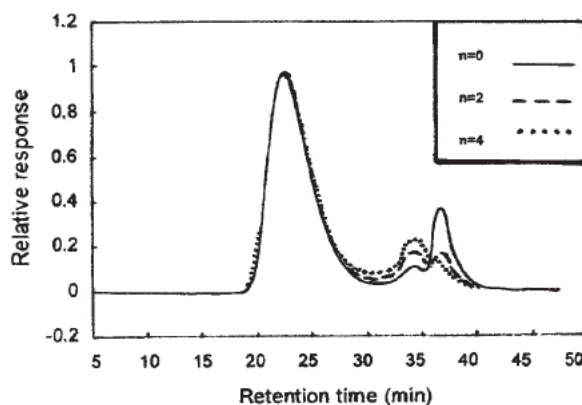


Figura 32 - GPC para diferentes números de reprocessamentos

Para comprovar a presença de ligação cruzada, o teste de extração com Soxhlet é uma opção de avaliação como mostra o gráfico da Figura 33 (11),

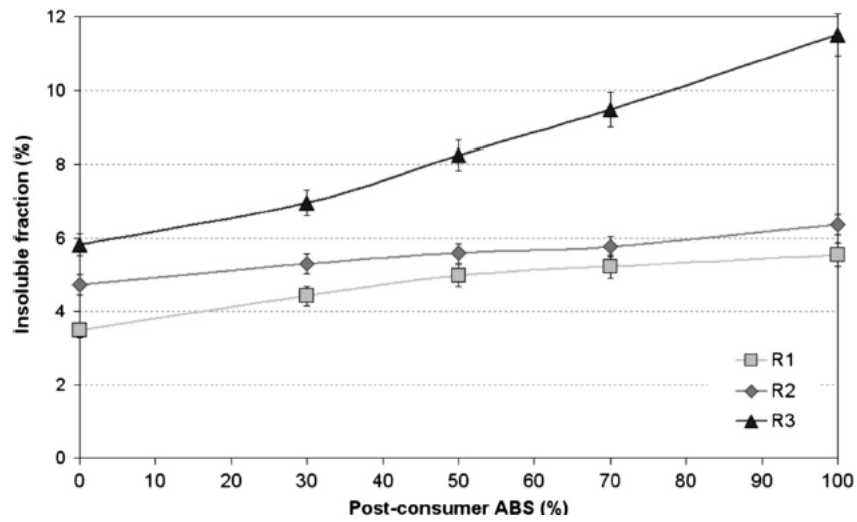


Figura 33 - Fração insolúvel x porcentagem de ABS usado e número de reprocessamentos

3. Procedimentos Experimentais

3.1 Materiais

Nesse trabalho, usou-se sete amostras de ABS proveniente de diferentes fornecedores para a empresa Sportive, dentre elas uma amostra é o ABS virgem, denominado GP35 fornecido pela INEOS Styrosolution, e as demais ABS reciclado. Todas as amostras foram recebidas na forma de grânulos. O ABS virgem atende a todos os requisitos mecânicos exigidos pela aplicação das peças produzidas pela empresa, portanto, foi usado como padrão.



Figura 34 - Grânulos de um dos ABS reciclados



Figura 35 - Grânulos do ABS GP35 (virgem)

3.2 Preparação inicial das amostras para análise no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Térmica Diferencia (DTA) e medida de densidade

Para preparação inicial das amostras para diferentes análises, usou-se uma prensa hidráulica da marca Carver modelo 3393 (Figura 36 e 37) com carga aplicada de 3 toneladas com o objetivo de achatar as amostras em grânulos.



Figura 36 - Prensa hidráulica utilizada para achatar as amostras

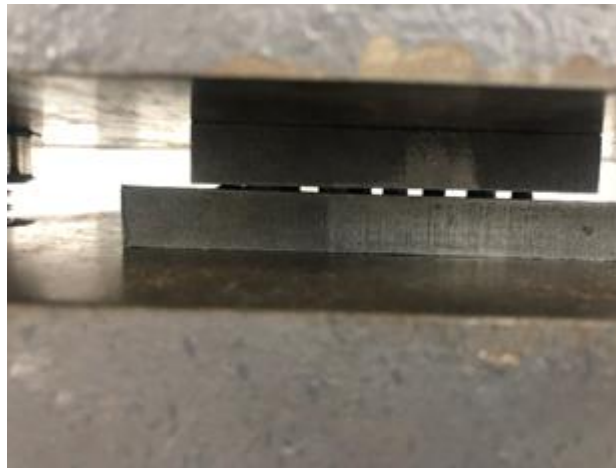


Figura 37 – Grânulos das amostras sendo achatadas pela prensa

Após esse procedimento, as amostras foram colocadas entre duas placas de bronze e prensadas por meio de quatro grampos (Figura 38), onde foram

submetidas ao aquecimento por 3 minutos a ca. 300°C, usando-se um soprador térmico da marca Sagyma modelo JRFS 601C. Desse modo, os grânulos são conformados na configuração desejada conforme ilustrado na Figura 39.

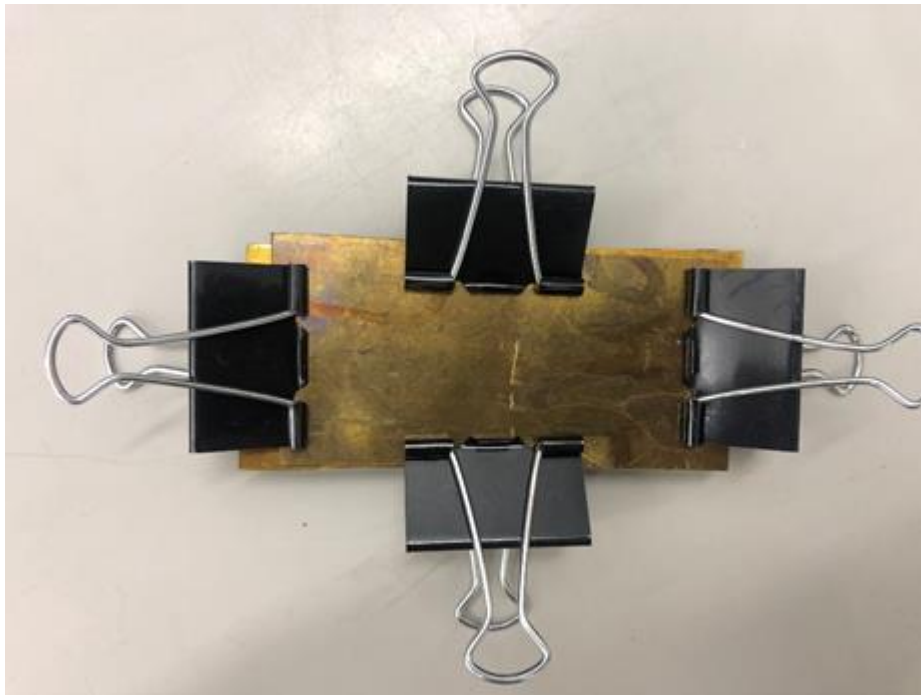


Figura 38 - Placas de ferro aplicando força para achatamento das amostras durante aquecimento

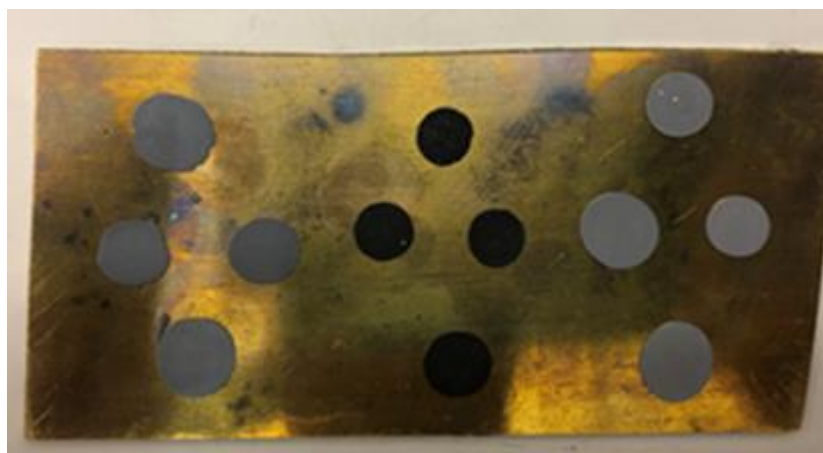


Figura 39 - Amostras após prensa hidráulica e aquecimento 300°C por 3 minutos

Medição de densidade das amostras

Para determinação da densidade das amostras empregou-se o princípio de Arquimedes. Para isso, os seguintes instrumentos foram utilizados:

- Balança Analítica Eletrônica Digital, marca Quimis, modelo Q-500L210C
- Picnômetro com capacidade volumétrica de 10 mL e massa 7,4992g (+/- 0,0001g)
- Solvente: Álcool metílico para KF Anidro 0,005% de Água (metanol), marca Neon, Ref:03338

O procedimento experimental foi conduzido de acordo com o seguinte roteiro:

Primeira etapa: a amostra de ABS era pesada individualmente na balança.

Segunda etapa: o picnômetro era preenchido com solvente e também pesado (precisou-se fazer essa medição todas as vezes para se obter uma média do conjunto picnômetro + solvente com o menor erro possível), após isso o ABS era adicionado ao conjunto (tomando o lugar de certa quantidade do solvente)

Terceira etapa: pesava-se o conjunto picnômetro, solvente e amostra (denominado na tabela como “conjunto”) de ABS.

3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a Análise Térmica Diferencial (DTA)

DTA é uma técnica na qual é medida a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência. Esse sinal gerado pela diferença de temperatura implica em uma tensão térmica [μV]. O equipamento é composto por dois porta-amostras, um usado para a referência e outro para a amostra. Cada porta-amostra tem seu sensor de temperatura, o termopar. O aquecimento é feito por uma resistência contida num bloco onde também estão as amostras. Por fim, o programa de controle de temperatura é feito através de um programa acoplado ao equipamento (14). Os portas amostras são também acoplados a

sistemas de medição da variação da massa que permitem o registro da curva termogravimétrica.

No procedimento da análise, a amostra é colocada no porta-amostra do equipamento DTG-60H da marca Shimadzu (Figura 40). A análise iniciou com um aquecimento a partir da temperatura de 25°C e terminando a 600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi utilizado ar sintético (Figura 41) durante o aquecimento para que fosse possível verificar se havia substâncias diferentes do polímero ABS nas amostras de ABS reciclado, como, por exemplo, cargas.



Figura 40 - Equipamento DTG-60H da marca Shimadzu para DTA



Figura 41 - Ar sintético usado durante aquecimento de amostra para que todo o polímero reagisse com o oxigênio

3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

As amostras foram preparadas conforme descrito na seção 2.2. Para essa análise, foi utilizado o aparelho Thermo Scientific Nicolet iS5.

O sistema utilizado foi o ATR usando o cristal de SeZn. Foram usados como parâmetros de análise a resolução de 2 cm^{-1} e acumulando 32 espectros. Antes de cada amostra, foi feito o espectro de fundo (background) para a correção da presença de vapor de água, dióxido de carbono e outras variações atmosféricas.. A análise foi feita na faixa de números de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

3.5 Injeção das amostras para os testes de impacto e tração

As injeções das amostras foram feitas em uma máquina injetora da marca AX Plásticos. Os parâmetros de injeção utilizados podem ser vistos na Figura 42, com exceção da temperatura. As temperaturas utilizadas foram 195, 205, 215, 225 °C, nas zonas 1, 2, e 3, respectivamente. As Figura 44 e Figura 44 mostram os corpos de prova injetados para os ensaios mecânicos de tração e impacto, respectivamente. O corpo de prova para o teste de tração do ABS virgem foi injetado por outra injetora, desse modo, ao invés de possuir 3,5mm de espessura, possuía 3 mm.

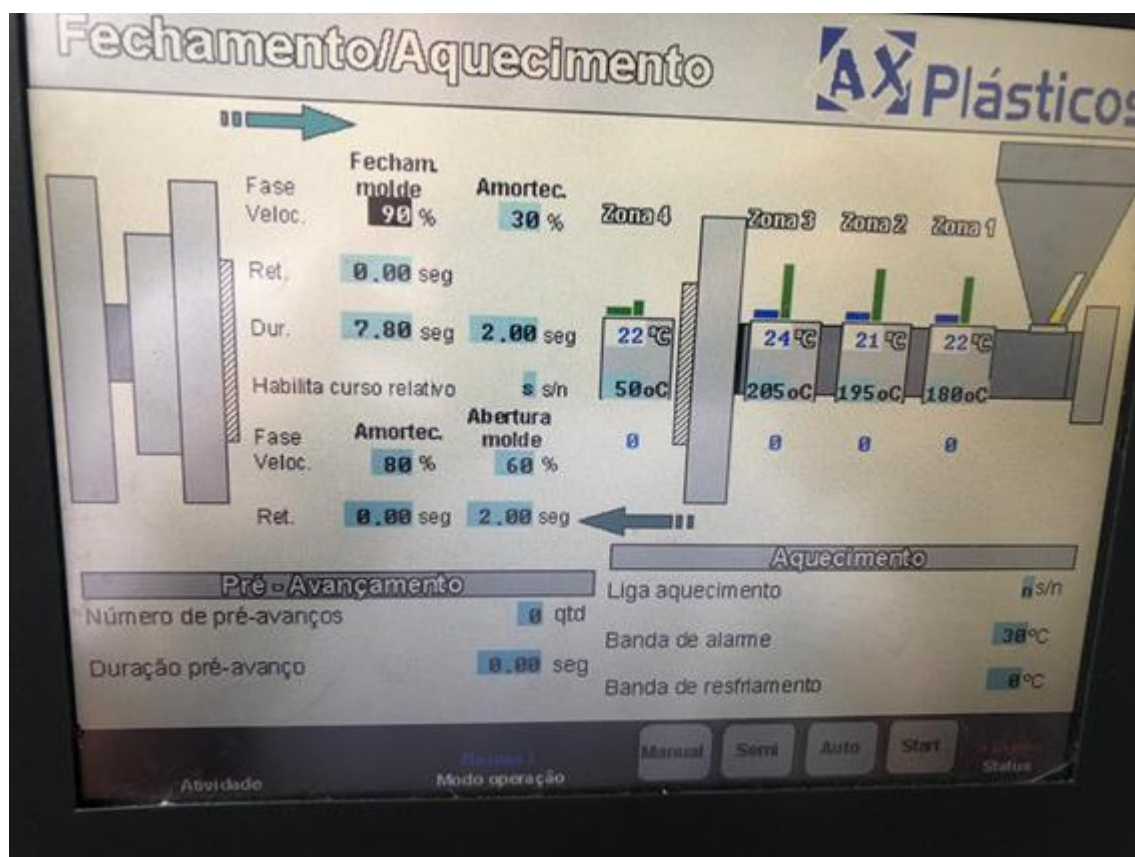


Figura 42 - Parâmetros utilizados na injeção dos corpos de prova para ensaio mecânico



Figura 44 - Corpo de prova para ensaio de tração



Figura 43 - Corpo de prova para ensaio de impacto

3.6 Teste de impacto

O teste de impacto foi feito no equipamento “Electronic Impact Testing Machine” da empresa Philpolymer seguindo a norma ASTM D256. O peso utilizado aplica uma energia de 1 Joule nas amostras. Previamente ao teste de impacto era necessário fazer um entalhe nas amostras. Para isso foi utilizado a máquina “Notch Sample Making Machine”, modelo X28-V.

