



ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM INCORPORAÇÃO *IN SITU*
DE PNEU RECICLADO

Priscila de Souza Breves Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro

Abril de 2016

ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM INCORPORAÇÃO *IN SITU*
DE PNEU RECICLADO

Priscila de Souza Breves Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Regina Célia Reis Nunes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2016

Lima, Priscila de Souza Breves

Estudo da Polimerização do Estireno com Incorporação
In Situ de Pneu Reciclado/Priscila de Souza Breves Lima–
Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVII, 112 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 89-96.

1.Estireno. 2. Reciclagem de pneu. 3.Incorporação *in situ*. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação em memória de Lauro Soares Novo, que sempre foi um grande incentivador dos meus estudos, exemplo de bondade e excelente pai.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os dias de minha existência e por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades. Sem ele, jamais teria chegado até aqui.

A minha família, em especial a meu irmão Gustavo e a minha mãe Vanilda, que é minha inspiração e exemplo de vida. Obrigada por todo o suporte e compreensão dados nesse período.

A meu namorado, Bruno, por todo carinho, paciência e por tentar me ajudar sempre que eu precisei.

Às amigas Mayara, Bruna e Letícia pela companhia e por terem tornado meus dias mais agradáveis durante todo o mestrado. Que esse seja apenas o começo de nossa amizade.

Ao professor José Carlos Pinto pela oportunidade, orientação e confiança durante todo o mestrado.

Às técnicas Rhana, Larissa e Nathalie pela ajuda nas análises.

À CBL Reciclagem pela doação da matéria-prima principal.

Ao professor Roberto D'Almeida por disponibilizar o equipamento para fazer os ensaios de resistência ao impacto.

Ao Bruno, ao Israel e a todos aqueles que fazem parte do grupo LMSCP e de alguma forma contribuíram durante o desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM INCORPORAÇÃO *IN SITU*
DE PNEU RECICLADO

Priscila de Souza Breves Lima

Abril/2016

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

O desenvolvimento cada vez mais veloz de novas tecnologias possibilitou o consumo crescente de diversos produtos. Junto com esse aumento vêm crescendo também a preocupação com o destino final de resíduos sólidos gerados e que frequentemente são descartados de maneira irregular. Entre estes resíduos, estão os pneus inservíveis, presentes em grandes quantidades no mundo inteiro e que têm gerado diversos problemas ambientais. Neste contexto, este trabalho investiga o efeito da adição de pó de pneu na polimerização de estireno com o objetivo de reciclar estes materiais descartados. Os aspectos estudados foram os efeitos do material incorporado sobre a cinética da reação e as propriedades finais do material formado. Observou-se que aditivos presentes no pneu atuam como impurezas e afetam intensamente a cinética das reações de polimerização em massa, embora não interfiram muito na massa molar do produto final. Com relação às propriedades mecânicas, amostras produzidas em minirreator apresentaram valores de módulo de flexão, módulo de tração e resistência ao impacto intermediários entre os valores do poliestireno de alto impacto e do pneu puro, podendo ser aplicados em produtos que exijam um desempenho variado entre esses dois produtos comerciais. Entretanto, os produtos sintetizados em molde apresentaram baixas massas molares e comportamento frágil perante os testes mecânicos, o que recomenda o uso de reatores para a produção desses materiais.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

IN SITU ADDITION OF RECYCLED TIRES IN STYRENE POLYMERIZATIONS

Priscila de Souza Breves Lima

April/2016

Advisor: José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

The fast development of new technologies made possible the growing consumption of several products. Along with this increase it is also possible to observe the growing concern with the final destination of solid waste, which many times are discarded in an improper way. Among solid residues, useless tires are present in large quantities in the whole world and have generated several environmental problems. In this context, this work investigates the effect of adding waste tire during the polymerization of styrene with the objective of recycling these materials. The aspects studied were the effects of the incorporated material on the kinetics of the reaction and on the final properties of the obtained material. It was observed that impurities present in the tire affect intensely the kinetics of bulk styrene polymerization although not affective significantly the final average molecular weight. In relation to the mechanical properties, polymers made in stirred reactor presented values of flexural modules, elongational modulus and impact resistance between the values of high impact polystyrene and of the original tire. Therefore, the obtained products can be applied in products that require properties that are between the ranges of these two commercial products. However, the products synthesized in molds presented low molar masses and fragile behavior indicating that reactors should be use for manufacture of these products.

