

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

Proposta de Pesquisa de Doutorado

**OBTENÇÃO DE BLENDS TENACIFICADAS A PARTIR DA
RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE EPS E DE BORRACHA
DESVULCANIZADA DE PNEUS**

Candidato: Me. Antonio José de Andrade Junior

Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo Saron

Lorena

2022

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. JUSTIFICATIVAS	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1. Resíduos poliméricos	6
4.2. Pneus	6
4.3. Desvulcanização	8
4.4. Poliestireno (PS)	10
4.5. Polímeros tenacificados com borracha.....	11
4.6. Tenacificação de poliestireno (PS) com elastômeros	12
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
5.1. Materiais.....	17
5.2. Métodos	17
6. RECURSOS NECESSÁRIOS E ÓRGÃO FINANCIADOR	20
7. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES	21
BIBLIOGRAFIA	22

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos poliméricos são fruto de grande preocupação, principalmente devido aos impactos ambientais associados à sua disposição inadequada. Sua presença no meio ambiente e oceanos polui e impacta negativamente a qualidade de vida dos animais silvestres e das pessoas. Por consequência, o estudo e desenvolvimento de novas técnicas de reciclagem torna-se essencial para proporcionar uma destinação correta e produtiva para estes resíduos (CASAGRANDE, 2018).

O índice de reciclagem mecânica de polímeros pós-consumo no Brasil foi de 24% em 2019; este índice ainda é baixo, mesmo apresentando aumento em relação a 2018, que foi 22,1% (ABIPLAST, 2021). Neste contexto, os resíduos de espuma rígida de poliestireno expandido (EPS) e de pneus inservíveis são exemplos de resíduos pós-consumo produzidos em grande volume e que são comumente destinados a aterros sanitários ou em lixões a céu-aberto, com baixo reaproveitamento por reciclagem.

Este trabalho tem como objetivo estudar a reciclagem de resíduos de poliestireno expandido (EPS) e de elastômeros de pneus usados (EL), produzindo polímeros tenacificados com borracha. O EPS será degasado e fragmentado, no intuito de aumentar a densidade aparente do material e facilitar o seu reprocessamento, enquanto os elastômeros serão fragmentados por moagem criogênica e passarão pelo processo de desvulcanização, proporcionado a quebra de ligações cruzadas e permitindo melhor interação com a matriz de poliestireno.

Serão realizadas diversas análises para a caracterização das composições e compreensão dos fenômenos envolvidos, de acordo com o comportamento mecânico, térmico, reológico, químico e morfológico dos materiais. A eficiência da compatibilização entre as fases e as mudanças morfológicas ocorridas nos materiais serão avaliadas, as quais devem afetar o desempenho de propriedades, sobretudo mecânicas, e condições de processamento termomecânico dos materiais.

Espera-se que ocorra a tenacificação da matriz rígida de poliestireno pela ação da fase elastomérica dos resíduos de pneus usados, uma vez a

borracha em meio a polímeros rígidos permite a distribuição de tensões e melhorias de propriedades mecânicas como a resistência ao impacto. Em estudo prévio desenvolvido pelo autor, verificou-se a ocorrência de tal comportamento. Entretanto, há um enorme potencial para o desenvolvimento e aprimoramento deste tipo de material que pode ainda ser explorado, bem como a necessidade de uma compreensão mais clara e aprofundada dos fenômenos envolvidos no processo de tenacificação. A abordagem proposta no presente projeto é inédita e sua realização deverá contribuir com os esforços que estão sendo feitos para a aquisição de novos conhecimentos sobre a reciclagem de resíduos poliméricos que ainda permanece como um desafio tecnológico e financeiro.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste projeto é estudar a reciclagem mecânica do EPS e de resíduos de borracha de pneus para produzir blendas de poliestireno tenacificado. Pretende-se compreender os mecanismos e fenômenos responsáveis pela compatibilização do material, assim como avaliar condições e variáveis que possam levar a otimização deste método, com o propósito de gerar materiais com melhor desempenho de propriedades, sobretudo mecânicas, de modo a gerar uma nova alternativa e maior possibilidade para a reciclagem mecânica destes resíduos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a moagem criogênica e a desvulcanização por micro-ondas da borracha (HIRAYAMA, 2009);
- Realizar a densificação e fragmentação do EPS pelo método utilizado no estudo anterior (ANDRADE JUNIOR, 2021);
- Testar e proceder diferentes técnicas de tratamento da borracha por meio de intumescimento como monômero de estireno e polimerização *in situ*;
- Produzir corpos de provas de diferentes teores de borracha e com variações nas condições de processamento do material;
- Realizar caracterizações das blendas, analisando a influência do método e da composição nas propriedades finais do material;
- Caracterizar o comportamento mecânico pelo ensaio de tração e de impacto;
- Caracterizar quimicamente o material por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Caracterizar as propriedades de decomposição térmica por meio da análise termogravimétrica (TGA);

- Caracterizar as propriedades mecânicas em diferentes temperaturas pela análise termo-dinâmica mecânica (DMTA);
- Caracterizar as propriedades reológicas pelo ensaio do índice de fluidez (MFI);
- Caracterizar a morfologia do material por meio de microscópica eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar correlações e tendências de comportamento entre as propriedades apresentadas pelos diferentes materiais.