O corpo de prova inicialmente injetado com dimensões de 113 mm de comprimento, 17 mm de largura e 3 mm de espessura, foi cortado ao meio antes de ser entalhado com uma serra para que pudesse atender às especificações dos equipamentos utilizados.



Figura 45 - Máquina "Electronic Impact Testing Machine" usada para teste de impacto

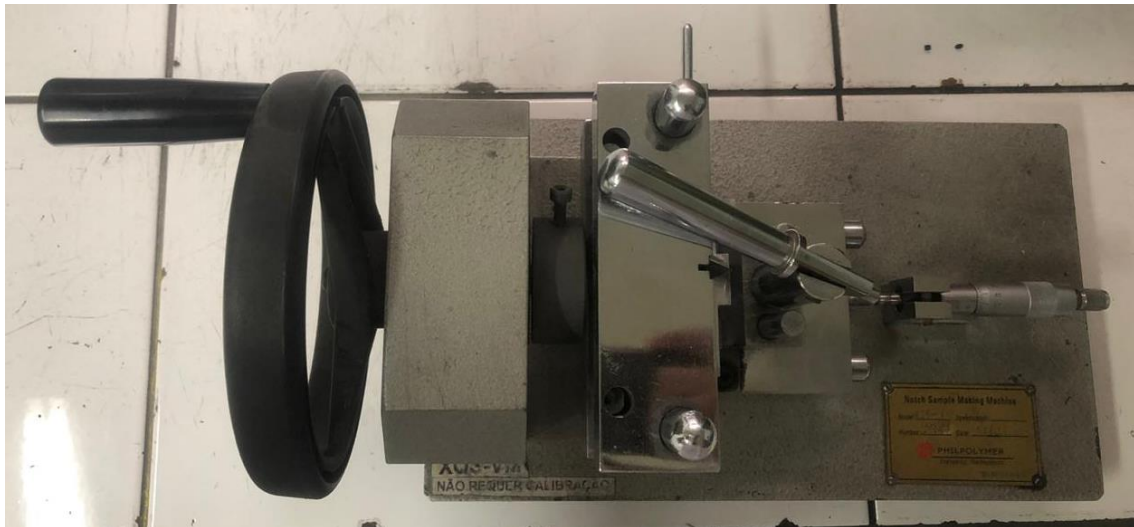


Figura 46- Máquina "Notching Sample Making Machine" usada para entalhar a amostra antes do teste de impacto



Figura 47 - Amostra de ABS virgem entalhada

3.7 Ensaio de tração

Para o ensaio de tração foi utilizado a máquina Instron e a velocidade utilizada foi a de 50 mm/min com uma carga de 150 KN. As dimensões dos corpos de prova foram de 114 mm de comprimento e espessura variando entre 3,5 e 3,6 mm. A largura do pescoço foi de 35 mm. A amostra do ABS virgem, no entanto, possuía espessura de 3 mm e largura do pescoço de 25 mm por ter

vido injetada em outro molde e outra injetora. A carga não é a ideal para testes em polímeros, mas como o objetivo era comparar as amostras de polímero reciclado com o polímero virgem, o uso dos mesmos parâmetros de teste satisfaz.



Figura 48 - Máquina para teste de tração



Figura 49 - Foto mostrando a prensa da máquina e o rompimento do material

3.8 Testes mecânicos realizados na empresa Sportive

Como já descrito anteriormente, são feitos dois testes. Um deles consiste em soltar a peça da altura do peito (denominado “teste de impacto”) e verificar seu estado final; no outro, a ponta da peça é pressionada contra o chão (“denominado “forçar contra chão”) até que ela rompa, trinque ou consiga deformar até o máximo de força aplicada. Entre a Figura 50 e a Figura 55 estão os possíveis resultados dos testes realizados na Sportive.

Os possíveis resultados de forçar contra o chão são: “suportou/aprovado” (Figura 50); “trincado/parcialmente aprovado” (Figura 51) – ou seja, só pode ser usada em determinadas peças; “quebrado/reprovado”(Figura 52).

Para o teste de impacto, os possíveis resultados são similares ao do teste de pressão contra o chão:” suportou/aprovado” (Figura 53); o mesmo avaliação é dada se a peça trinca, mas não quebra, como na Figura 54; o outro possível resultado é “quebrado/reprovado” (Figura 55).



Figura 50 - Peça intacta após ser pressionada contra o chão. Status: suportou/aprovada



Figura 51 - Peça trincada após ser pressionada contra o chão. Status: trincado/parcialmente aprovado



Figura 52 - Peça quebrada após ser pressionada contra o chão. Status: quebrado/reprovado



Figura 53 - Peça intacta após teste de impacto/ser jogada ao chão da altura do peito. Status: suportou/aprovado



Figura 54 - Peça trincada após ser solta da altura do peito de uma pessoa. Status:suportou/aprovado



Figura 55 - Peça quebrada após ser jogada da altura do peito de uma pessoa. Status:quebrado/reprovado

4. Resultados

4.1 Cálculo das densidades

A Tabela 4 elenca os resultados obtidos nas medidas de densidade por picnometria.

Tabela 4 - Massa obtida para amostra e do conjunto solvente + picnômetro + amostra

T(°C)	Amostra	Massa amostra (g) Erro = 0,0001	Massa conjunto (g) Erro = 0,0001
29	6	0,3739	15,404
29	6	0,3567	15,4084
29	6	0,3455	15,4161
29	GP35	0,3425	15,4115
29	GP35	0,3605	15,4149
29	GP35	0,3515	15,4119
29	7	0,3365	15,3851
29	7	0,3349	15,398
29	7	0,3496	15,4002
29	1	0,3316	15,3943
29	1	0,3296	15,3799
29	1	0,3764	15,4169
29	5	0,3736	15,424
29	5	0,3452	15,417
29	5	0,3164	15,4068
28	8	0,3256	15,3919
28	8	0,3301	15,4
28	8	0,3513	15,4155
27	4	0,3622	15,4297
27	4	0,33	15,4385
27	4	0,3381	15,4331

Para determinação da massa do solvente em cada conjunto, foi necessário fazer a extrapolação dos dados de densidade x temperatura obtidos da literatura (15) conforme a Tabela 5.

A partir dos dados, obteve-se o gráfico representado na Figura 56 e interpolando os pontos, obteve-se a seguinte equação:

$$\rho(T) = -0,00098 T + 1,07826$$

Tabela 5 - Dados de densidade para o metanol conforme a temperatura

T (K)	Densidade(g/ml)
273	0,8096
283	0,8003
293	0,7909
303	0,7815
313	0,7721
323	0,7625
333	0,7528
343	0,7428
353	0,7326
363	0,722
373	0,7109

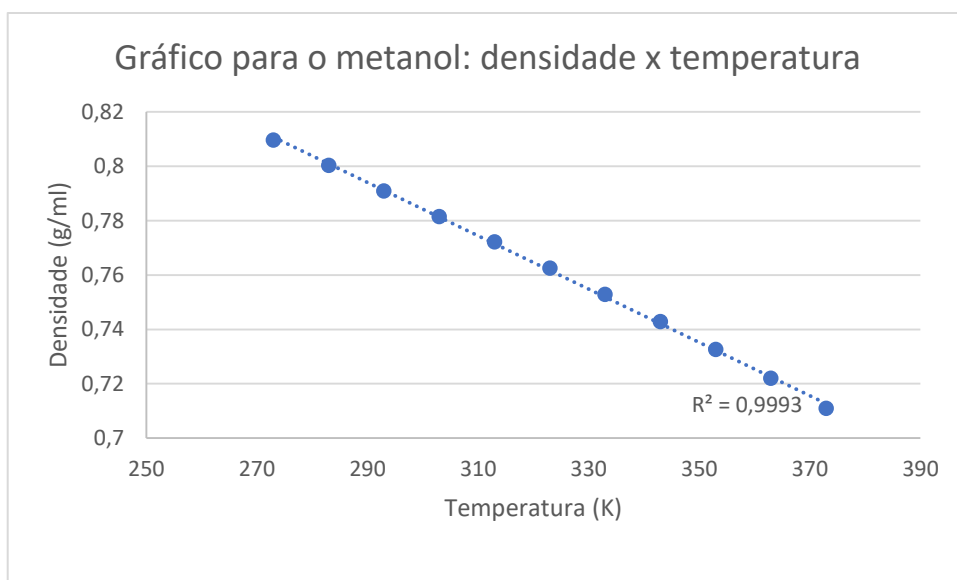


Figura 56 - Gráfico da densidade do metanol x temperatura

Desta forma, a densidade do metanol a 29°C é 0,782; a 28°C, a densidade é 0,783; e, a 27°C, a densidade é 0,784.

A partir da densidade do metanol, foi possível calcular o volume do solvente e, como consequência, o volume da amostra e destes valores a densidade da amostra.

- Massa solvente = massa conjunto – massa amostra – massa picnômetro
- Volume solvente = $\frac{\text{massa solvente}}{\text{densidade solvnete}}$
- Volume amostra = volume picnômetro – volume solvente

- Densidade amostra = $\frac{\text{massa amostra}}{\text{volume amostra}}$

Tabela 6 - Dados da massa do solvente, volume do solvente, volume da amostra e densidade da amostra

T (°C)	Amostra	Massa da amostra (g) e= 0,0001	Massa do conjunto (g) e = 0,0001	Massa do Solvente (g) e = 0,011	Volume do solvente (mL) e = 0,011	Volume da amostra (mL) e = 0,11	Densidade da amostra (g/mL)	Erro da densidade da amostra
29	6	0,3739	15,404	7,53	9,63	0,37	1,01	0,031
29	6	0,3567	15,4084	7,55	9,65	0,35	1,02	0,033
29	6	0,3455	15,4161	7,57	9,68	0,32	1,08	0,039
29	GP35	0,3425	15,4115	7,57	9,68	0,32	1,07	0,038
29	GP35	0,3605	15,4149	7,56	9,66	0,34	1,06	0,036
29	GP35	0,3515	15,4119	7,56	9,66	0,34	1,03	0,035
29	7	0,3365	15,3851	7,55	9,65	0,35	0,96	0,031
29	7	0,3349	15,398	7,56	9,66	0,34	0,99	0,033
29	7	0,3496	15,4002	7,55	9,65	0,35	1,00	0,033
29	1	0,3316	15,3943	7,56	9,66	0,34	0,98	0,033
29	1	0,3296	15,3799	7,55	9,65	0,35	0,94	0,031
29	1	0,3764	15,4169	7,54	9,64	0,36	1,05	0,033
29	5	0,3736	15,424	7,55	9,65	0,35	1,07	0,035
29	5	0,3452	15,417	7,57	9,68	0,32	1,08	0,039
29	5	0,3164	15,4068	7,59	9,70	0,30	1,05	0,040
28	8	0,3256	15,3919	7,57	9,68	0,32	1,02	0,037
28	8	0,3301	15,4	7,57	9,68	0,32	1,03	0,037
28	8	0,3513	15,4155	7,57	9,68	0,32	1,10	0,039
27	4	0,3622	15,4297	7,57	9,68	0,32	1,13	0,041
27	4	0,33	15,4385	7,61	9,73	0,27	1,22	0,052
27	4	0,3381	15,4331	7,60	9,72	0,28	1,21	0,050

A partir das densidades de cada amostra, calculou-se a média para cada tipo de ABS e obteve-se o gráfico representado na Figura 57.

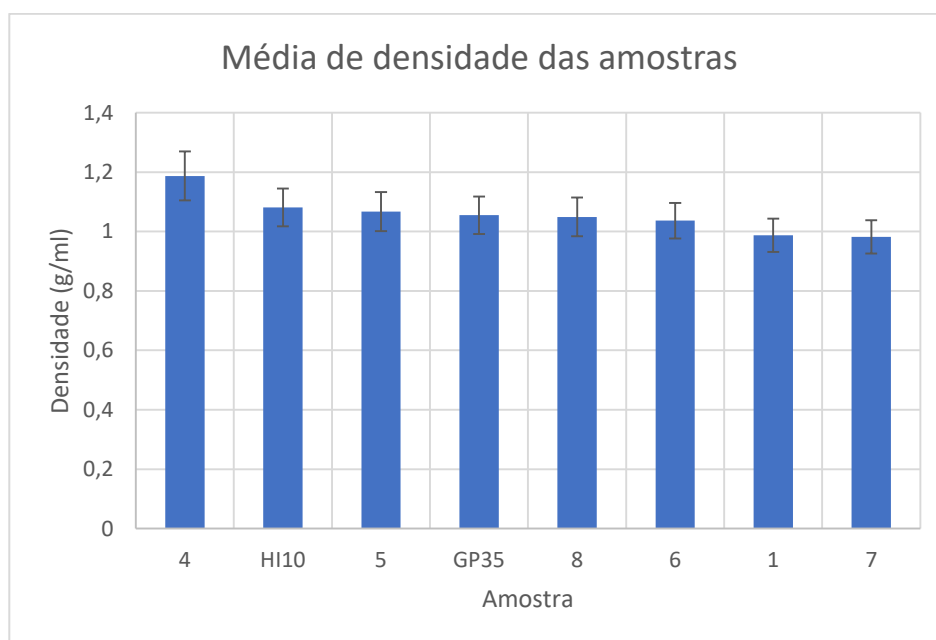


Figura 57 - Média da densidade de amostras

Não há diferença significativa entre as densidades das amostras, exceto no caso da amostras 4 que é estatisticamente mais densa que a 1 e 7.

4.2 Análise Térmica TGA e DTA

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** representa a “curva em branco”. Ela deve ser feita por conta do empuxo causado pela mudança da densidade do gás de purga com o aumento da temperatura. Conforme ele é aquecido, sua densidade diminui, gerando um peso aparente maior. Essa curva foi subtraída das demais curvas das amostras. Nos gráficos são apresentados as curvas TGA, ou seja, a perda de massa em função da temperatura, e DTA mostrando a variação da tensão térmica em função da temperatura e a derivada da curva da TGA, ou seja a DTG.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta a curva do ABS GP35, enquanto as curvas das **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresentam as curvas dos materiais reciclados. O gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** reúne as curvas de degradação térmica de todas as amostras. Nele é possível notar que o ABS GP 35 começa a degradar em uma

temperatura maior que os ABS reciclados. O mesmo fenômeno é visto por meio da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Nela, nota-se que o pico de degradação das amostras recicladas ocorre entre 409°C e 416°C e, para o material virgem, a 425°C.