ÍNDICE

<i>Capítulo I</i>	1
Introdução.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos Gerais	2
1.2.1. Objetivos Específicos	3
1.3. Estrutura da Dissertação	3
<i>Capítulo II</i>	4
Revisão Bibliográfica	4
2.1. Polímeros	4
2.1.1. Borracha	5
2.1.2. Pneus.....	6
2.2. Tipos de Reciclagem.....	9
2.3. Reações de Polimerização	12
2.3.1 Efeitos da Temperatura.....	14
2.3.2 Efeitos de Impurezas	15
2.4. Técnicas de Polimerização.....	15
2.4.1 Iniciador e Tempo de Meia Vida	16
2.5. Incorporação <i>In Situ</i>	18
2.6. Propriedades Mecânicas dos Polímeros.....	21
2.6.1. Análise Dinâmico-Termo-Mecânica	21
2.6.2. Tração	24
2.6.3. Resistência ao Impacto	27
2.7. Comentários Finais	28
<i>Capítulo III</i>	29
Materiais e Métodos	29
3.1. Insumos Químicos	29
3.1.1. Etapa de Purificação do Estireno.....	30
3.2. Materiais e Equipamentos.....	31

3.3. Caracterização da Borracha	33
3.3.1. Distribuição de Tamanhos de Partícula (Malvern).....	33
3.3.2. Análises Termogravimétricas (TGA)	33
3.3.3. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	33
3.3.4. Teste de inchamento e teor de solúveis	33
3.4. Reações	34
3.4.1. Estudo da Cinética de Polimerização	34
3.4.3. Polimerização em Suspensão.....	38
3.4.4. Polimerização na matriz elastomérica	39
3.5. Caracterização do Produto	41
3.5.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	41
3.5.2. Extração em Tolueno.....	42
3.5.3. FTIR	42
3.6. Ensaio Mecânicos.....	43
3.6.1. Confeção de Corpos de Prova para Ensaio Mecânicos	43
3.6.2. Análise Dínamo-Termo-Mecânica	44
3.6.3. Ensaio de Tração	45
3.6.4. Resistência ao Impacto	46
<i>Capítulo IV</i>	47
Resultados e Discussões	47
4.1. Caracterização da Matéria-Prima.....	47
4.1.1. Distribuição de Tamanhos de Partícula	47
4.1.2. Análise Termogravimétrica	48
4.1.3. Infravermelho por Transformada de Fourier	50
4.1.4. Determinação de Inchamento e Teor de Solúveis	50
4.2. Reações de Polimerização	53
4.2.1. Polimerizações em Massa.....	53
4.2.2. Polimerização em Suspensão.....	64
4.2.3. Polimerização na Matriz Elastomérica	65
4.3. Propriedades Mecânicas	72
4.3.1. Análise Dinâmico-termo-mecânica	72
4.3.2. Ensaio de Tração	77

4.3.3. Resistência ao Impacto	83
4.3. Perspectivas	85
<i>Capítulo V</i>	86
Conclusões e Sugestões	86
5.1. Conclusões	86
5.2. Sugestões Para Trabalhos Futuros	87
Referências Bibliográficas.....	89
Apêndice A.....	97
Apêndice B	99
Apêndice C	103
Apêndice D.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1. Reação de vulcanização da borracha realizada com a adição de enxofre.	5
Figura 2. 2. Estrutura química do copolímero SBR.....	6
Figura 2.3. Composição em massa de pneus .	7
Figura 2.4. Cadeia de destinação de pneus usados .	11
Figura 2.5. Etapa de iniciação com iniciador peróxido de benzoíla .	13
Figura 2.6. Etapas de propagação e terminação por combinação	14
Figura 2.7. Perfil típico de polimerizações conduzidas na presença de impurezas. ...	15
Figura 2.8. Estrutura molecular dos iniciadores peróxido de benzoíla e azobis(isobutironitrila).....	17
Figura 2.9. Mecanismo simplificado de reação do HIPS	18
Figura 2.10. Resposta a uma tensão aplicada senoidalmente..	22
Figura 2.11. Tipos de transições.	23
Figura 2.12. Exemplo do comportamento de um material quando é submetido a uma determinada força de tração).....	25
Figura 2.13. Materiais com resistências parecidas e tenacidades diferentes	26
Figura 3.1. Unidade de destilação a vácuo.	31
Figura 3.2. Esquema ilustrativo do procedimento de inchamento.....	34
Figura 3.3. Esquema ilustrativo do procedimento experimental das reações de polimerização.....	35
Figura 3.4. Esquema ilustrativo da etapa de inchamento da borracha.....	38
Figura 3.5. Foto do minirreator EasyMax TM	39
Figura 3.6. Estufa utilizada em parte das reações de polimerização.	41
Figura 3.7. Procedimento experimental da extração em tolueno.....	42
Figura 3.8. Prensa utilizada para moldagem das amostras	43
Figura 3.9. Moldes utilizados na prensagem dos corpos de prova nos ensaios de flexão, tração e resistência ao impacto, respectivamente.	43
Figura 3.10. Aparelho DMA 8000.....	44