3. JUSTIFICATIVAS

Este estudo tem como justificativa o desenvolvimento de uma alternativa de reciclagem para o poliestireno expandido (EPS) e pneus inservíveis, com o intuito de produzir, com vistas à viabilidade econômica, um novo material reciclado com propriedades mecânicas que possam atender necessidades de aplicação. A premissa do estudo se baseia na produção de polímeros tenacificados, na tentativa de obter propriedades aproximadas às do poliestireno de alto impacto (HIPS), que também apresenta poliestireno e elastômeros em sua composição.

Tendo em vista todos os prejuízos ambientais proporcionados pelos resíduos poliméricos, é de grande importância que existam estudos que promovam alternativas promissoras de reciclagem, permitindo que estes resíduos tenham uma nova vida útil, que possam ser comercializados de forma lucrativa e tenham bom desempenho em suas aplicações.

Neste contexto, foram realizados pelo autor estudos anteriores na forma de dissertação de mestrado, com o propósito de desenvolver alternativas para a reciclagem destes resíduos. Foram produzidas blendas de EPS com resíduos de pneus (PS/EL), testando-se a compatibilização por meio da adição de SBS como agente compatibilizante e por meio do tratamento da borracha com monômero estireno. Em ambos os casos, foi possível perceber sinais de maior compatibilização entre os polímeros na blenda, resultando na tenacificação.

No método de compatibilização com uso de monômero estireno, verificou-se a ocorrência de reação de graftização de macrorradicais de PS em meio ao polibutadieno da borracha de pneu, mesmo com pouco controle das condições de reações. Acredita-se que um controle mais efetivo do processo e o uso de borracha desvulcanizada neste processo possa levar a uma eficiência maior na compatibilização. Uma compreensão mais aprofundada sobre o sistema e os respectivos mecanismos envolvidos são também condições essenciais para o desenvolvimento do material.

A desvulcanização de elastômero de pneus é uma técnica que já têm sido explorada no grupo de pesquisa. Hirayama (2009) desenvolveu um estudo de desvulcanização por micro-ondas por processo contínuo e em bateladas, com SBR em diferentes quantidades de negro de fumo e condições de processamento. Foi observado que a desvulcanização foi mais efetiva com o processo em batelada e em SBR com maiores quantidades de negro de fumo, que é um composto presente em pneus.

Em relação a adição de polímeros tenacificados, usando resíduos de borracha como modificadores de impacto, sabe-se que a adição de resíduos de borracha de pneus desvulcanizados apresentam melhores propriedades mecânicas do que os resíduos simplesmente triturados, este fato é explicado pela maior adesão interfacial entre a matriz rígida e a fase tenaz desvulcanizada (AOUDIA *et al.*, 2017). Além disto, sabe-se que em estudos de blendas de PS com borracha, quanto menor a dimensão da partícula, mais eficiente é a tenacificação do material (LUNA *et al.*, 2014).

Logo, seguindo estas evidências, a borracha desvulcanizada pode provocar uma maior tenacificação no material do que ocorreu no estudo anterior. Além disso, um estudo mais aprofundado do fenômeno da tenacificação e a utilização de parâmetros mais favoráveis para a reação pode permitir que o material apresente uma maior aplicabilidade, assim como o HIPS, que apresenta resistência ao impacto e alongamento na ruptura significativamente superior ao poliestireno comercial (PS).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Resíduos poliméricos

Os resíduos poliméricos representam atualmente uma fração significativa dos resíduos sólidos, também apresentando riscos ambientais quando não tratados adequadamente, contaminando a natureza e interagindo com organismos vivos. Estes resíduos apresentam em sua maioria características como resistência química, dificultando sua degradação em condições ambientais típicas, desta forma persistindo no ambiente por períodos prologados de forma irregular (SU, *et al.*, 2019; WANG, H.; ZHANG; WANG, C., 2019; DE WIT *et al.*, 2019).

A contaminação de resíduos poliméricos nos oceanos também apresenta impactos ecológicos, sociais e econômicos globais. Além de sua exposição, a presença destes resíduos promove a liberação de aditivos contaminantes, e a formação de microplásticos (CAPOLUPO, *et al.*, 2020).

Outro problema dos resíduos poliméricos é o índice baixo de reciclagem, em torno de 24% de reciclagem mecânica no Brasil (ABIPLAST, 2021). Além disto, cerca de 35% a 40% do que é produzido é descartável, ou seja, de apenas um único uso seguido de descarte imediato. Esta pratica é responsável pela geração de um grande volume de resíduos termoplásticos, que apresentam lenta degradação e que permanecerão na natureza, nas águas ou em aterros, produzindo impactos associados à sua presença (VASCONCELOS, 2019). Dentre os resíduos poliméricos produzidos, estão o EPS e os pneus inservíveis, que são produzidos em larga escala e apresentam baixo interesse para o seu reaproveitamento.