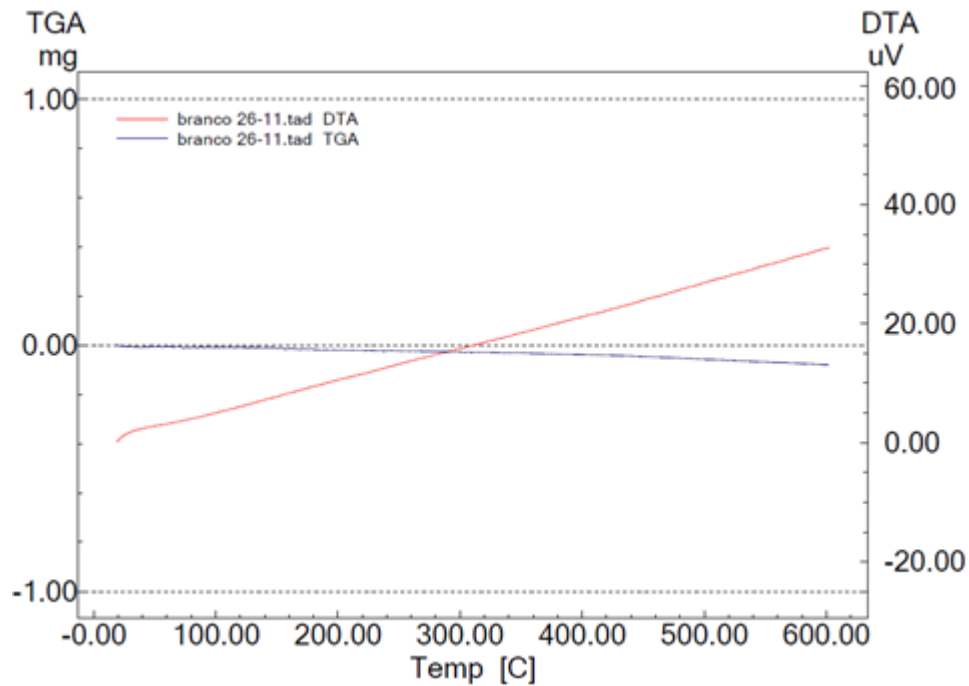


Figura 58 – Curva branco/Referência. O objetivo dessa curva é extrair os efeitos do empuxo do ar nas curvas TGA das amostras