Figura 3.11. Sistema de fixação unilateral utilizado no DMA.....	44
Figura 3.12. Máquina de Ensaio EMIC, modelo DL-2000.....	45
Figura 3.13. Corpos de prova da reação R 18.....	46
Figura 3.14. Máquina de resistência ao impacto.	46
Figura 4.1. Amostra de pneu reciclado	47
Figura 4.2. Distribuição de tamanhos da amostra de pó de pneu.	48
Figura 4.3. Termograma de TGA para o pó de pneu.	49
Figura 4.4. Curva de TG de NR e SBR	49
Figura 4.5. Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para o pó de pneu.	50
Figura 4.5 Adição do pneu na água	51
Figura 4.6 Pneu na água após agitar	51
Figura 4.7 Adição do pneu no MMA.....	51
Figura 4.9. Conversões obtidas nas reações de polimerização em massa a 100 °C. ..	54
Figura 4.10. Conversões obtidas nas reações de polimerização em massa a 110 °C. 55	
Figura 4.11. Conversões obtidas nas reações de polimerização em massa a 120 °C. 55	
Figura 4.12. Comparação entre as massas molares médias numéricas para as reações feitas a 100 °C.....	57
Figura 4.13. Comparação entre as massas molares médias ponderais para as reações feitas a 100 °C.....	57
Figura 4.14. Distribuições de massas molares mantendo a temperatura constante e variando a quantidade de carga no tempo t igual a 90 minutos.	59
Figura 4.15. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 5 % de carga.....	60
Figura 4.16. Distribuições de massas molares mantendo a temperatura constante e variando a quantidade de carga no tempo t igual a 90 minutos.	61
Figura 4.17. Comportamento do pneu na presença de tolueno, acetona e álcool.....	62

Figura 4.18. Comparação entre as conversões obtidas antes e depois da lavagem com acetona.	63
Figura 4.19. Comparação entre as conversões obtidas antes e depois da lavagem com tolueno.	64
Figura 4.20. Produtos obtidos nas reações feitas em estufa a 90, 85 e 75 °C, respectivamente.	67
Figura 4.21. Distribuições de massa molar obtidas para cada produto.....	68
Figura 4.22. Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para todos os produtos.	69
Figura 4.23. Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para produtos resultantes da pirólise de pneu (Fonte: Fernández-Berridi et al.,2006).	70
Figura 4.24.Comparação dos resultados de FTIR antes e após a extração.....	71
Figura 4.25. Comportamento dos módulos elásticos para as amostras comerciais. ...	73
Figura 4.26. Comportamento dos valores de $\tan(\delta)$ para as amostras comerciais.	73
Figura 4.27. Comportamento dos módulos elásticos para os produtos do minirreator.	74
Figura4.28. Comportamento dos módulos elásticos para os produtos da estufa.	75
Figura 4.29. Comportamento dos valores de $\tan(\delta)$ para os produtos do minirreator.	75
Figura 4.30. Comportamento dos valores de $\tan(\delta)$ para os produtos da estufa.	75
Figura 4.31. Comparação dos módulos elásticos para alguns dos produtos.....	76
Figura4.32. Comparação entre os valores de $\tan(\delta)$ para alguns dos produtos.....	77
Figura 4.33. Curva de tensão x deformação para o poliestireno.....	77
Figura 4.34. Curva de tensão x deformação para o poliestireno de alto impacto.	78
Figura 4.35. Curva de tensão x deformação para o pneu puro.	78
Figura 4.36. Curva de tensão x deformação para o produto feito a 100 °C.....	79
Figura 4.37. Curva de tensão x deformação para o produto feito a 110 °C.....	79
Figura 4.38. Curva de tensão x deformação para o produto feito a 120 °C.....	79
Figura 4.39. Curva de tensão x deformação para o produto feito á 75 °C.....	80