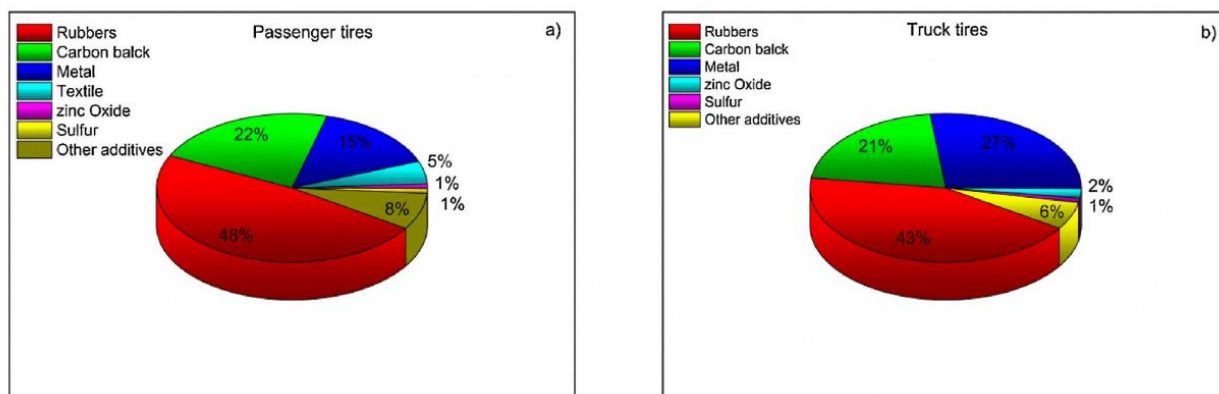
4.2. Pneus

Os pneus são comercializados em larga escala, sendo responsáveis pelos transportes de pessoas e produtos, já que são essenciais para o funcionamento dos veículos automotivos. Entretanto, estes apresentam

desgaste, e ao final de sua vida útil tornam-se inservíveis, demandando a necessidade de dar uma destinação adequada para que não ocorra a sua exposição em locais irregulares, produzindo prejuízo ambiental na natureza e animais silvestres (ANIP, 2021).

Uma alternativa para reduzir este volume de resíduos é a reciclagem, porém existem fatores que dificultam este processo, como a complexidades de composição que os pneus apresentam, que pode variar de acordo com a empresa que produz e com o modelo de veículo utilizado (Figura 1). Em sua composição, além dos elastômeros, os pneus apresentam negro de fumo, sílica, carbonato de cálcio, estabilizantes (antioxidantes, ceras), enxofre, aceleradores, ativadores, pigmentos, óleos, resinas e metais (CAPOLUPO *et al.*, 2020; CANEPARI *et al.*, 2018).

Figura 1 – Composição aproximada dos pneus: a) de carros de passageiros e b) de caminhões.



Fonte: Adaptado de ASARO *et al.*, 2018.

Os pneus apresentam reforço metálico de aço nas correias de sustentação. Além disso, são produtos que passaram por vulcanização, ou seja, apresentam ligações cruzadas entre suas cadeias (ASARO *et al.*, 2018). A vulcanização consiste na utilização de enxofre e catalizadores no intuito de produzir ligações cruzadas entre cadeias poliméricas, como no látex para produção de borracha natural ou na produção de borrachas sintéticas, como polibutadieno (PB) e SBR, que estão presentes na composição dos pneus.

Desta forma, ocorre o aumento da elasticidade e redução da plasticidade do material, reduzindo a quantidade de deformação permanente (CORAN, 2013).

Estas ligações cruzadas impossibilitam métodos comuns de reprocessamento termomecânico, como a plastificação em altas temperaturas e a remoldagem, demandando outras alternativas, como a recapagem, reciclagem energética, aplicação de partículas de borracha em outros materiais ou a desvulcanização (ASARO *et al.*, 2018).

4.3. Desvulcanização

Os estudos de desvulcanização tem promovido resultados promissores, contribuindo para a economia circular. A desvulcanização consiste em uma alternativa para reativar o polímero, revertendo o processo de vulcanização e permitindo seu reprocessamento em novos produtos de borracha. As ligações cruzadas da borracha são quebradas, permitindo sua revulcanização e permitindo sua aplicação em outros produtos de outros formatos. Desta forma, ocorre a transformação dos pneus inservíveis em produtos de maior valor agregado, possibilitando a substituição parcial de borrachas naturais e sintéticas, produzindo benefícios econômicos e ambientais (HIRAYAMA; SARON, 2012; MARKL; LACKNER, 2020)

A desvulcanização tem como intuito promover a quebra de ligações cruzadas de enxofre S-S e C-S entre as cadeias poliméricas, porém preservando o máximo possível as ligações C-C presentes na cadeia principal. Desta forma, quanto maior a seletividade da quebra de ligações, mais eficiente é o método de desvulcanização (MARKL; LACKNER, 2020; GURSEL; AKCA; SEN, 2018).

Diversas pesquisas estão sendo realizadas no intuito de obter novas abordagens de desvulcanização de resíduos de borracha, no intuito de aumentar a eficiência de desvulcanização, simplificar os processos, diminuir o investimento e os custos de processamento, permitindo a melhora de propriedades e a comercialização competitiva com os produtos não-reciclado (GURSEL; AKCA; SEN, 2018). Atualmente entre as técnicas em estudo, estão

a desvulcanização termomecânica, ultrassônica, química, com CO₂ supercrítico, por micro-ondas e métodos biológicos (ASARO *et al.*, 2018).