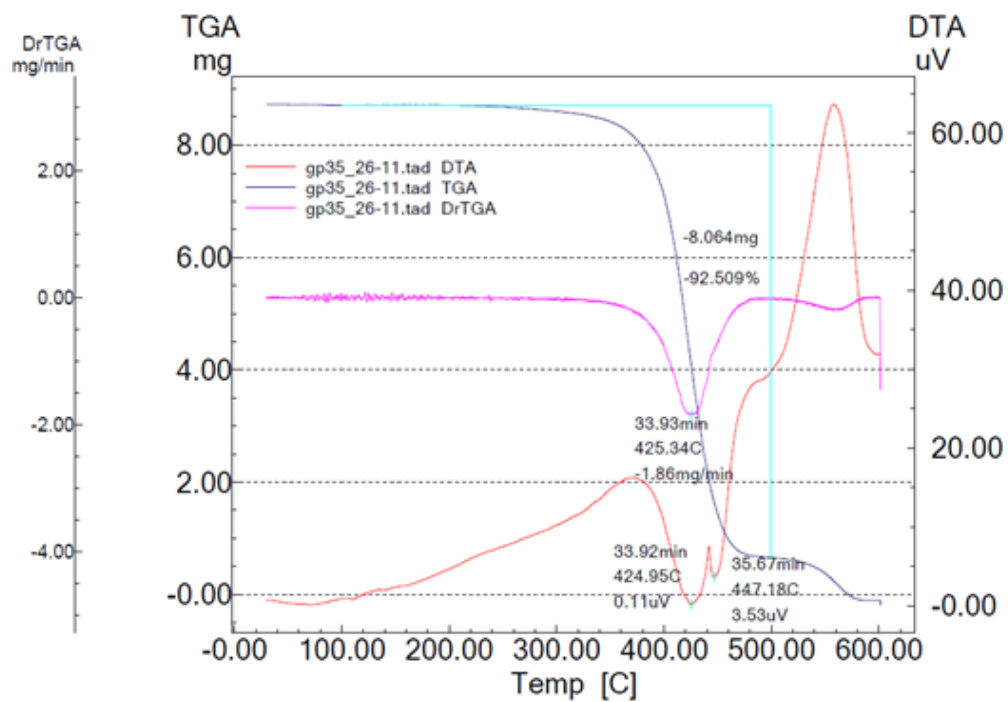


Figura 59 - Curva DTA do ABS GP35

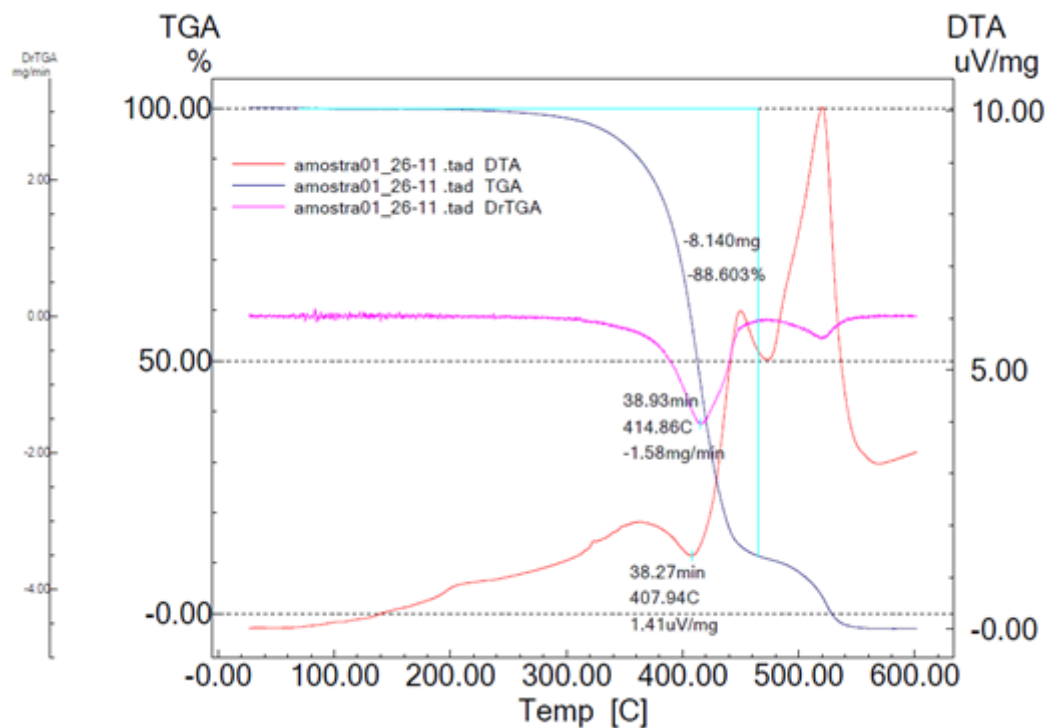


Figura 60 - Curva DTA da amostra 01

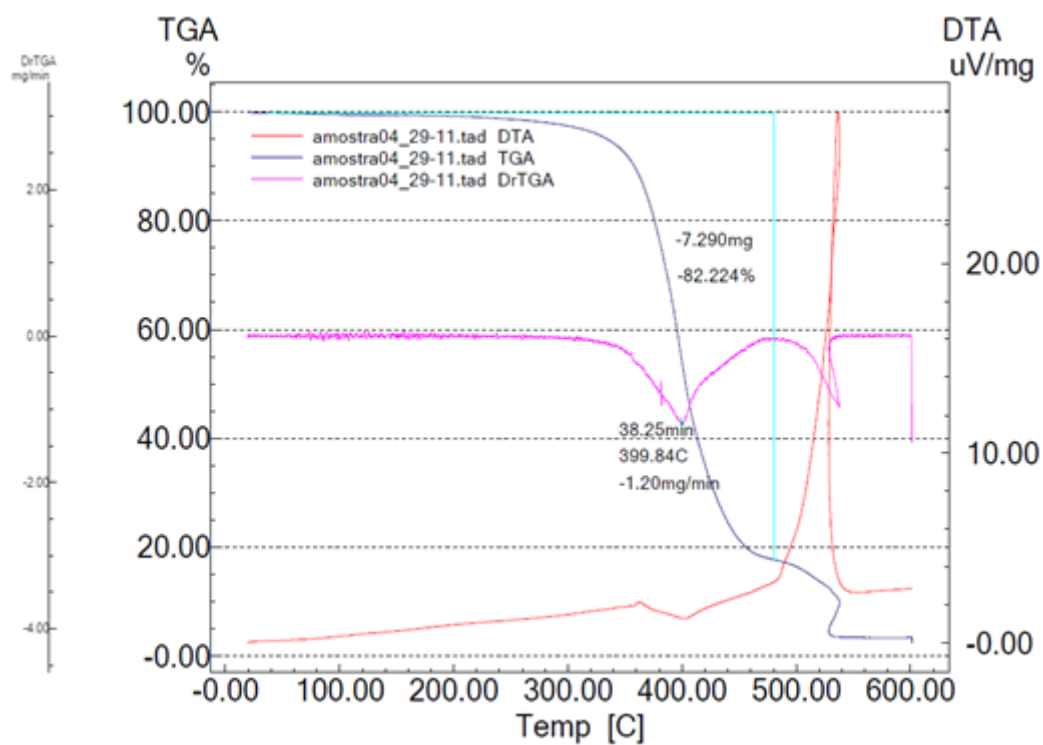


Figura 61 - Curva DTA da amostra 04

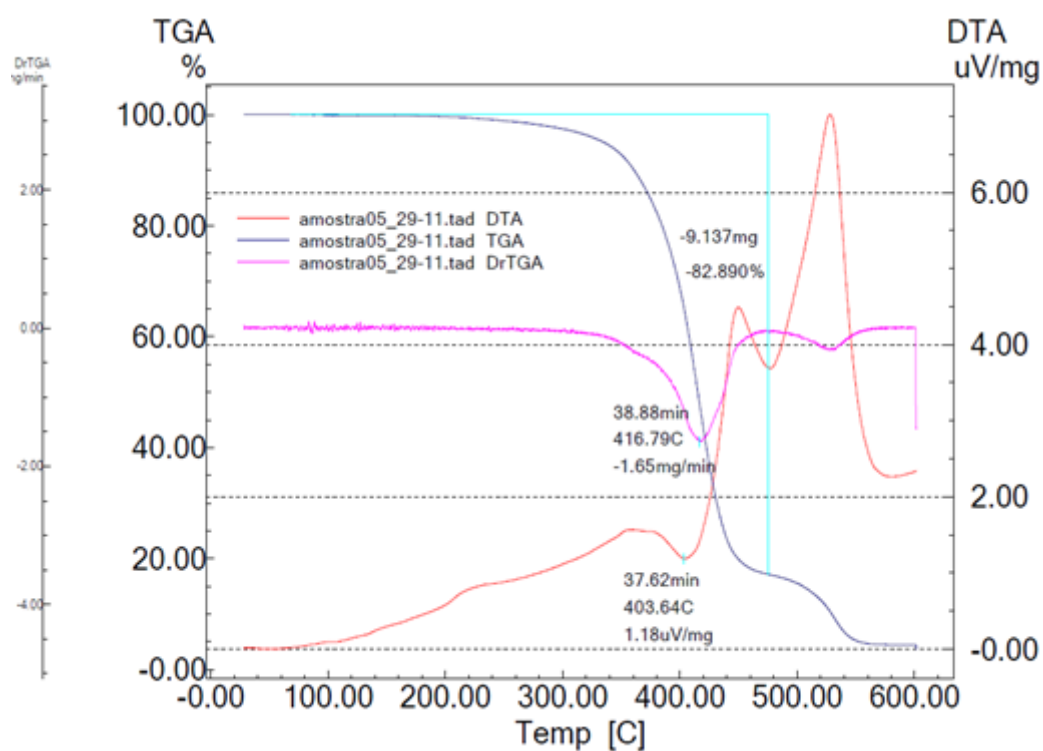


Figura 62 - Curva DTA da amostra 05

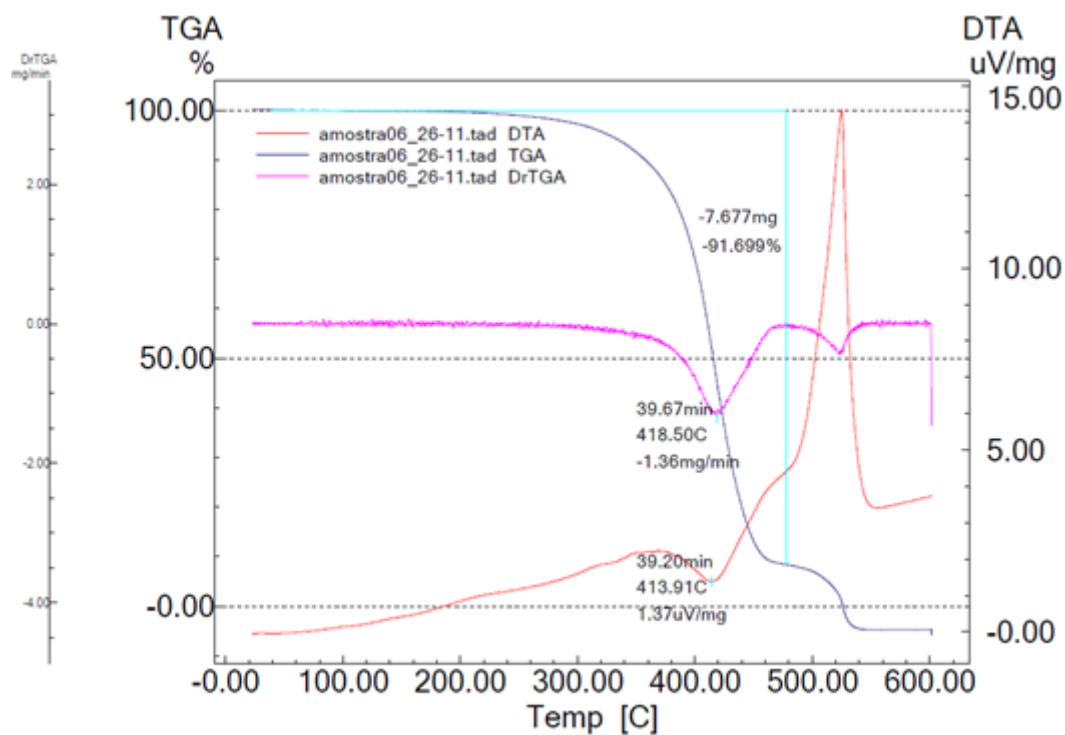


Figura 63 - Curva DTA da amostra 06

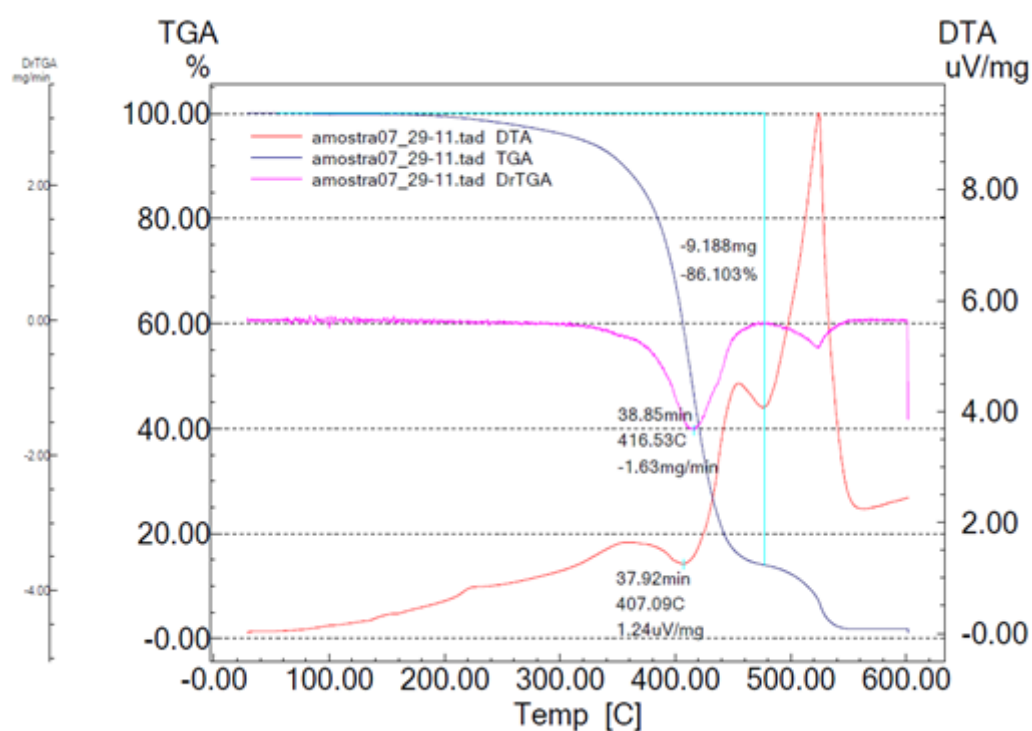


Figura 64 - Curva DTA da amostra 07

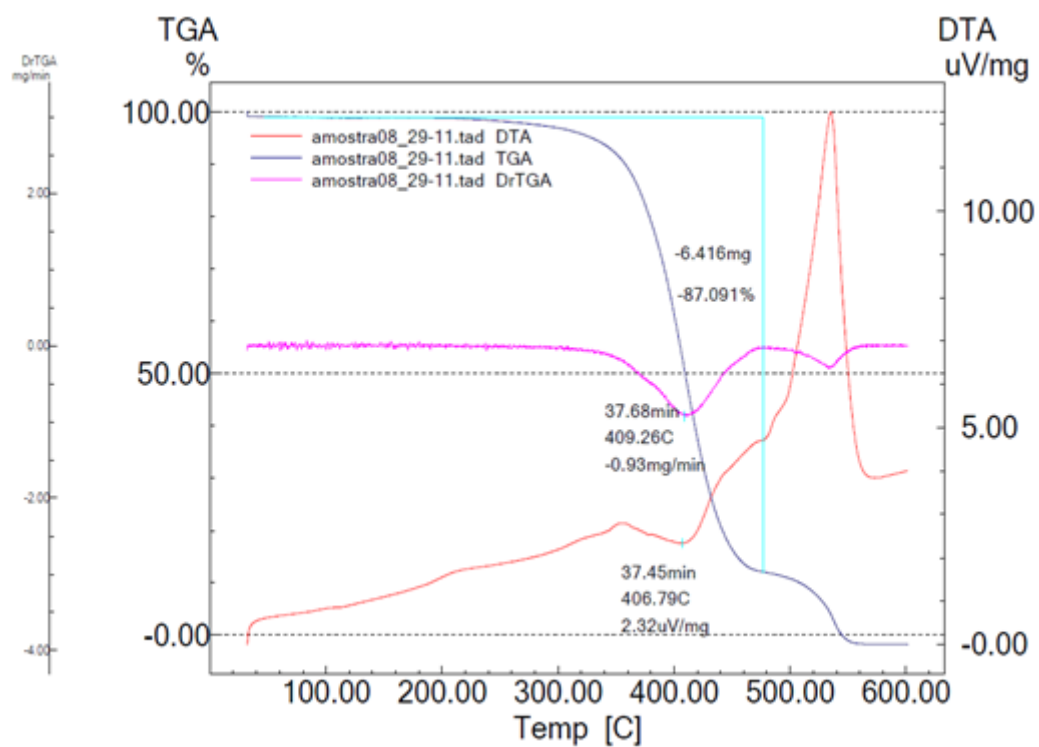


Figura 65 - Curva DTA da amostra 08

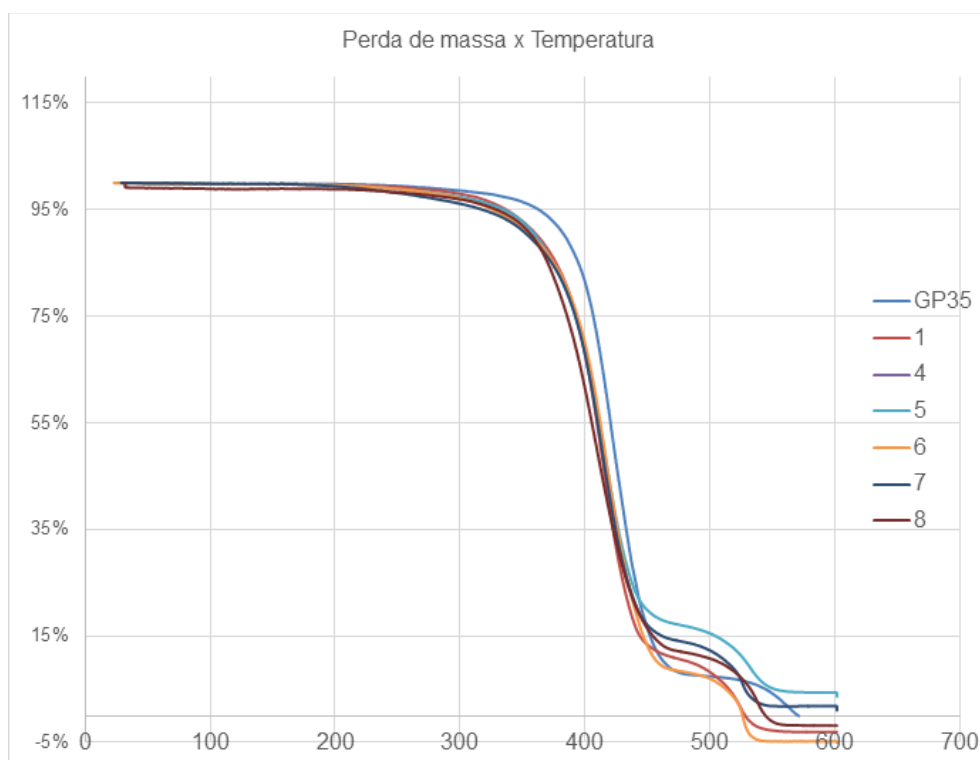


Figura 66 - Gráfico da perda de massa x temperatura de todas as amostras

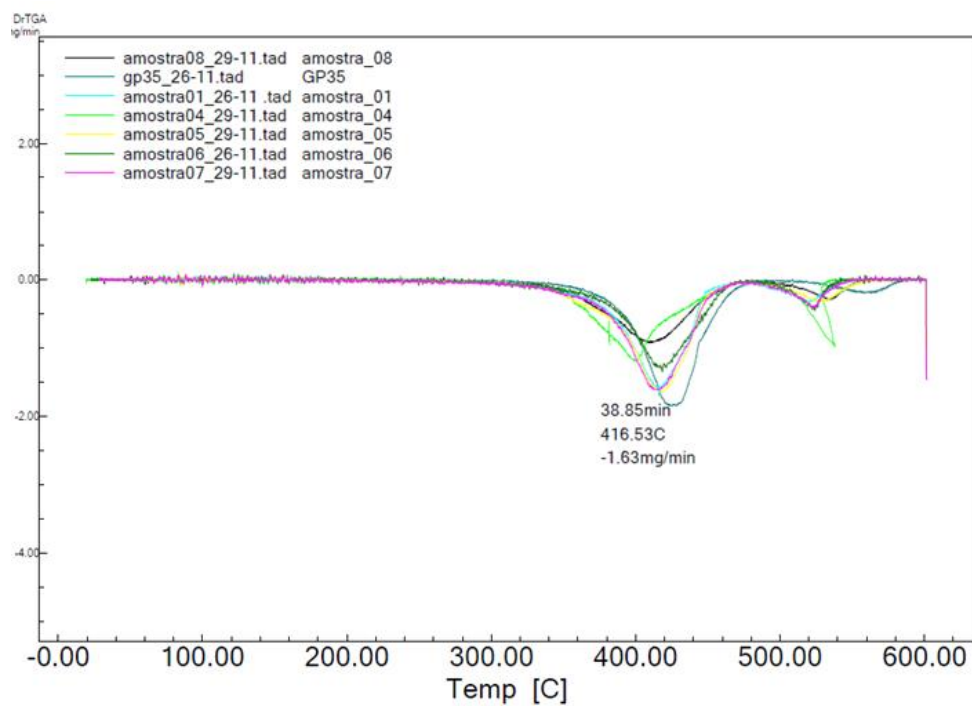


Figura 67 - Gráfico da derivada da perda de massa de todas as amostras

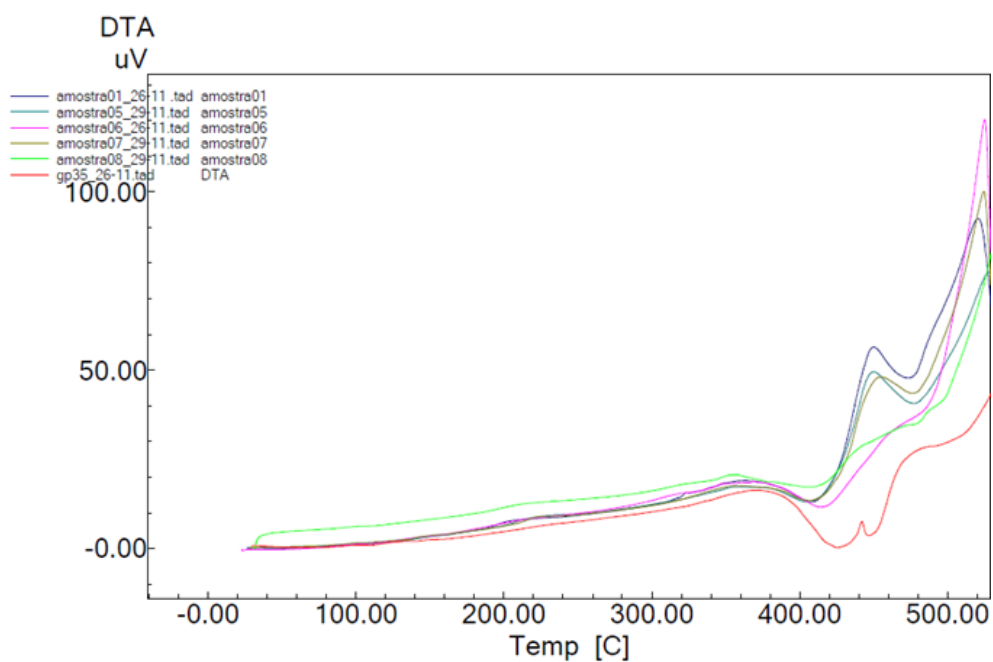


Figura 68 - Gráfico da tensão térmica de todas as amostras

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** resume as informações importantes de degradação das amostras: temperatura na qual a amostra perdeu 5% de sua massa (T_d = temperatura de decomposição) e, também, a temperatura do pico da curva derivada da TGA (T_{max}). Para a temperatura de perda de 5% de massa, o ABS GP 35 apresentou o maior valor, igual a 363°C, enquanto as amostras de ABS reciclado variaram entre 318°C e 337°C. Essa diferença nas temperaturas T_d e T_{max} evidencia que materiais reciclados possuem uma menor estabilidade térmica devido às perdas nas suas características estruturais que sofreram durante seu uso anterior.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** também evidencia que o ABS GP35 é o que possui maior perda de massa durante a principal etapa de degradação (92,5%), enquanto a perda de massa dos ABS reciclados varia entre 82,2% e 91,7%. Isso, provavelmente, se deve ao fato de que existem outros materiais, além do ABS nos materiais reciclados. Essa hipótese é sustentada pelo fato de que, diferentemente do ABS GP35 que quase não houve cinzas após a queima a 600°C (não era possível capturar a sobra por foto), ao fim da queima de todos os materiais reciclados sobrou bastante cinza, como evidenciado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 7 - Dados das curvas TGA/DTG

Material	T a 95% de massa (°C)	T do pico da curva derivada (°C)	Perda na 1ª derivada (%)
GP35	363	425	-76,7
1	337	414	-88,6
5	335	416	-82,9
4	334	399	-82,2
8	329	409	-87,1
6	326	418	-91,7
7	318	416	-86,1

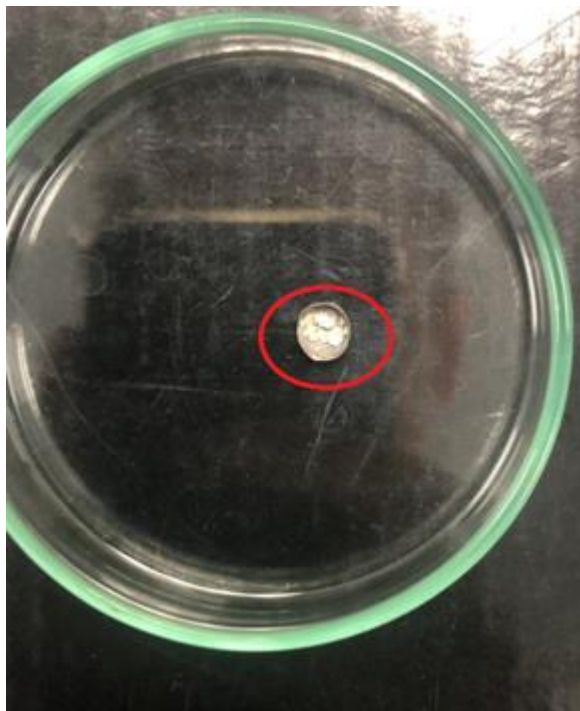


Figura 69 - Cinzas após queima a 600°C dos ABS reciclados

Sabe-se que para atender à necessidade de tonalidade de cor de ABS requisitado pela Sportive, os produtores de ABS reciclado adicionam carbonato de cálcio (T decomposição = 825°C), óxido de titânio (T decomposição = 2972°C). No entanto, não é possível afirmar que toda a cinza corresponda a essas substâncias, pois sabe-se que são adicionados outros materiais para baratear o custo.