Figura 4.40. Curva de tensão x deformação para o produto feito á 85 °C.....	80
Figura 4.41.Comparação da tensão de ruptura média em alguns produtos.	81
Figura 4.42. Comparação deformação de ruptura média em todos os produtos.....	82
Figura 4.43. Resultados médios de resistência ao impacto.....	83
Figura B1. Aumento de massa obtido no teste de inchamento com MMA.	99
Figura B2. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com MMA.....	99
Figura B3. Aumento de massa obtida no teste de inchamento com Acetato de vinila.	100
Figura B4.Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com Acetato de vinila	100
Figura B5. Aumento de massa obtido no teste de inchamento com tolueno.	100
Figura B6. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com tolueno.....	101
Figura B7. Aumento de massa obtido no teste de inchamento com estireno.	101
Figura B8. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com estireno.....	101
Figura B9. Aumento de massa obtido no teste de inchamento com água	102
Figura B10. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com água.	102
Figura C1. Comparação de Mn entre as reações sem e com 2,5 % de carga a 110 °C.	103
Figura C2. Comparação de Mn entre as reações sem e com 5 % de carga a 110 °C.	103
Figura C3. Comparação de Mn entre as reações sem e com 10 % de carga a 110 °C.	103
Figura C4. Comparação de Mn entre as reações sem e com 2,5 % de carga a 120 °C.	104
Figura C5. Comparação de Mn entre as reações sem e com 5 % de carga a 120 °C..	104
Figura C6. Comparação de Mn entre as reações sem e com 10 % de carga a 120 °C.	104
Figura C7. Comparação de Mw entre as reações sem e com 2,5 % de carga a 110 °C.	105

Figura C8. Comparação de Mw entre as reações sem e com 5 % de carga a 110 °C.	105
Figura C9. Comparação de Mw entre as reações sem e com 10 % de carga a 110 °C.	105
Figura C 10. Comparação de Mw entre as reações sem e com 2,5 % de carga a 120 °C.	106
Figura C 11. Comparação de Mw entre as reações sem e com 5 % de carga a 120 °C.	106
Figura C 12. Comparação de Mw entre as reações sem e com 10 % de carga a 120 °C.	106
Figura D1. Distribuição de massa molar para a reação feita a 100 °C e com 0 % de carga.....	107
Figura D2. Distribuição de massa molar para a reação feita a 100 °C e com 2,5 % de carga.....	107
Figura D3. Distribuição de massa molar para a reação feita a 100 °C e com 5 % de carga.....	108
Figura D4. Distribuição de massa molar para a reação feita a 100 °C e com 10 % de carga.....	108
Figura D5. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 0 % de carga.....	109
Figura D6. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 2,5 % de carga.....	109
Figura D7. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 5 % de carga.....	110
Figura D8. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 10 % de carga.....	110
Figura D9. Distribuição de massa molar para a reação feita a 120 °C e com 0 % de carga.....	111
Figura D10. Distribuição de massa molar para a reação feita a 120 °C e com 2,5 % de carga.....	111

Figura D11. Distribuição de massa molar para a reação feita a 120 °C e com 5 % de carga.....	112
Figura D12. Distribuição de massa molar para a reação feita a 120 °C e com 10 % de carga.....	112

LISTA DE TABELA

Tabela 2.1. Tempo de meia-vida de iniciadores orgânicos utilizados em polimerizações radicalares	17
Tabela 3.1. Planejamento experimental das polimerizações em massa.....	35
Tabela 3.2. Condições experimentais da etapa de inchamento.....	38
Tabela 3.3. Quantidades de reagente empregadas na polimerização em suspensão...	38
Tabela 3.4. Condições experimentais da etapa de inchamento.....	40
Tabela 3.5. Condições experimentais das reações de polimerização conduzidas no minirreator e na estufa.	40
Tabela 4.1– Densidade dos componentes químicos	51
Tabela 4.2. Inchamento do pneu perante os componentes químicos.....	52
Tabela 4.3–Teor de solúveis (% de borracha solúvel nos solventes).	53
Tabela 4.4. Rendimento das reações em suspensão.....	64
Tabela 4.5. Rendimento obtido para as reações no minirreator e na estufa.....	66
Tabela 4.6. Massas molares médias e índices de polidispersão dos produtos.	67
Tabela 4.7. Resultados obtidos para extração de PS em tolueno.....	71
Tabela 4.8. Resultados obtidos para a tensão de ruptura.	81
Tabela 4.9. Resultados obtidos para a deformação de ruptura.	82
Tabela 4.10. Resultados obtidos para os testes de impacto.	84
Tabela 4.11. Comparação entre a quantidade de PS formada e a resistência ao impacto.	85
Tabela A.1. Resultados das média, variâncias e desvios padrões para as conversões da triplicata obtida no ponto central.	97
Tabela A.2. Intervalo do teste de Fisher com 95 % de confiança e 2 graus de liberdade.	97
Tabela A3. Matriz de covariâncias de todos os dados obtidos nas triplicatas.	98
Tabela A4. Valores finais obtidos para a variância e o erro da conversão.....	98