A desvulcanização por micro-ondas utiliza irradiações para aumentar o movimento molecular e elevar a temperatura da borracha, desta forma induzindo a quebra de ligações cruzadas. Para a realização desta técnica a borracha deve ser polar, para transmitir as micro-ondas e aumentar a temperatura sistema, entretanto é imprescindível que exista controle de intensidade de radiação e do tempo de radiação, no intuito de melhorar a seletividade de quebra de ligações, permitindo a quebra de ligações de enxofre com o mínimo de degradação das cadeias poliméricas principais. (GARCIA *et al.*, 2015). Na técnica de irradiação por micro-ondas a maior parte das ligações desfeitas são de polissulfetos, enquanto existe a tendência maior na permanência de monossulfetos remanescentes (HIRAYAMA; SARON, 2012; GARCIA *et al.*, 2015).

De Sousa *et al.* (2017) realizou um estudo avaliando as modificações químicas e o comportamento de degradação termo-oxidativa em função do tempo exposto do GTR ao micro-ondas. A temperatura final da amostra é um dos principais fatores a se controlar, já que diferentes tipos de ligação de enxofre podem ser quebrados de acordo com a temperatura. A energia necessária para a quebra das ligações C-S, S-S e S_x são 285, 268 e 251 kJ/mol respectivamente, enquanto são necessários 346 kJ/mol para a quebra de C-C; o maior tempo de exposição resulta em maior grau de desvulcanização. Além disto, na composição dos pneus a borracha natural (NR) é a mais propensa a sofrer degradação devido a sua estrutura química e devido à presença de negro de fumo, que tem a capacidade de absorver a radiação micro-ondas e converter a energia em calor.

A partir da desvulcanização é possível reaproveitar o material em alternativas como por revulcanização, transformando em outros produtos, por adição em polímeros virgens para reaproveitamento sem perda significativa de propriedades ou por utilização como aditivos na confecção de blendas e compósitos (AOUDIA *et al.*, 2017; MARKL; LACKNER, 2020; PAULO; HIRAYAMA; SARON, 2012)

4.4. Poliestireno (PS)

O poliestireno é um produto commodity muito utilizado comercialmente na confecção de produtos, apresenta baixo custo, baixa absorção de água, estabilidade química, transparência, biocompatibilidade e estabilidade dimensional. Entre suas principais aplicações estão produtos descartáveis como talheres, copos e pratos, acessórios de escritórios, produtos hospitalares e utensílios domésticos. Suas principais formas comerciais são o poliestireno de propósitos gerais (GPPS), o poliestireno de alto impacto (HIPS) e o poliestireno expandido (EPS) (SASTRI, 2014; CANEVAROLO JR, 2002).

O EPS é mais conhecido pelo nome comercial Isopor®, registrado pela empresa Knauf. Apresenta diversas aplicações, como construção civil, isolamento acústico, embalagens térmicas, embalagens de preservação de alimentos, caixa de ovos e protetores para transporte de produtos sensíveis, principalmente eletrodomésticos (ROCHA; CARVALHO; SOUZA, 1997; COSTA, 2006).

O poliestireno é sintetizado por polimerização via radicais livres, em que o monômero é ativado por um iniciador radicalar, normalmente peróxido de benzoila. A produção de EPS é realizada por polimerização em suspensão, onde o monômero permanece e reage em meio a iniciador e agentes de expansão, formando esferas de poliestireno, porém com agentes expansores em sua matriz. Este agente trata-se de um hidrocarboneto com a capacidade de vaporizar e expandir no interior das esferas quando sofre aquecimento, aumentando o volume do material e reduzindo significativamente sua densidade. São aplicados dois aquecimentos, o primeiro trata-se de uma pré-expansão e o segundo ocorre durante a moldagem para o ganho de volume com o preenchimento completo do molde. (YUAN; KALFAS; RAY, 1991; COSTA, 2006; FEN-CHONG *et al.*, 1999). O agente expensor utilizado é normalmente o pentano ou o butano, e o aquecimento ocorre acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do poliestireno, de forma que este adquira maior mobilidade, enquanto ocorre a ebulição do agente expensor, resultando

na expansão do material e na difusão do vapor que é substituído por ar no interior do EPS (FEN-CHONG *et al.*, 1999).

Os resíduos de EPS apresentam dificuldade em sua reciclagem e estas estão associadas à sua baixa densidade, que dificulta processos como a moagem e a extrusão. Mais de 95% do EPS é composto de ar e isto eleva o custo do processo de reciclagem, devido ao custo do transporte e de processamento, já que ao final de seu reprocessamento e densificação o volume do rendimento do material é baixo. Estes fatores diminuem o interesse comercial de reciclar estes materiais (ANDRADE JUNIOR, 2021; SCHYNS; SHAVER, 2021; MAHARANA; NEGI.; MOHANTY, 2007).

Outro fator que reduz o interesse pela reciclagem do EPS são as propriedades finais do poliestireno reciclado após a sua plastificação e reprocessamento, pois quando está em sua forma densa, apresenta características que limitam sua aplicação, por se tratar de material rígido e quebradiço, com baixa resistência ao impacto e baixa deformação antes da ruptura (COUTINHO *et al.*, 2007). Além disso, o reprocessamento termomecânico do poliestireno pode levar à degradação por cisão de cadeias, reduzindo a massa molar e afetando as propriedades do material (SCHYNS; SHAVER, 2021). Uma alternativa para esta limitação é a utilização de aditivos ou cargas que promovam sua tenacificação.