Observando a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** relativa às curvas DTA destaca-se os dois picos endotérmicos de degradação a 424,95°C e 447,18°C. Segundo a literatura (16), o primeiro pico refere-se à degradação do copolímero SAN, já o segundo pico refere-se à degradação do polibutadieno. Por outro lado, não é observado esse perfil em nenhum dos materiais reciclados. Esse fato pode ser devido à modificação do polibutadieno presente na amostra decorrente de sua degradação em usos ou processamentos anteriores.

4.3 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Tendo como base a literatura (17), a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os picos característicos do polímero ABS GP35. O pico a 3067 cm^{-1} (a) é característico do estireno e representa a deformação angular fora do plano do C-H aromático; o pico 2916 cm^{-1} (b) e o pico 2236 cm^{-1} (c) são característicos da acrilonitrila e representam a deformação do C-H alifático e a deformação axial da ligação tripla C e N, respectivamente.

Os três picos entre 1810 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} (d) são característicos da ligação dupla entre carbonos no anel aromático do estireno. O pico a 1732 cm^{-1} (e) representa a ligação C=O, característica da degradação do polibutadieno. Os picos 1451 cm^{-1} (g), 964 cm^{-1} (h) e 910 cm^{-1} (i) também são característicos do polibutadieno e representam a deformação angular simétrica do C-H₂, deformação no plano do C=C alifático e deformação angular do C=C alifático, respectivamente.

Por fim, o pico a 1494 cm^{-1} (f) é característico do estireno e representa a deformação axial do C=C do anel aromático. Da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, tem-se os gráficos FTIR das amostras recicladas.