Capítulo I

Introdução

1.1. Introdução

Polímeros são materiais de alta massa molar, formados a partir de moléculas menores, denominadas monômeros, e caracterizados pelo tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares das macromoléculas (MANO e MENDES, 2004). Estes materiais podem ser encontrados em diversos produtos utilizados no dia a dia, dentre os quais embalagens, peças de automóvel, eletrodomésticos, móveis e produtos de limpeza.

A crescente utilização de insumos poliméricos se deve não só ao fato de alguns desses produtos possuírem menores custos de produção, mas também pelo fato de que grande número de pesquisas vem possibilitando o desenvolvimento de novas propriedades químicas e físicas para esses materiais, permitindo o uso onde antes não era possível e substituindo materiais tradicionais, como vidro, madeira e metal (SANTOS, 2007).

Junto com o consumo crescente de produtos poliméricos, vem crescendo também a preocupação com o destino final desses materiais, já que a maior parte deles não é degradável e frequentemente é descartado em aterros ou de maneira irregular. Segundo Pinto *et al.* (2012), a disposição de materiais plásticos em aterros constitui desperdício de energia e de matéria-prima e a solução para este tipo de problema está em tratar estes materiais não como lixo, mas sim como fonte de matéria-prima para reciclagem e fabricação de novos produtos.

Quando se fala em reciclagem de polímeros, muitos associam o assunto aos plásticos. Contudo, há uma outra classe de produtos tão importante quanto esta e que vem ganhando um certo destaque: a borracha. Borrachas podem ser classificadas como naturais (extraídas da seringueira, de onde se obtém o látex) ou sintética (obtidas por meio de reação entre alguns componentes derivados do petróleo). A borracha na sua condição original não possui aplicações industriais muito boas, pois no frio enrijece e no calor torna-se pegajosa (BLOW *et al.*, 1982). Entretanto, em 1838, Charles Goodyear descobriu uma maneira de acabar com esse problema ao misturar borracha com enxofre em cima do fogão. O enxofre e o elastômero, na presença de calor formam ligações cruzadas que

dão à molécula uma estrutura tridimensional rígida. Esse avanço possibilitou mais tarde o desenvolvimento dos pneus de borracha, que por serem mais resistentes, duráveis e apresentarem melhor absorção de impacto das rodas com o solo substituíram os pneus de madeira e ferro (CIMINO, 2004).

O aumento do consumo de pneus gera também uma preocupação com o descarte. Os pneus não são facilmente degradáveis e o volume e peso elevados torna o transporte e o armazenamento complicados. Além disso, pneus servem como criatórios para mosquitos transmissores de doenças e a queima pode liberar substâncias tóxicas e cancerígenas, como dioxinas e furanos (GOLDENSTEIN, ALVES e BARRIOS, 2007). Como a maior parte dos pneus descartados não encontra tratamento adequado, acaba ocorrendo o abandono em locais inadequados, o que pode causar transtornos para a saúde e para a qualidade da vida humana. Segundo a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP), só no Brasil a produção anual de pneus em 2015 chegou a 68 milhões de unidades (ANIP, 2015). Portanto, dar um fim adequado aos pneus constitui um desafio a ser enfrentado em todo o mundo.

Atualmente, no Brasil há uma lei que obriga a reciclagem de parte dos pneus produzidos e importados, de maneira que, se o material for servível, pode ser reconstruído através dos processos de recapagem, recauchutagem e remoldagem. Se for inservível, pode ser triturado em pedaços de diferentes tamanhos, para serem regenerados e utilizados na fabricação de artefatos, como solas de sapato e pavimentação asfáltica (LAGARINHOS e TENÓRIO, 2008). Essas propostas apresentam baixo custo e utilizam um número razoável de pneus; entretanto, a maioria dessas alternativas resulta em soluções economicamente saturáveis a curto prazo.

1.2. Objetivos Gerais

O presente trabalho tem por objetivo utilizar pó de pneu reciclado na polimerização *in situ* do estireno, a fim de realizar a reciclagem química do elastômero e de produzir um material com propriedades mecânicas diferentes daquelas obtidas quando se utiliza o polímero puro ou quando a mistura é feita depois do processo de polimerização.