4.5. Polímeros tenacificados com borracha

Para polímeros rígidos, a adição de fases tenazes e flexíveis pode proporcionar melhora na aplicabilidade do polímero, pois estes se tornam capazes de resistir a solicitações mecânicas que resultariam em sua fratura. O aumento da resistência ao impacto e de flexão é resultado da fase flexível da carga, que concentram as tensões e cavitações, reduzindo a fissuração e o cisalhamento da matriz rígida ao seu redor (WANG *et al.*, 2019).

Entre as cargas que podem ser utilizadas como aditivos, pode-se citar resíduos como a borracha, que apresenta resultados promissores para esta aplicação. A incorporação de borracha proveniente de resíduos de pneus

melhora significativamente o desempenho de termoplásticos rígidos e termofixos. Desta forma, já existem estudos baseados na sua incorporação em diversas matrizes, como poliuretanos, epóxi, poliuréia, poliéster, entre outros, no intuito de modificar as propriedades mecânicas (HEJNA *et al.*, 2020; RAMARAD *et al.*, 2015).

Ainda no estudo de tenacificação, sabe-se que a utilização de partículas de borracha desvulcanizadas podem apresentar um desempenho mecânico superior, assim como verificado no trabalho de Aoudia *et al.* (2017), que realizaram um estudo comparando as partículas de resíduos de borracha de pneus GTR, com as mesmas após a desvulcanização por micro-ondas (DGTR), seguido de sua adição como modificador de impacto em resina epóxi. Concluiu-se que os compósitos epóxi/DGTR apresentaram melhor desempenho mecânico que epóxi/GTR, mesmo havendo sinais de degradação da borracha desvulcanizada. Esta melhora de propriedades foi atribuída à melhor adesão interfacial observada por MEV entre as fases de epóxi/DGTR do que em epóxi/GTR.

Para resultar em uma maior eficiência da tenacificação, é necessário que exista a compatibilização entre as fases da mistura. Em muitos casos é necessário a utilização de técnicas que resultem em uma maior interação entre as fases, permitindo uma maior miscibilidade e adesão interfacial, facilitando a transmissão de tensões. Entre estas técnicas existe a utilização de cargas reativas, a aplicação de agentes compatibilizantes e a enxertia de cadeias na superfície da carga (WANG *et al.*, 2019; HEJNA *et al.*, 2020).

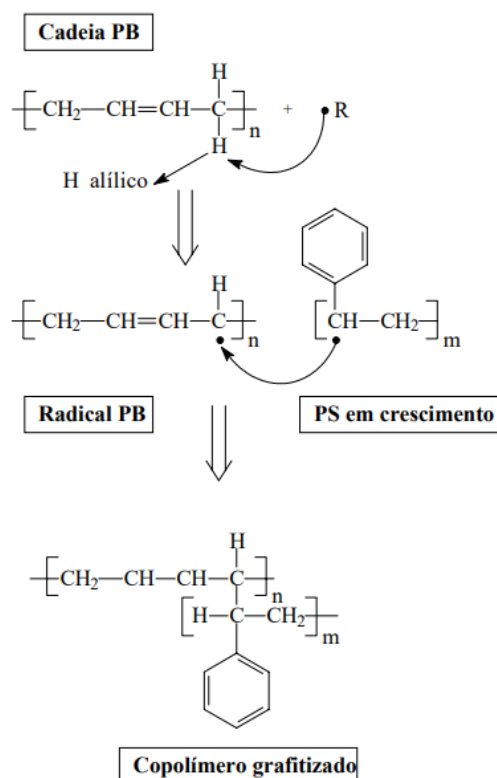
4.6. Tenacificação de poliestireno (PS) com elastômeros

O poliestireno pode ser tenacificado a partir da mistura com polímeros mais flexíveis, no entanto é necessário técnicas de compatibilização no intuito de aumentar a miscibilidade da mistura, permitindo que estas fases estejam homogeneamente dispersas, sem tendência de aglomerar e com uma boa adesão interfacial com a matriz rígida (ROCHA; CARVALHO; SOUZA, 1997).

A polimerização por enxertia de cadeia pode promover melhores resultados que a mistura termomecânica de polímeros, assim como o estudo de Rocha, Carvalho e Souza (1997), que fizeram um estudo comparativo realizando a polimerização por enxerto do poliestireno utilizando como modificadores o etileno-acetato de vinila (EVA), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polibutadieno (PB). Foi concluído pelo autor que os polímeros enxertados apresentaram melhor desempenho mecânico que as blendas produzidas por misturas físicas de composição semelhantes, sendo as partículas de PB a melhor para as propriedades de impacto.

Um exemplo de produto comercial que aplica a técnica de enxertia de cadeia para compatibilização é o poliestireno de alto impacto (HIPS). Na produção de HIPS, é realizada a polimerização de estireno em borrachas butadiênicas *in situ*, com isso ocorre a abstração dos hidrogênios alílicos do meio, seguida pela reação por adição dos macrorradicais em crescimento de poliestireno no polibutadieno, conforme pode ser observado na Figura 2 (GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001).

Figura 02 - Mecanismo de formação de copolímero graftizado durante a formação do HIPS.