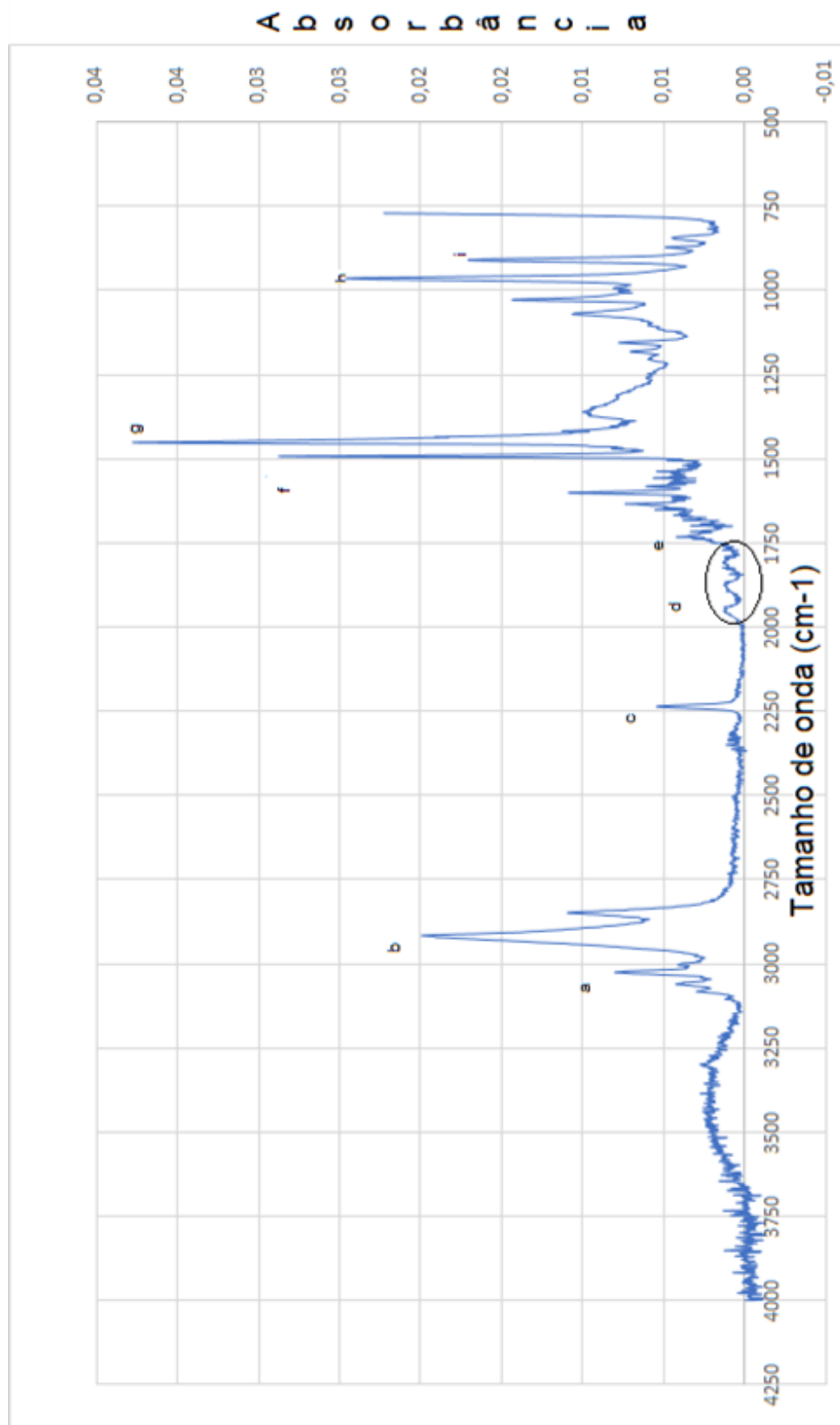


Figura 70 - Picos do FTIR do ABS GP35

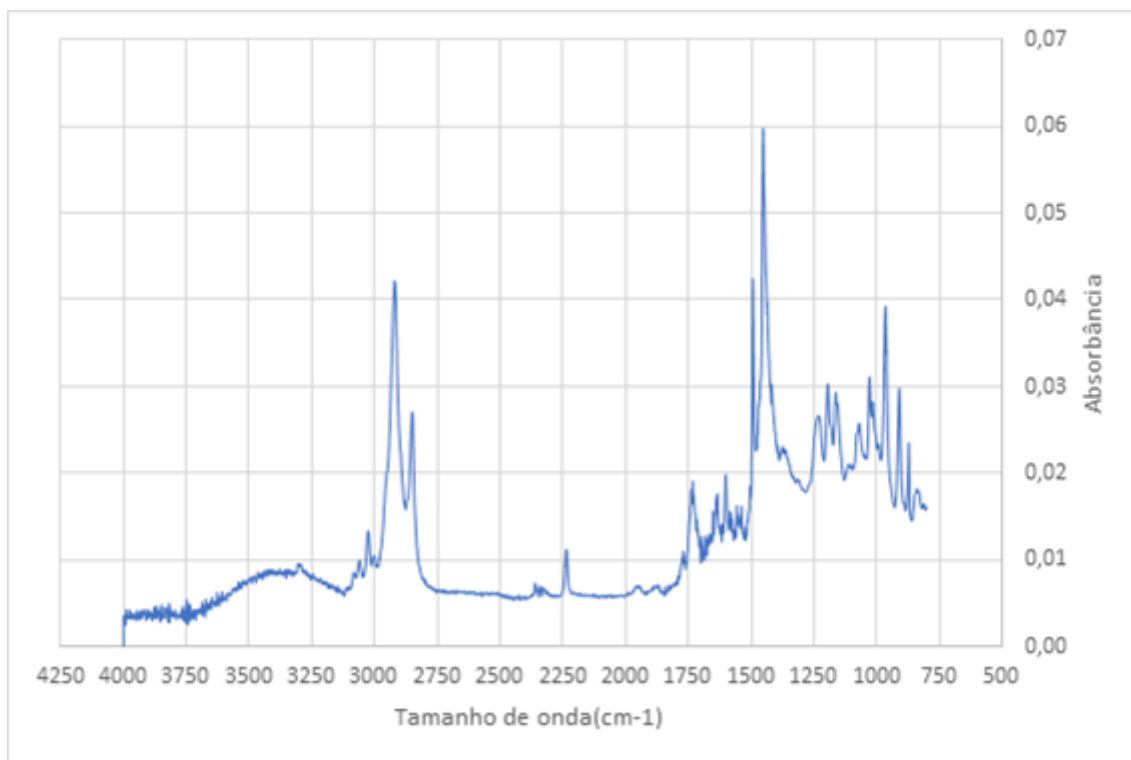


Figura 71 - FTIR da amostra 01

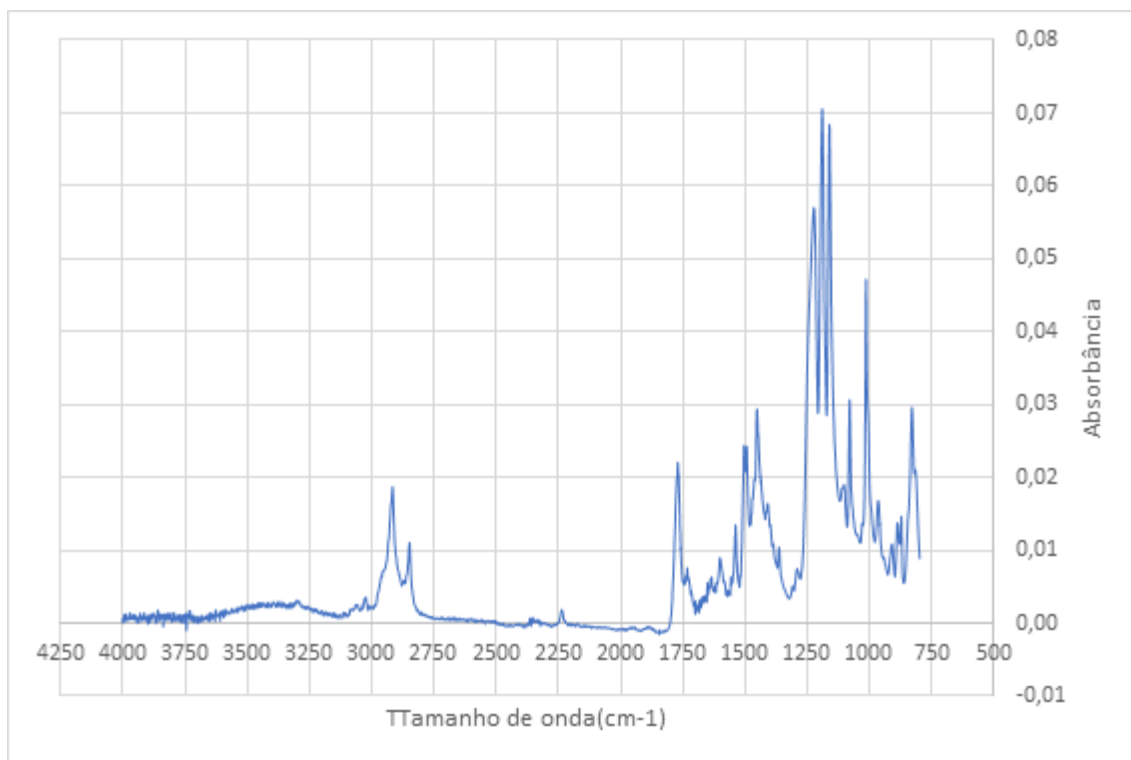


Figura 72 - FTIR da amostra 04

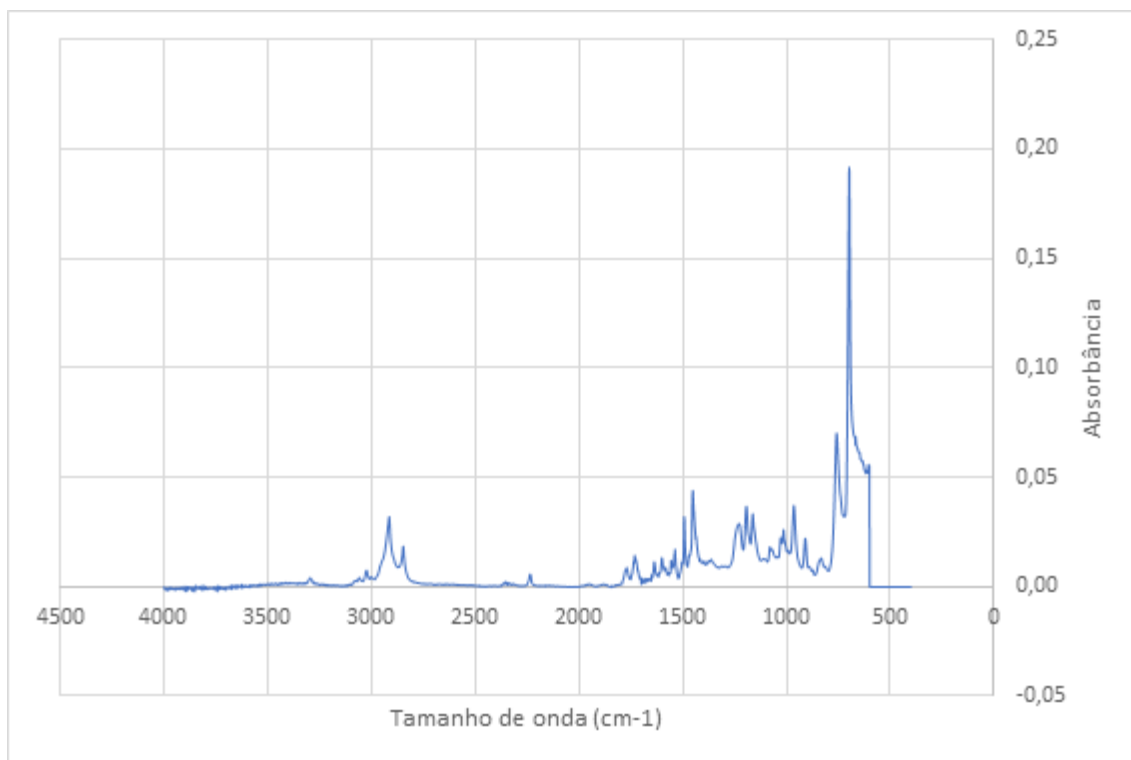


Figura 73 - FTIR da amostra 05

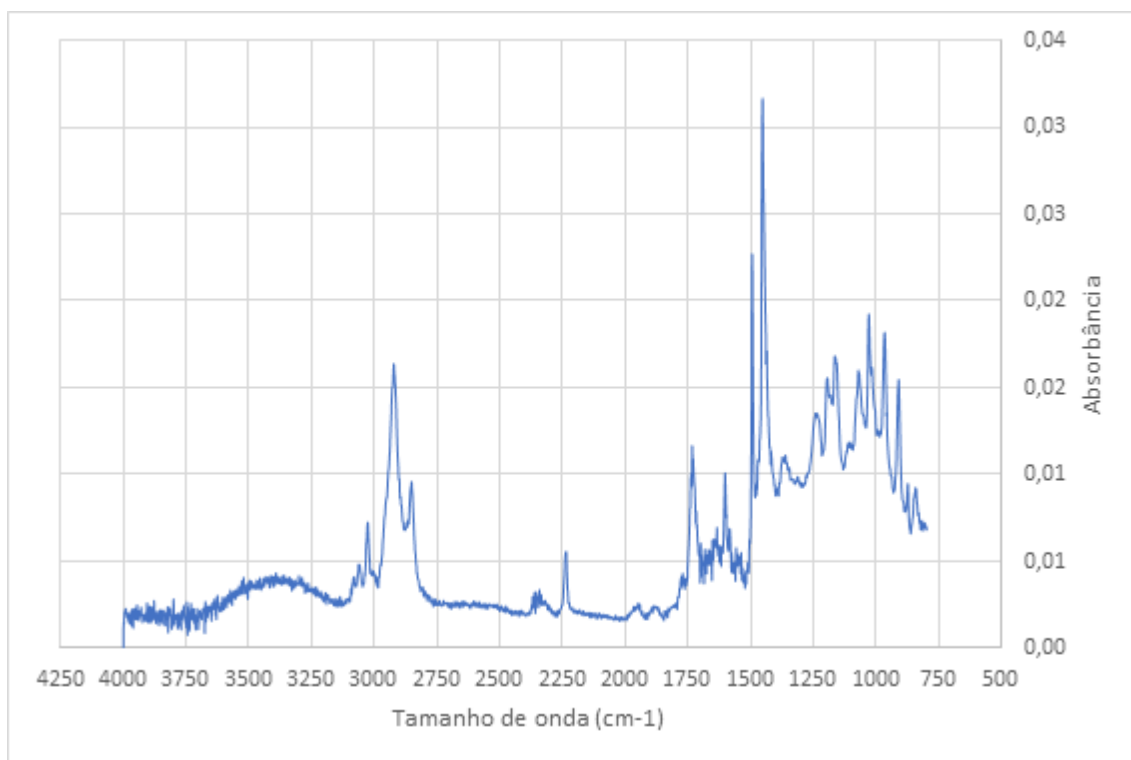


Figura 74 - FTIR da amostra 06

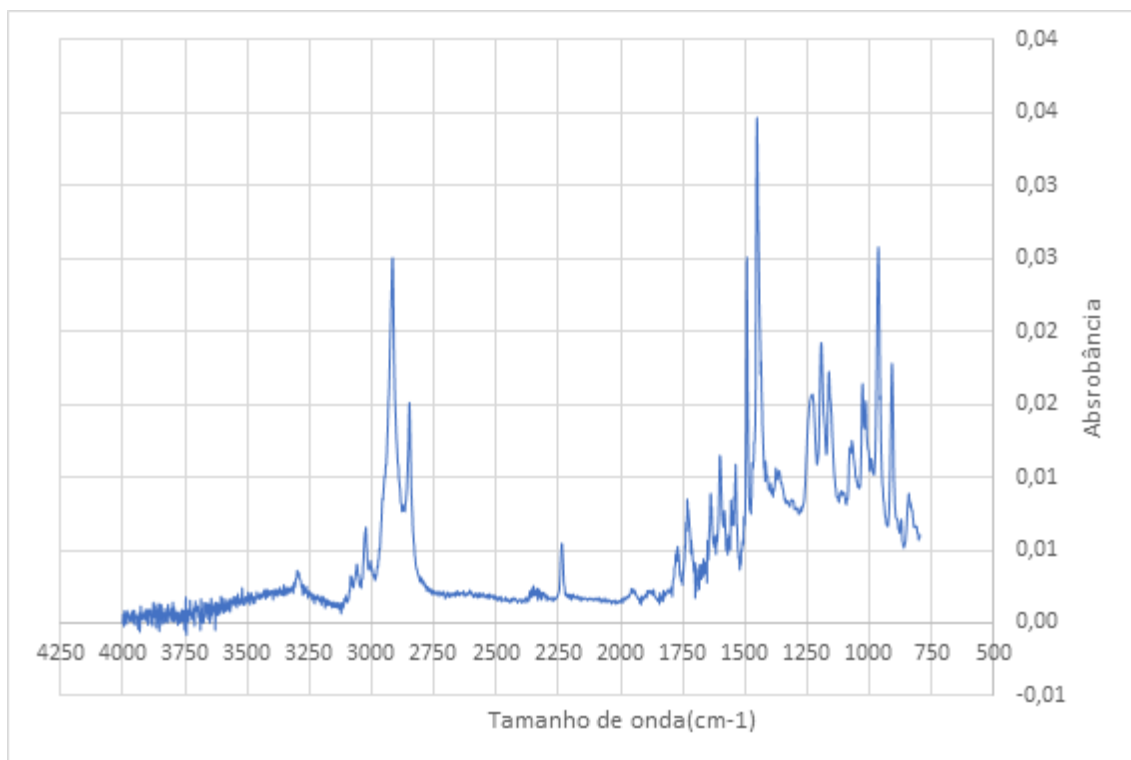


Figura 75 - FTIR da amostra 07

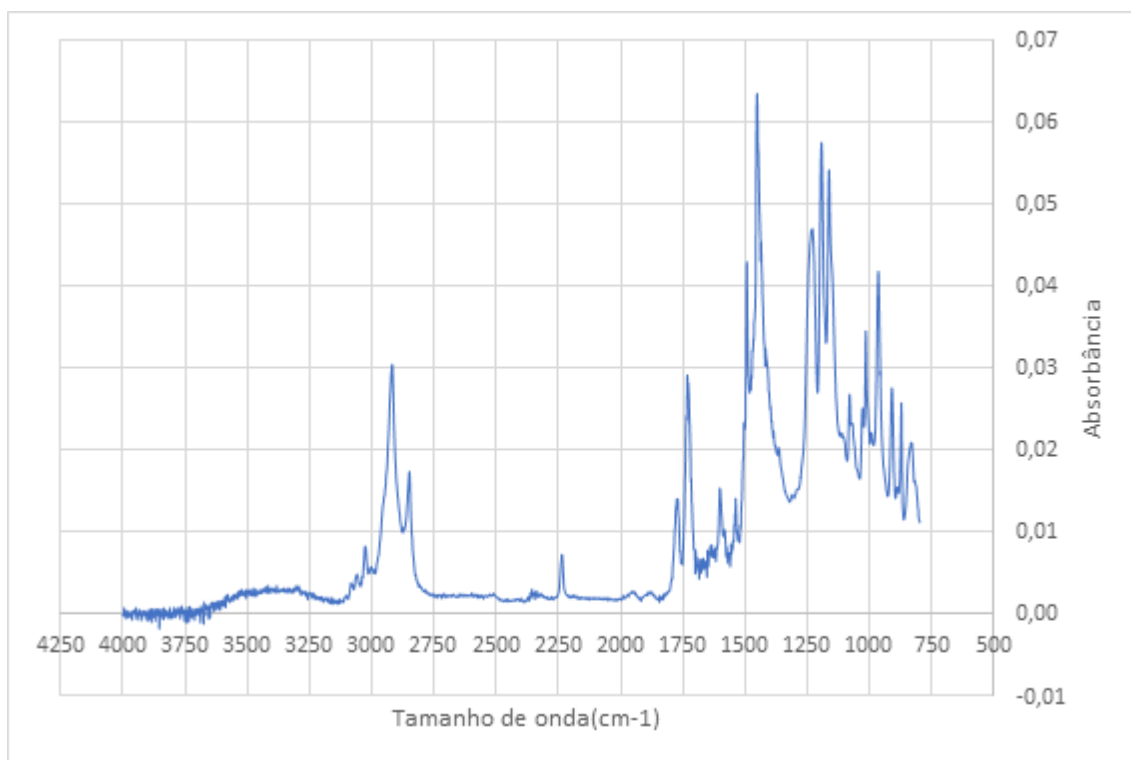


Figura 76 - FTIR da amostra 08

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** ajuda a entender a degradação do ABS reciclado em relação ao ABS virgem. O desaparecimento de pelo menos uma das 3 bandas entre os comprimentos de 1810 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} sugerem que há menos estireno nos polímeros reciclados. O aparecimento de bandas características do estiramento de carbonilas entre 1100 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} explicitam a degradação da cadeia polimérica. Sabe-se que o polímero que sofre degradação logo nos primeiros estágios é o polibutadieno. Portanto, se há sinais de degradação da cadeia, pode-se afirmar que o polibutadieno sofreu degradação. Por fim, a degradação da acrilonitrila é explicitada pela Figura 78. Como mencionado anteriormente, a acrilonitrila possui dois picos característicos a 2237 cm^{-1} e 2916 cm^{-1} . Pode-se analisar quantitativamente a quantidade de um componente por meio da altura de seus picos. Desse modo, a relação entre esses dois picos deveria manter-se constante, caso não houvesse nenhuma degradação do ABS. No entanto, com exceção da amostra 01, a variação é de mais de 12% quando comparada ao ABS GP35.

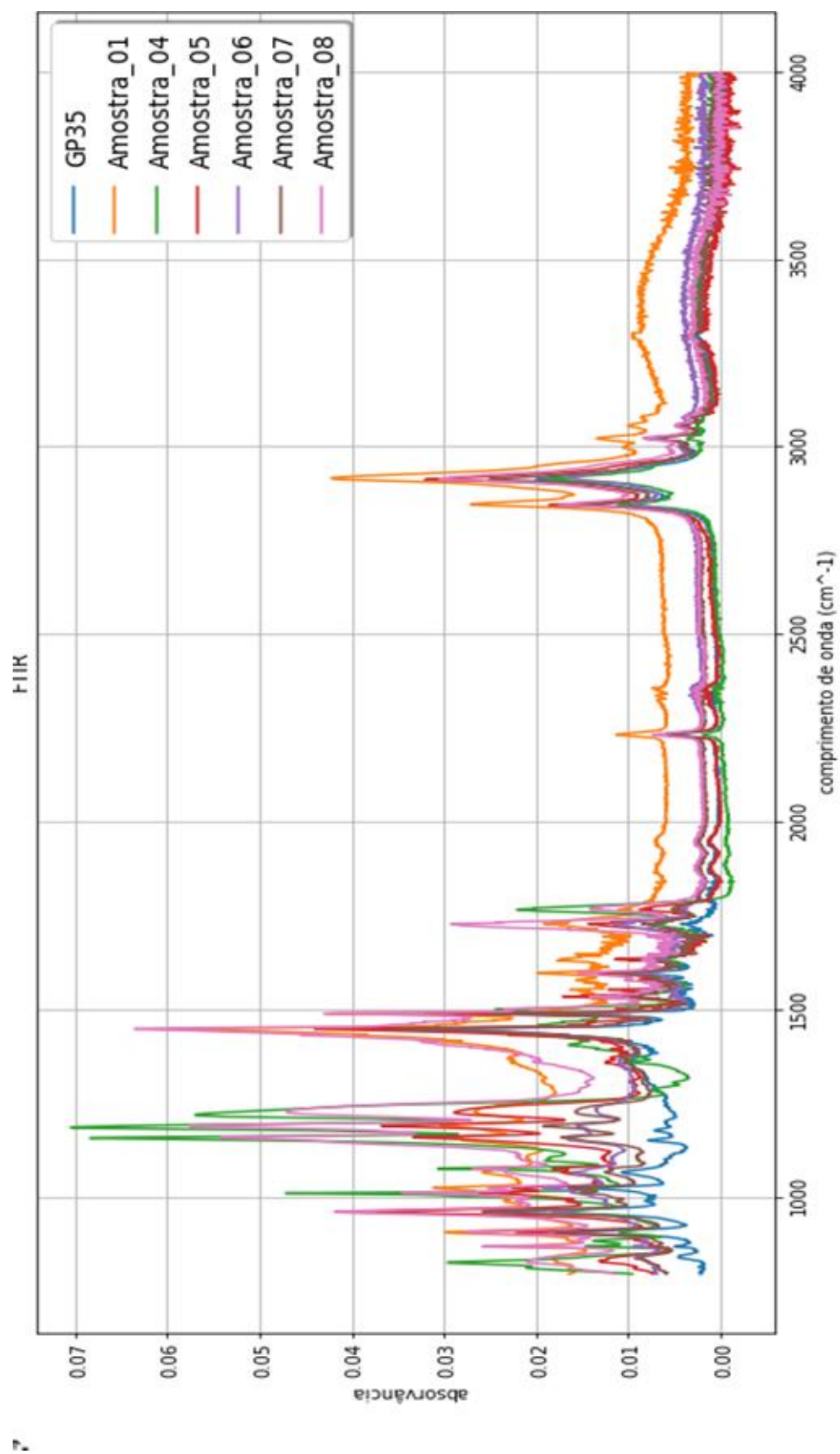


Figura 77 - Curvas FTIR de todas as amostras

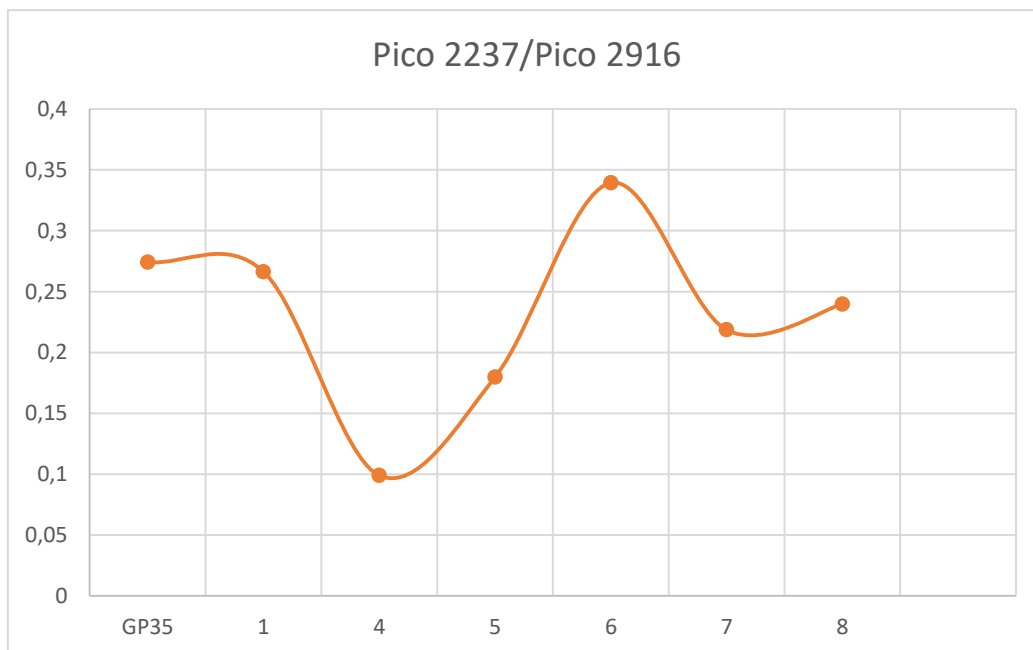


Figura 78 – Gráfico da relação entre os picos 2237cm^{-1} e 2916cm^{-1} . Ambos são característicos da acrilonitrila

4.4 Ensaio de impacto

O gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é o da resistência ao impacto. O ABS GP35 apresentou uma resistência de 520 J/m. Os ABS reciclados que apresentaram maior resistência foram os das amostras 7, 5 e 1 com valores de 152, 134 e 120 J/m, respectivamente. Isso representa uma redução de 70% a 77%. A amostra 06 foi a que apresentou pior resultado: 98 J/m, o que equivale a uma redução de 82%.