1.2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos perseguidos no presente trabalho são:

- Analisar o inchamento do pneu reciclado perante alguns solventes comumente utilizados em laboratório.
- Estudar o efeito da temperatura e da concentração de pneu reciclado no processo de polimerização em massa do estireno, assim como na massa molar média do produto final obtido.
- Estudar, em diferentes temperaturas, a formação de polímeros, utilizando como matriz polimérica a borracha reciclada.
- Analisar as propriedades mecânicas, como módulo de tração, módulo de flexão e resistência ao impacto dos produtos obtidos.

1.3. Estrutura da Dissertação

A dissertação está organizada em cinco capítulos, incluindo este primeiro capítulo introdutório, um apêndice e as referências bibliográficas. No Capítulo II é apresentada uma breve revisão bibliográfica, destacando-se alguns fundamentos acerca de reciclagem de polímeros e reações de polimerização. No Capítulo III são descritos os materiais e métodos empregados ao longo da pesquisa, descrevendo-se com detalhes os procedimentos experimentais empregados nas diversas fases do estudo. No Capítulo IV os resultados obtidos são apresentados e discutidos detalhadamente. O Capítulo V apresenta as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Essa dissertação, com exceção dos testes de resistência ao impacto, foi conduzida no EngePol (laboratório de engenharia de polímeros) e no LMSCP (laboratório de modelagem, simulação e controle de processos), laboratórios do programa de engenharia química da COPPE, da universidade federal do Rio de Janeiro.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

2.1. Polímeros

Segundo Asua (2007), polímeros podem ser encontrados em uma infinidade de produtos, com características moleculares e morfológicas que dependem de diversos fatores, como a formulação (catalisadores, iniciadores, aditivos), o processo de polimerização e as condições de reação (concentração, temperatura, tempo). Portanto, a versatilidade em termos de propriedades dos polímeros é devida à grande variedade e complexidade da microestrutura do material polimérico e aos diversos processos de produção existentes.

Os polímeros, dentre diversas possíveis classificações, podem ser agrupados quanto à origem (naturais ou sintéticos), ao tipo de cadeia (linear, ramificada, reticulada), às características tecnológicas (fusibilidade e/ou solubilidade), ao tipo de polimerização, à organização da cadeia polimérica (amorfo, cristalino), entre outros (MANO e MENDES, 2004).

Polímeros lineares são aqueles constituídos por uma cadeia principal, em que os monômeros se ligam de forma sequencial e contínua. Polímeros ramificados são aqueles que possuem ao menos uma unidade mérica completa e pendente na cadeia principal. Já os polímeros reticulados são aqueles em que as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma espécie de rede tridimensional. Estas ligações são denominadas ligações cruzadas ou reticulações. Polímeros reticulados podem apresentar baixa ou alta densidade de ligações cruzadas, sendo leve ou altamente reticulados, a depender do número de ligações cruzadas por mero (ODIAN, 2004; BILLMEYER, 1984).

Quantos às características tecnológicas, polímeros termoplásticos são lineares ou ramificados e podem ser aquecidos até a fusão e resfriados até a solidificação, em um processo reversível. A maleabilidade dos termoplásticos permite produzir filmes, fibras e embalagens. Já os polímeros termorrígidos, quando aquecidos, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis. Após o resfriamento e endurecimento, plásticos termorrígidos mantêm o formato e não

retornam a forma original, como, por exemplo, alguns tipos de poliuretano e de borracha (PEREIRA, 2009; MANO e MENDES, 2004).

De acordo com o comportamento mecânico, os polímeros podem ser divididos em três grandes grupos: borrachas, plásticos e fibras. Borracha ou elastômero é um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa na temperatura ambiente. A estrutura molecular é similar à do termorrígido mas, neste caso, há menor número de ligações entre as cadeias, o que previne o deslizamento de uma cadeia polimérica sobre a outra mas permite a movimentação, conferindo assim flexibilidade. Já os plásticos se caracterizam por serem sólidos no estado final na temperatura ambiente, embora em alguns estágios do processamento apresentem-se fluídos e possam ser moldados. As fibras são constituídas por macromoléculas lineares e orientadas longitudinalmente e que possuem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, apresentando usualmente alto módulo de rigidez (MANO e MENDES, 2004).