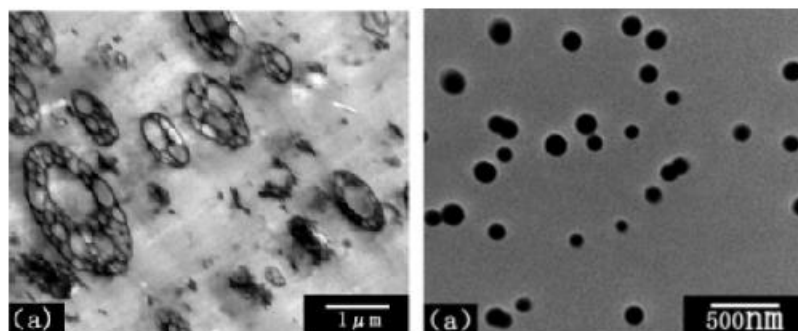
Fonte: Adaptado de GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001.

O poliestireno de alto impacto (HIPS), apresenta normalmente entre 6% a 12% de polibutadieno como modificador de impacto. Apresenta estabilidade dimensional, resistência ao impacto e a flexão, além disto apresenta fácil processabilidade, podendo ser plastificado e moldado por métodos termomecânicos. Suas propriedades permitem sua aplicação em componentes eletrônicos, eletrodomésticos, brinquedos, assessorios de escritório, recipientes, copos, tigelas, entre outras aplicações (SASTRI, 2014).

Em relação a morfologia, o HIPS apresenta o PB como fase dispersa e poliestireno como fase contínua, no caso do HIPS é possível obter algumas configurações morfológicas diferentes. De acordo com o método de produção do material, as condições de processamento e o tipo de borracha utilizados, as principais são as morfologias tipo *salami*, *core*, *shell* ou sem apresentar oclusões (Figura 3). É possível a utilização de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS) para medir o diâmetro de partículas, sua distribuição e a fração volumétrica aparente, sendo que o MET apresenta algumas vantagens como a

não necessidade de solvente e permitir análises de subinclusões nas partículas de borracha, porém para utilizar o MET é necessário realizar ataque químico das insaturações da borracha para obter contraste (ROVERE *et al.*, 2008).

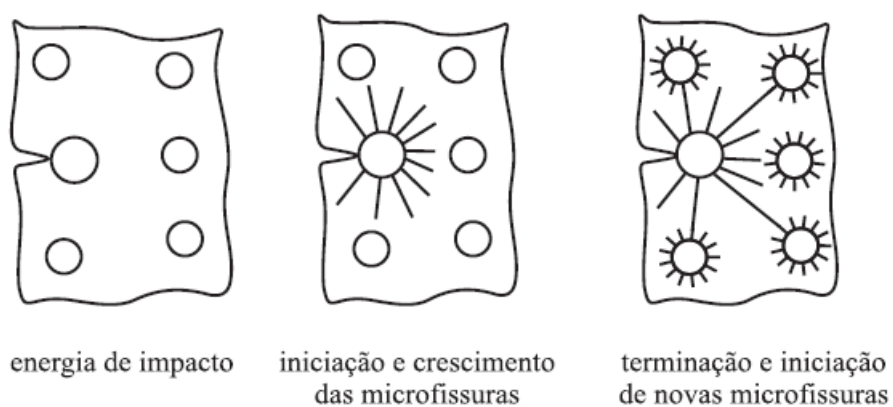
Figura 3 – Exemplo de morfologia de polímero tenacificado: a) *Salami* e b) *core*.



Fonte: Adaptado de DENG *et al.*, 2013.

O copolímero formado pela reação de enxerto de cadeia interage com ambas as fases, pela ligação química covalente entre PS e PB e pela interação física dos blocos nas fases que são compatíveis, atuando na interface. Este fator inibe a separação de fases, consequentemente a formação de microfissuras e fratura do material. Nestes estudos para obter a tenacificação de polímeros rígidos existem mecanismos de fratura principais, que resultam desta mudança de propriedades, sendo estes o microfissuramento (crazing) e a cavitação. As partículas de borracha absorvem a energia de impacto, sendo iniciadores de microfissuras e sendo terminadores de microfissuras, evitando a rápida transformação de microfissuras em fratura. Ao sofrer impacto, parte desta energia é dissipada na forma de calor, pela vibração térmica dos átomos e movimentos de relaxação das cadeias, enquanto outra parte forma microfissuras que propagam até outra partícula de borracha novamente se dissipando e redistribuindo a energia, assim como pode ser observado na Figura 4 (DENG *et al.*, 2013; GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001).

Figura 04 – Mecanismo de absorção de impacto por microfissuramento (crazing).



Fonte: Adaptado de GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001.

Veilleux e Rodrigue (2015) estudaram as propriedades de SBR reciclado com PS virgem, variando o teor de SBR entre 0% e 94%. Os compostos foram preparados por extrusão, seguido de moldagem por injeção. O método de compatibilização foi um pré-tratamento com o solvente tolueno, promovendo a inserção de cadeias de PS nas partículas de SBR, melhorando a interação interfacial. O método se mostrou eficiente, pois apesar da redução do módulo de Young, ocorreu o aumento do comportamento elástico do material, aumentando a capacidade de alongamento e a resistência ao impacto.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Materiais

Os resíduos de borracha de pneus a serem utilizados no presente estudo serão raspas de borracha de diversos modelos de pneus, obtidas gentilmente por doação da empresa Vipal AS de Lorena, que realiza o processo de recapagem e faz a raspagem para preparação da aplicação da banda de rodagem. O material encontra-se disponível para uso imediato. Foram obtidos resíduos de poliestireno expandido (EPS) que seriam descartados e que foram coletados a partir de diversas fontes do comércio local de Lorena, apresentando diversos tamanhos e formatos. As aplicações deste EPS foram variadas, sendo predominante a utilização como protetor de embalagens de eletrodomésticos. O material encontra-se disponível para uso imediato. Serão utilizados reagentes, como o monômero estireno da marca Sigma-Aldrich, para síntese e para o tratamento superficial da borracha, a alumina (Al_2O_3) para remoção dos agentes inibidores de polimerização presentes na solução de estireno e também será utilizado o reagente peróxido de benzoila (PBO), que se trata de um agente iniciador radicalar de polimerização do estireno. Tais reagentes deverão ser adquiridos ou encontram-se disponíveis para uso imediato.