Como indicado na seção 1.2.3, o polibutadieno é o responsável por conferir resistência à propagação da trinca. Portanto, pode-se dizer que quanto maior a resistência ao impacto, maior o teor da fase elastomérica. Devido à redução no valor das resistências ao impacto das amostras recicladas pode-se concluir que a degradação da fase borrachosa desses polímeros é muito alta.

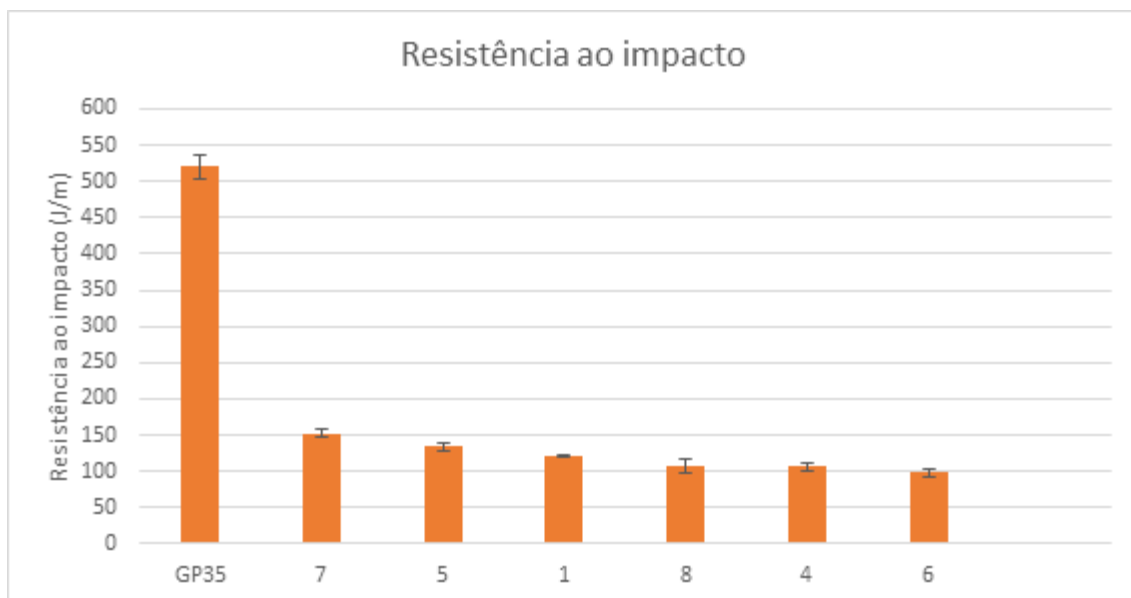


Figura 79 - Gráfico da resistência ao impacto

4.5 Ensaio de tração

O gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** revela as curvas das quatro amostras de ABS GP35. Nota-se que há uma grande dispersão quanto ao alongamento até a ruptura. Muitos fatores podem ter causado isso, como contaminação do material (durante o processamento o ABS pode ter sido misturado com algum outro polímero presente na rosca de injeção), algum erro humano durante o teste ou defeitos de confecção da peça injetada. A terceira hipótese parece ser a mais provável, uma vez que o valor da tensão de escoamento do ABS GP 35 (38,22 MPa) está muito próximo ao valor da literatura (38-40 MPa). Já a deformação no regime elástico está alta quando comparado ao valor da literatura (+75%). No entanto, para a análise desse trabalho, a deformação pouco importa, sendo mais importante o valor das tensões de escoamento e de ruptura. As curvas das amostras de ABS reciclado estão representadas nas Figuras de 81 a 84.

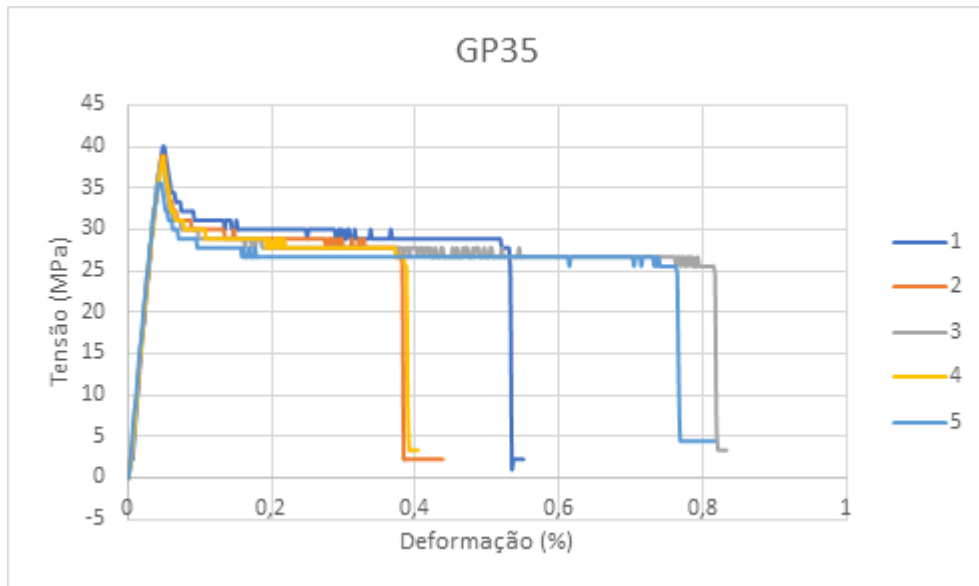


Figura 80 - Curva Tensão x Deformação do ABS GP35

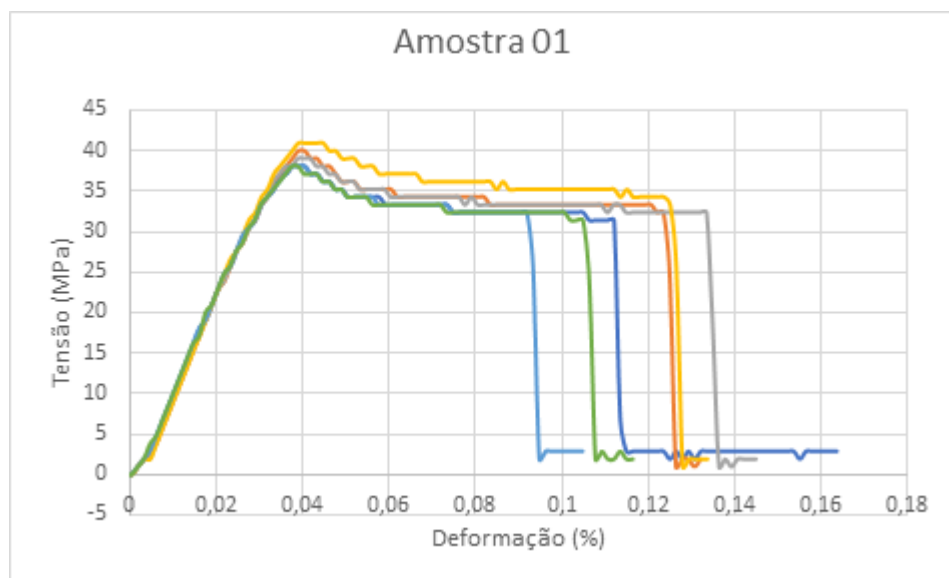


Figura 81 - Curva Tensão x Deformação da amostra 01

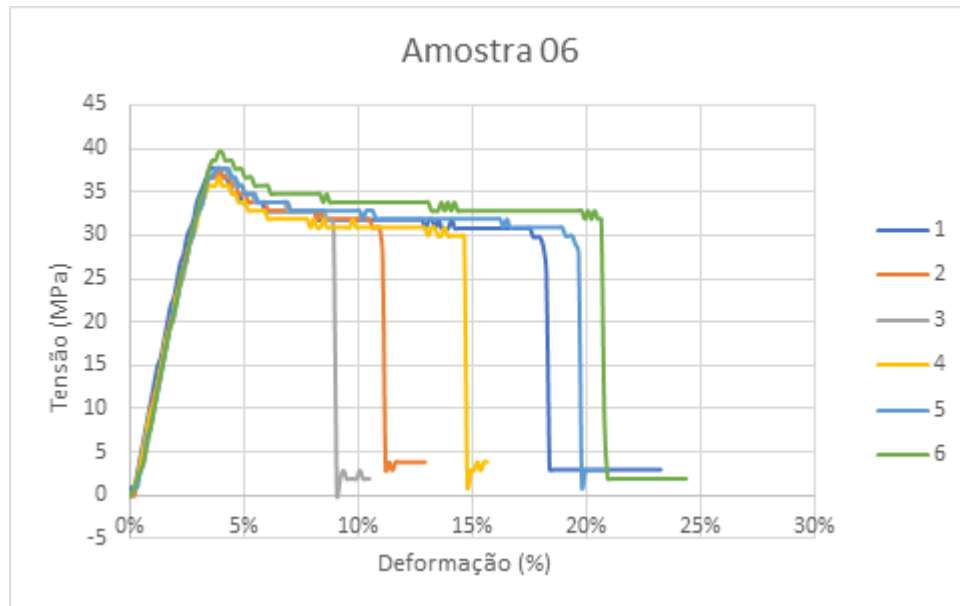


Figura 82 - Curva Tensão x Deformação da amostra 06

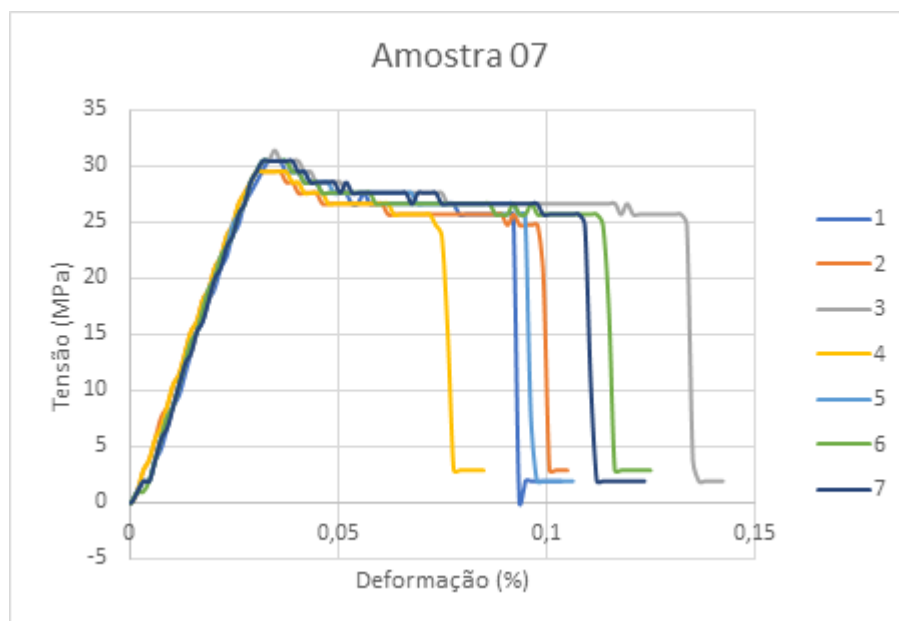


Figura 83 - Curva Tensão x Deformação da amostra 07

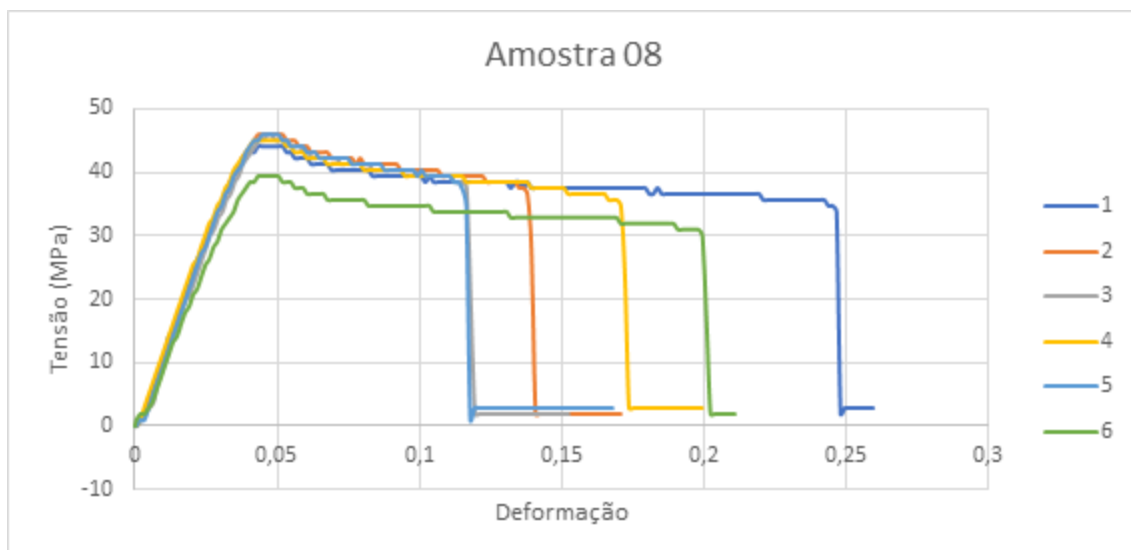


Figura 84 - Curva Tensão x Deformação da amostra 08

O gráfico da Figura 85 compara a tensão de escoamento entre os materiais. O ABS GP 35, a amostra 01 e a 06 possuem valor próximo a 38 MPa. A amostra 07 apresentou o menor valor (30 MPa), enquanto, a amostra 08 apresentou valor maior (44 MPa). O maior valor de tensão de escoamento apresentado pela amostra 08 pode ser explicado por um menor teor de borracha e, conseqüentemente maior teor de SAN, pois, sabe-se que o SAN tem maior tensão de escoamento quando comparado ao ABS. Além disso, a probabilidade de ter sido formado ligações cruzadas, provenientes da degradação do polibutadieno, também ajudam a aumentar a tensão de escoamento. Seguindo a mesma linha de raciocínio, a amostra 07 possui menor valor por possuir menor teor de SAN.

Por outro lado, a Figura 86 compara as tensões de ruptura. O ABS GP35 possui o valor de tensão de ruptura menor que os das amostras 1 e 6. No entanto, isso pode ser explicado pelo tamanho do pescoço do corpo de prova ser 30% menor que o pescoço dos corpos de prova. Sabe-se que, ao contrário da tensão de escoamento, que é intrínseca do material, a tensão de ruptura depende das dimensões do pescoço do corpo de prova, portanto, na amostra do ABS virgem há menos quantidade de moléculas estiradas existentes, gerando uma menor resistência à ruptura.

Apesar da amostra 08 possuir valor médio de tensão de ruptura maior que os das amostras 01, 06 e 07, a relação entre as tensões dessas 03 amostras referentes a amostra 08 são menores na tensão de ruptura do que na tensão de escoamento, como mostra a Tabela 8. Esses resultados complementam a ideia de que uma maior porcentagem de polibutadieno leva à diminuição da tensão de escoamento, enquanto que para a tensão de ruptura, ocorre um efeito contrário, aumentando seu valor.