2.1.1. Borracha

A borracha é um material que apresenta boa elasticidade, isto é, capacidade de sofrer grande deformação sob baixa tensão e, removida a força, retornar quase que instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões. Após a reticulação, mesmo que em muito baixo grau, as cadeias poliméricas resistem à deformação permanente, o que confere características borrachosas ao material (MANO e MENDES, 2004). A reação de reticulação, como pode ser visto na Figura 2.1, é frequentemente promovida por enxofre e denominada vulcanização.

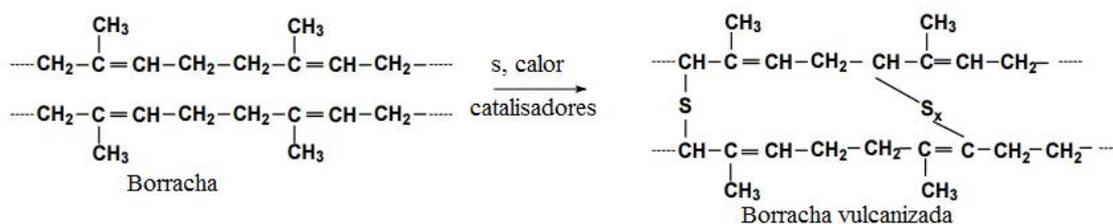


Figura 2. 1. Reação de vulcanização da borracha realizada com a adição de enxofre (adaptado de KRESJA E KOENING, 1993).

As borrachas sintéticas mais importantes apresentam estrutura polidiênica (dupla ligação carbono-carbono), tal como a borracha natural (polisopreno) e podem ser homopoliméricas, como o polibutadieno (BR) e o policloropreno (CR), ou copoliméricas, como o copolímero de butadieno e estireno (SBR) e o copolímero de etileno, propileno e dieno não-conjugado (EPDM) (MANO e MENDES, 2004). Dentre essas borrachas, algumas são mais conhecidas por serem comumente usadas no dia-a-dia, como as borrachas de cloropreno (utilizada na fabricação de luvas) e as de estireno-butadieno (SBR), utilizada na fabricação das bandas de rodagem de pneus de carros médios e pequenos. A estrutura básica do SBR é apresentada na Figura 2.2.

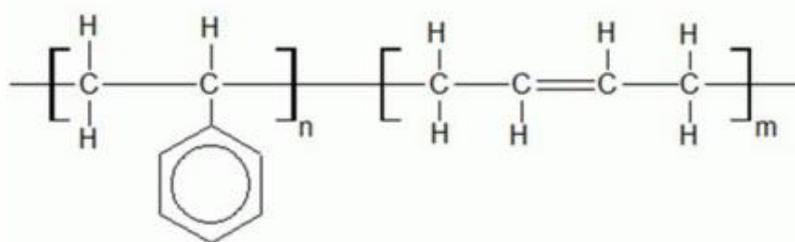


Figura 2. 2. Estrutura química do copolímero SBR.

A borracha sintética de SBR foi originalmente desenvolvida para substituir a borracha natural e apresenta concentrações de 18% a 30% em peso de estireno. A presença do grupo fenila no estireno reduz a tendência do polímero de se cristalizar sob altas tensões, deixando-o mais forte e resistente. Como o radical butadieno apresenta ligações duplas, este copolímero pode ser vulcanizado com enxofre e formar ligações cruzadas. Além disso, o butadieno tem maior elasticidade que a borracha natural quando sintetizado com um catalizador estereo-específico para produzir um isômero cis, pois não possui um grupo metila ligado ao carbono insaturado do mero butadieno (WILLIAM e HASHEMI, 2012).

2.1.2. Pneus

Segundo Pirelli apud Andrade (2007), um pneu é composto de diversos materiais. Entre os materiais que constituem os pneus é possível citar o aço, o náilon, a fibra de vidro/poliéster, a borracha natural e sintética, o negro de fumo, a sílica e resinas,

antidegradantes, promotores de adesão (sais de cobalto, banhos metálicos nos arames e resinas), agentes de cura (aceleradores de cura, ativadores, enxofre), compostos de zinco (acelerador) e outros produtos auxiliares. Portanto, pneus são materiais com estrutura muito complexa.

Segundo dados de uma pesquisa publicada pelo BNDES, os percentuais de materiais utilizados para a composição de um pneu podem ser resumidos como borrachas naturais e sintéticas, negro de fumo, arame de aço, fibras orgânicas, óleo de diluição e produtos químicos, conforme a distribuição presente no gráfico da Figura 2.3. Outra informação divulgada nesta pesquisa é que as principais borrachas utilizadas no processo de fabricação do pneu são a borracha Natural, a borracha de Estireno-Butadieno e a borracha de polibutadieno (BNDES, 1998).