5.2. Métodos

Para o processamento da borracha de pneus será realizada a moagem criogênica a partir da imersão em nitrogênio líquido, seguida da moagem em um moinho de rolos, permitindo a obtenção de granulometrias reduzidas. Após esta etapa, os particulados serão submetidos a desvulcanização. Para a desvulcanização dos resíduos de borracha de pneus será utilizada a técnica de micro-ondas; este método será realizado baseado no estudo feito anteriormente no DEMAR-EEL/USP por Hirayama (2009).

A eficiência de desvulcanização será testada aplicando o teste de extração soxhlet, em que as amostras serão extraídas após exposição ao solvente tolueno por 24 horas, seguida da secagem em estufa e cálculo de fração gel para determinação de densidade de ligações cruzadas.

Será utilizado o método de densificação e fragmentação de EPS utilizado no estudo anterior por Andrade Junior (2021), que demonstrou eficiência de densificação, reduzindo em mais de 90% o volume original do EPS. Este método consiste em um tratamento térmico de pedaços de EPS com dimensões de até 40 cm, sendo submetidos a 150°C por 20 minutos, desta forma além de promover a degasagem e densificação, tornam a moagem e o processamento termomecânico mais eficientes. Em seguida, após a densificação será realizado a fragmentação do poliestireno reciclado em um aglutinador KIE AK 45. Todos os equipamentos citados no texto estão instalados no laboratório de processamento e reciclagem de polímeros do DEMAR-EEL/USP.

Na sequência será feito um tratamento superficial na borracha, em que será realizada a síntese por polimerização radicalar de poliestireno em meio a borracha, no intuito de promover reações de enxerto entre PS e o SBR, desta forma permitindo a compatibilização das misturas (GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001). Este processo será conduzido utilizando o monômero estireno, que reagirá com o iniciador radicalar peróxido de benzoila; a reação em cadeia produz macrorradicais que reagem na superfície da borracha. Este processo ocorrerá em aquecimento e sob agitação.

Serão confeccionadas blendas de PS reciclado (PSR) com diferentes teores de elastômeros desvulcanizados (ELD), variando de 0% a 50% de ELD, no intuito de avaliar o comportamento. Além disto, serão testadas variáveis no tratamento da borracha, como tempo de reação, temperatura de reação, teor de monômero, teor de iniciador e tamanho de partículas, identificando sua influência no comportamento da blenda.

Para a caracterização destas blendas serão realizados ensaios de tração e impacto, no intuito de avaliar o comportamento mecânico do material e a influência que o processamento e o teor de elastômero vão apresentar no comportamento das amostras. Além disto, serão avaliadas as características

químicas do material pela análise de espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), o comportamento térmico pelas análises termogravimétrica (TGA) e pela análise termo-dinâmico mecânica (DMTA), o comportamento reológico no estado fundido pelo índice de fluidez (MFI) e a análise morfológica pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os ensaios serão fundamentais para avaliar a eficiência do método de compatibilização, quais os parâmetros que intensificam este evento e quais mudanças de comportamento e propriedades podem ser observadas. Será feita a avaliação das blendas comparando efeito da presença da borracha desvulcanizada e da borracha triturada por moagem criogênica. Os equipamentos necessários para a realização destas análises compõem a infraestrutura do DEMAR-EEL/USP.

Além dessas análises, existe a possibilidade de realizar outras caracterizações no andamento da pesquisa, de acordo com os resultados que serão obtidos.

6. RECURSOS NECESSÁRIOS E ÓRGÃO FINANCIADOR

O desenvolvimento da pesquisa conta com o aporte financeiro de um projeto de pesquisa recentemente aprovado pela FAPESP (Proc. 2020/14318-6). Toda a infraestrutura necessária de laboratório e equipamentos para a realização do trabalho se encontra disponível no DEMAR. Análises complementares de caracterização também poderão ser feitas por meio de parcerias com outras Instituições ou na forma de prestação de serviços.

BIBLIOGRAFIA

AOUDIA, Karima *et al.* Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. **Waste management**, v. 60, p. 471-481, 2017.

ASARO, Lucia *et al.* Recycling of rubber wastes by devulcanization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 133, p. 250-262, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (Brasil). **Índice de plástico reciclado pós-consumo cresceu em 2019, segundo estudo encomendado pelo PICPLAST.** Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/noticias/indice-de-plastico-recicladopos-consumo-cresceu-em-2019-segundo-estudo-encomendado-pelo-picplast/>. Acesso em: 20 março 2022.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICO. Dados gerais 2020. ANIP, 2021. Disponível em: <http://www.anip.org.br/anip-em-numeros/dados-gerais> . Acesso em: 11 out. 2022.