A Figura 87 apresenta a imagem dos corpos de prova das amostras 01, 06, 07 e 08 após o teste de tração, enquanto a Figura 88 refere-se à amostra de ABS virgem. É nítida imagem do ABS GP35 o esbranquiçamento no pescoço decorrente do mecanismo de deformação formando as microfissuras (*crazing*), enquanto nas amostras de material reciclado quase não se vê esse esbranquiçamento. Sabe-se que a fase borrachosa é a responsável pelo aumento de deformação relacionado ao mecanismo de micro fissuras, portanto, pode-se dizer, mais uma vez, que o teor de polibutadieno nas amostras recicladas é muito menor que na amostra virgem.

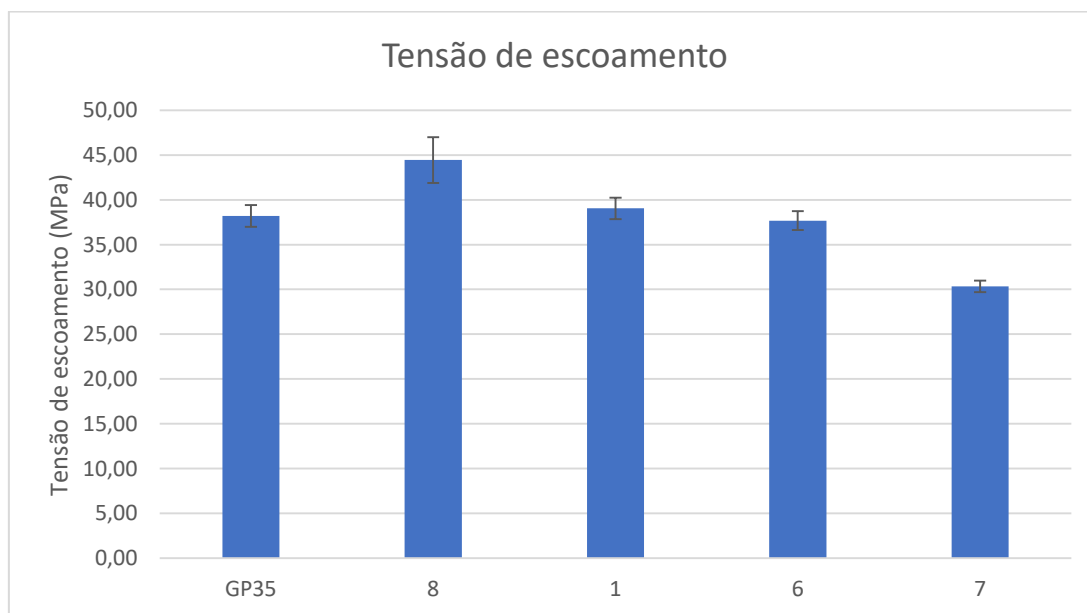


Figura 85 - Gráfico da comparação da tensão de escoamento entre os materiais

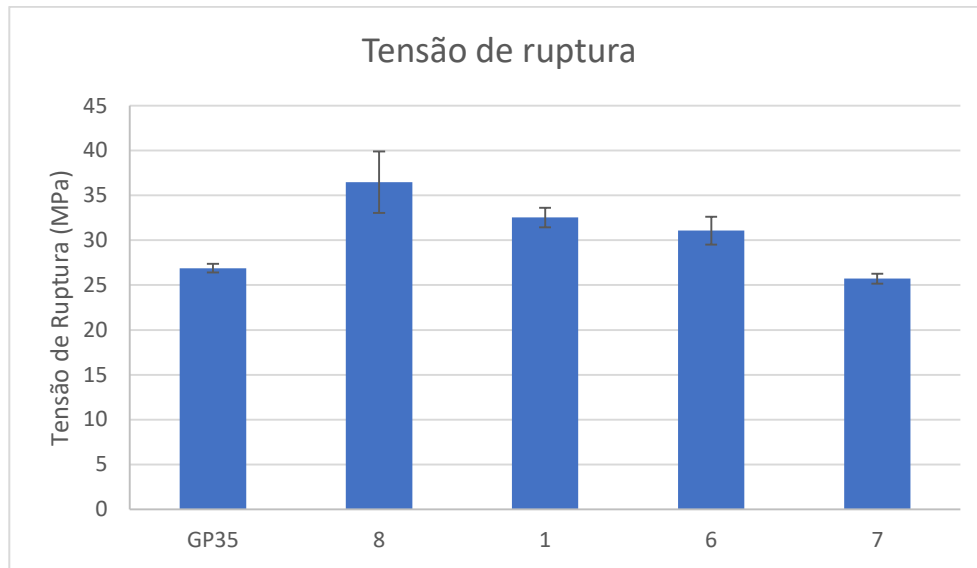


Figura 86 - Gráfico da tensão de ruptura das amostras

Tabela 8 - Tabela mostrando a queda na diferença da proporção entre as amostras e a amostra 08 para a tensão de ruptura a tensão de escoamento

Material	Tensão de escoamento (MPa)	Diferença em relação a amostra 08	Tensão de ruptura (MPa)	Diferença em relação a amostra 08
5	-	-	-	
4	-	-	-	
8	44,44	-	36,46	
GP35	38,22	-	26,89	
1	39,05	12,1%	32,53	10,8%
6	37,68	15,2%	31,08	14,8%
7	30,34	31,7%	25,71	29,5%



Figura 87 - Foto revelando a quase ausência do mecanismo de crazing nas amostras 01, 06, 07 e 08



Figura 88 Foto exaltando o crazing na amostra GP35

4.6 Correlação entre os resultados de impacto e de tração

Como já mencionado nas discussões anteriores, sabe-se que, a presença de polibutadieno aumenta a resistência ao impacto e a tensão de ruptura, enquanto que para a tensão de escoamento, o efeito é o contrário.

Voltando ao que foi discutido na seção 3.4, quando se analisa os resultados de resistência ao impacto (Tabela 9), as amostras podem ser classificadas de acordo com seu teor de polibutadieno:

GP35 > amostra 07 > amostra 01 > amostra 08 > amostra 06.

Em relação a tensão de escoamento seria esperado um resultado próximo ao inversamente proporcional ao do teor de polibutadieno no ABS pelo menos entre as amostras recicladas. No entanto, a amostra 06 não apresenta um maior valor de tensão de escoamento, provavelmente devido ao seu alto grau de degradação do polímero como um todo (SAN + polibutadieno). Já quando olhamos para a tensão de ruptura, propriedade na qual a fase elastomérica tem participação importante, os valores das amostras 01, 07 e 08 são muito próximos.

Tabela 9 - Comparação entre os resultados dos ensaios de impacto e de tração

Material	Resistência ao impacto (J/m)	Tensão de escoamento (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Desvio padrão (MPa)
8	108	44,44	2,57	36,46	3,43
GP35	520	38,22	1,22	26,89	0,5
1	120	39,05	1,2	32,53	1,08
6	98	37,68	1,06	31,08	1,55
7	152	30,34	0,66	25,71	0,55

4.7 Resultados dos testes Sportive

Abaixo segue tabela com os resultados dos testes feitos na Sportive. Desse modo, o único material aprovado para todas a fabricação de qualquer peça, além do GP35 seria o 8, enquanto os aprovados parcialmente seriam o 01 e o 05.

Tabela 10 - Resultados dos testes mecânicos realizados pela Sportive

Material	Teste de queda	Forçar X chão
GP35	suportou	suportou
1	suportou	trincou
4	suportou	quebrou
5	suportou	trincou
6	quebrou	quebrou
7	suportou	quebrou
8	suportou	suportou

4.8 Correlação entre os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos e os resultados obtidos pelos testes feitos pela empresa Sportive

Pode-se fazer um comparativo entre resistência ao impacto e o teste de quebra da Sportive e tensão de ruptura e o teste de forçar contra o chão. No teste de queda, o único material que quebrou foi o da amostra 06 que, justamente, possui o menor valor de resistência ao impacto. Já em relação ao

teste de pressão com o chão, a amostra 06 e 07 quebraram inteira ao ser pressionada, enquanto a amostra 01 e 05 trincaram. Os resultados feitos na Sportive condizem com os resultados de tensão de ruptura, ou seja, a única amostra que suportou a tensão de ruptura foi a nº 08 que possui valor diferente das amostras 01, 06 e 07.

Tabela 11 - Correlação entre os resultados mecânicos obtidos pelos testes e pela Sportive

Materia l	Resistência ao impacto (J/m)	Desvio padrão	Teste de queda	Tensão de escoamento (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Forçar contra o chão
5	134	6	suportou	-	-	-	-	trincou
4	107	6	suportou	-	-	-	-	quebrou
8	108	10	suportou	44,44	2,57	36,46	3,43	suportou
GP35	520	16	suportou	38,22	1,22	26,89	0,50	suportou
1	120	2	suportou	39,05	1,20	32,53	1,08	trincou
6	98	6	quebrou	37,68	1,06	31,08	1,55	quebrou
7	152	6	suportou	30,34	0,66	25,71	0,55	quebrou

Desse modo, pode-se concluir que para um material ser injetado sem qualquer restrição de peça, ele deve ter uma tensão de ruptura de aproximadamente 36 MPa e resistência ao impacto, pelo menos 107 MPa.

5. Conclusão

Foram feitos diversos testes com as amostras de material de ABS reciclado recebido pela empresa Sportive para a caracterização delas e verificação de compatibilidade com o que foi apresentado na literatura até os dias de hoje. Através das técnicas de análise térmica TGA e DTA pode-se verificar que a composição das amostras de ABS reciclado eram diferentes da amostra de ABS virgem. Primeiramente, porque os materiais reciclados apresentaram grande teor de cinzas após sua queima. Em segundo lugar, porque sua degradação ocorreu a uma temperatura entre 45°C e 26°C mais baixa que o ABS virgem. Além disso, diferentemente da curva da amostra virgem, não foi possível verificar o pico de degradação do polibutadieno, provavelmente devido ao baixo teor desse polímero. Já a Análise de Infravermelho por Transformada

de Fourier (FTIR) revelou diversos picos de bandas características de carbonila, que são resultados das reações de degradação do ABS.

Os ensaios mecânicos de impacto e tração revelaram, como citado na literatura, uma relação entre a quantidade de fase elastomérica e propriedades mecânicas. Em suma, pode-se dizer que quanto maior o teor de polibutadieno, maior a resistência ao impacto e que essa mesma fase é responsável por alavancar os resultados de tensão de ruptura. No entanto, quando há um menor teor de polibutadieno e a fase de SAN não está excessivamente degradada, há um aumento na tensão de escoamento. Por fim, a diferença de resistência ao impacto entre as amostras recicladas e a virgem variou entre 70% e 82%. Portanto, o resultado dos ensaios mecânicos vai de encontro com o observado nas análises por FTIR e TGA. Os materiais reciclados são diferentes do ABS virgem em termos da composição o que gera deterioração das propriedades térmica e mecânicas.

Por fim, ao se comparar os resultados dos experimentos realizados em laboratório com o realizado pela empresa Sportive, pode-se chegar a números que representam as necessidades mínimas que os materiais reciclados devem ter para poderem ser utilizado pela empresa sem qualquer restrição. São esses: tensão de ruptura com valor mínimo de aproximadamente 36 MPa e resistência ao impacto de, pelo menos, 107 MPa. Essa padronização será muito útil a empresa uma vez que estabelecerá requisitos baseados em dados experimentais, diminuindo, desse modo, a possibilidade de erro na aprovação do material e, consequentemente, os desperdícios de material e de horas com a máquina parada devido a problemas no material. Além de deixar de gastar com o custo atual de R\$ 847,64/teste, aumentará sua produtividade tanto devido ao bom material utilizado quanto ao fato de que os profissionais que hoje são responsáveis por fazer o teste poderão continuar em suas funções principais.

Desse modo, há algumas alternativas para a empresa:

- Repassar os requisitos mínimos de resistência mecânica aos fornecedores e exigir o laudo dos materiais recebidos

- Vantagem: não há custos.
 - Desvantagem: não se tem controle nem das condições de injeção, nem das condições de teste.
- Fazer aquisição dos equipamentos necessários para os testes indicados: tração e impacto e, desse modo, exigir apenas o corpo de prova.
 - Vantagem: controle dos testes.
 - Desvantagem: não se tem controle das condições de injeção.
 - Custo: Aproximadamente R\$ 200.000,00 (equipamentos usados) Payback: 30 meses (2 anos e 6 meses).
- Fazer a aquisição dos equipamentos necessários para os testes indicados: tração e impacto e fazer um molde que injete esses corpos de prova. Nesse caso, a injeção aconteceria em uma máquina de pequeno porte que hoje é sub usada.
 - Vantagem: controle da injeção e dos testes;
 - Custo: R\$ 230.000,00. Payback: 34 meses (2 anos e 10 meses)

6. Bibliografia

1. **Ebewele, Robert.** *Polymer Science and Technology*. New York : CRC Press, 1996.
2. [Online] <http://www.igtpan.com/propriedade-poli.asp>.
3. **Valera, Ticiane Sanches.** [Online] <http://www.pmt.usp.br/pmt5783/Aula%20de%20pol%C3%ADmeros%20-%20generalidade%20e%20estrutura.pdf>.
4. **Hui, Wang Shu.** [Online] https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/680770/mod_resource/content/5/COPOLIMZCAO.pdf.
5. **RETARDÂNCIA À CHAMA E ESTABILIDADE TÉRMICA: NO.** Valera, Ticiane Sanches, et al. 2013.
6. **Wiebeck, Hélio e Harada, Júlio.** *Plásticos de Engenharia*. s.l. : Artliber.
7. **Hui, Wang Shu.** [Online] https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/680840/mod_resource/content/1/REACAO%20EM%20POLIMERO_degrad.pdf.
8. **Mills, Nigel.** *Microstructure and Engineering Applications - Third Edition*. 2005.
9. **Adeniyi, J B.** *European Polymer Journal*. 1985.
10. **Bai, X, Isaac, D H e Smith, K.** *Encyclopedia of Polymers Applications*.
11. **Scaffaro, Roberto, Botta, Luigi e Di Benedetto, G.** Physycal Properties of virgyn-recycled ABS blends: Effect of Post-Consumer content and of reprocessing cycles. *European Polymer Journal*. 2012.
12. *Handbook of Plastics recycling*.
13. **Bai, Xiajuan, Isaac, DH e Smith, K.** Reprocessing Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Plastics; Structure-Property Relationships.

14. [Online] <http://www.analisestermicas.com.br/como-analisar-usando-analise-termica-diferencial-dta/>.
15. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. s.l. : CRC Press, 2016-2017.
16. PerkinElmer. Enhanced Separation of Components in ABS Polymer: Using AutoStepwise TGA. 940 Winter Street, Waltham, MA 02451 USA : s.n.
17. Klein, Fernando Roberto. *Estudo da degradação termomecânica e fotooxidativa de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) para fins de reciclagem primária*. Florianópolis : s.n., 2009.
18. Dos Santos, Vadilson Malaquias. ESTUDO DOS FILMES DE POLIACRILONITRILA MODIFICADOS PELA ADIÇÃO DE CLOROFILAS, CITOCROMO C, Fe(II) E Fe(III). Vitória : s.n., 2009.