CANEPARI, Silvia *et al.* Release of particles, organic compounds, and metals from crumb rubber used in synthetic turf under chemical and physical stress. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 2, p. 1448-1459, 2018.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artiber, 2002. p. 110-115

CAPOLUPO, Marco *et al.* Chemical composition and ecotoxicity of plastic and car tire rubber leachates to aquatic organisms. **Water Research**, v. 169, p. 115270, 2020.

CASAGRANDE, N. M. **Inclusão dos impactos dos resíduos plásticos no ambiente marinho em avaliação do ciclo de vida**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

CORAN, A. Y. Vulcanization. *In*: MARK, James E.; ERMAN, Burak; ROLAND, Mike. **The science and technology of rubber**. Academic press, 2013. p. 337-381. ISBN 978-0-12-394584-6.

COSTA, Letícia Alves da. **Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego conjunto de água e pentano como agentes de expansão**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

COUTINHO, Fernanda *et al.* Estudo comparativo de diferentes tipos de polibutadieno na tenacificação de poliestireno. **Polímeros**, v. 17, n. 4, p. 318-324, 2007.

DE SOUSA, Fabiula D. B. *et al.* Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. **Polymer Degradation and Stability**, v. 138, p. 169-181, 2017.

DE WIT, Wijnand *et al.* **Solucionar a Poluição plástica: Transparência e Responsabilização**. Suíça: Dalberg Advisors, World Wildlife Fund, Gland, 2019.

DENG, Yunjiao *et al.* Co-toughened Polystyrene by Submicrometer-Sized Core–Shell Rubber Particles and Micrometer-Sized Salami Rubber Particles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 14, p. 5079-5084, 2013.

FEN-CHONG, Teddy *et al.* Viscoelastic characteristics of pentane-swollen polystyrene beads. **Journal of applied polymer science**, v. 73, n. 12, p. 2463-2472, 1999.

GARCIA, P. S. *et al.* Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 11, 2015.

GRASSI, Vinícius G.; FORTE, Maria Madalena C.; DAL PIZZOL, Marcus F.. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros**, São Carlos, v. 11, n. 3, p. 158-168, Set. 2001.

GURSEL, Ali; AKCA, Enes; SEN, Nuri. A review on devulcanization of waste tire rubber. **Periodicals of engineering and natural sciences**, v. 6, n. 1, p. 154-160, 2018.

HEJNA, Aleksander *et al.* Waste tire rubber as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers—A review. **Waste Management**, v. 108, p. 106-118, 2020.

HIRAYAMA, D. **Estudo da desvulcanização do SBR por micro-ondas em processo contínuo**. 2009 154f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

HIRAYAMA, Denise; SARON, Clodoaldo. Chemical modifications in styrene–butadiene rubber after microwave devulcanization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 10, p. 3975-3980, 2012b.

HIRAYAMA, Denise; SARON, Clodoaldo. Moagem e desvulcanização por micro-ondas da borracha estireno-butadieno (SBR). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 1, p. 34-38, 2012a.

LUNA, Carlos Bruno Barreto *et al.* Efeito do Compatibilizante SBS e da Granulometria nas Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de

Borracha (SBRr). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 2, p. 149-158, 2014.

MAHARANA, T.; NEGI, Y. S.; MOHANTY, B. Recycling of polystyrene. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 46, n. 7, p. 729-736, 2007.

MARKL, Erich; LACKNER, Maximilian. Devulcanization technologies for recycling of tire-derived rubber: A review. **Materials**, v. 13, n. 5, p. 1246, 2020.

PAULO, Glauco Dias; HIRAYAMA, Denise; SARON, Clodoaldo. Microwave devulcanization of waste rubber with inorganic salts and nitric acid. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, 2012. p. 1072-1075.

RAMARAD, S. *et al.* Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 100-140, 2015.

ROCHA, Avani Maria C.; CARVALHO, Laura Hecker de; SOUZA, Antonio Gouveia de. Polystyrene modified by grafting. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 3, p. 197-202, 1997.

ROVERE, Juliana *et al.* Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto (HIPS). **Polímeros**, v. 18, n. 1, p. 12-19, 2008.

SASTRI, V. R. Commodity thermoplastics: Polyvinyl chloride, polyolefins, and polystyrene. In: **Plastics in medical devices**. 2nd ed. New York, USA: William Andrew Publishing, 2014. p. 73–119. Chapter 6

SCHYNS, Zoé OG; SHAVER, Michael P. Mechanical recycling of packaging plastics: a review. **Macromolecular rapid communications**, v. 42, n. 3, p. 2000415, 2021.

SU, Yinglong *et al.* Occurrence of microplastics in landfill systems and their fate with landfill age. **Water research**, v. 164, p. 114968, 2019.

VASCONCELOS, Yuri. Planeta Plástico. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 281, p.18-24, jul. 2019.

WANG, Hui; ZHANG, Yingshuang; WANG, Chongqing. Surface Modification and Selective Flotation of Waste Plastics for Effective Recycling - A Review. **Separation and Purification Technology**, v. 226, p. 75-94, 2019.

WANG, Jianfeng *et al.* Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles. **Progress in Polymer Science**, v. 98, p. 101160, 2019.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H. Suspension polymerization. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 31, n. 2-3, p. 215-299, 1991.