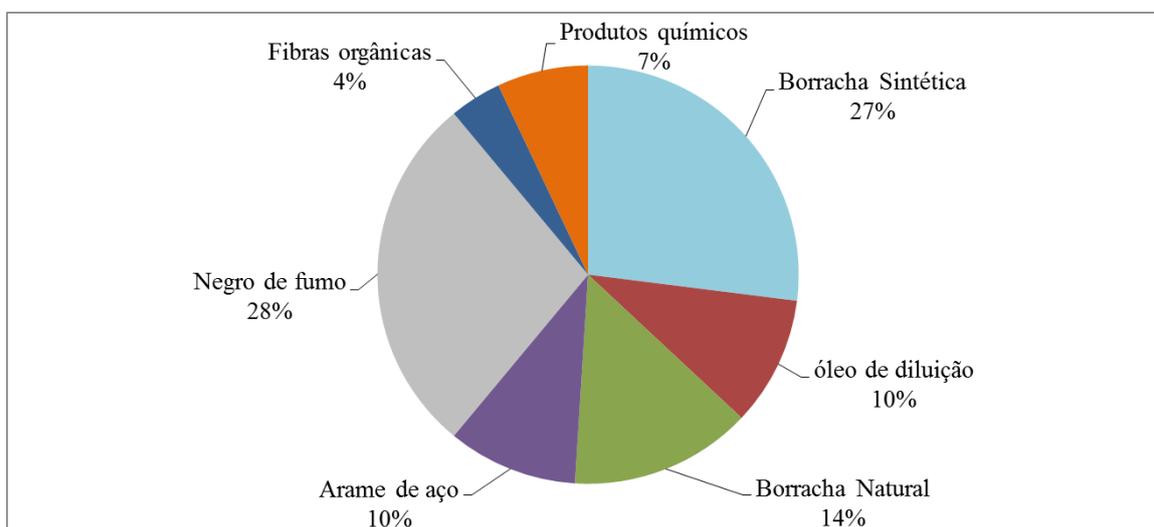


Figura 2.3. Composição em massa de pneus (Fonte: BNDES, 1998).

No gráfico da Figura 2.3 é possível observar que os pneus são constituídos por mais de 40 % em peso de borracha, seguido do negro de fumo com 28% em massa. Segundo Andrade (2007), o negro de fumo é incorporado à borracha para aumentar a resistência mecânica, a durabilidade e o desempenho dos pneus; porém é considerado um grande problema para a indústria de pneus, uma vez que dificulta imensamente a reciclagem dos pneus usados devido à formação de ligações cruzadas.

A disposição final de pneus representa um grande problema para a sociedade, pois são objetos que ocupam grande volume e que precisam ser armazenados em condições apropriadas, para evitar riscos de incêndio e a proliferação de insetos, demandando assim

grandes esforços para coleta e tratamento. O pneu é um produto de fácil combustão devido à composição química e alto poder calorífico. A queima a céu aberto constitui atividade altamente poluidora, pois produz grande quantidade de fumaça tóxica (dióxido de enxofre) e deixa como resíduos óleos que podem contaminar as águas subterrâneas. Além disso, devido ao formato físico e à impermeabilidade da borracha, os pneus podem armazenar a água da chuva, propiciando a procriação de mosquitos, roedores e outros vetores de doenças, como o mosquito *Aedes aegypti*, transmissor da dengue, do zika vírus e da chikungunya (BERTOLLO *et al.*, 2002; FREITAS 2010).

Somado a esses fatores, a falta de uma ação governamental para o controle da destinação adequada de pneus faz com que estes objetos geralmente sejam armazenados em fundos de quintais, borracharias e ferros-velhos ou então sejam lançados em terrenos baldios e cursos de água, podendo gerar diversos problemas ambientais (BERTOLLO *et al.*, 2002).

Segundo Echimenco (2001), estima-se que só no início deste século havia em torno de 100 milhões de pneumáticos inservíveis abandonados no país, formando um grande passivo ambiental. Ainda que o pneu seja classificado como um resíduo classe II B (material inerte) pela NBR 10004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), pois não possui metais pesados em sua composição, e não é solúvel em água, a disposição adequada de pneus requer um gerenciamento diferenciado. Em alguns locais, o poder público municipal veta a entrada dos pneus nos aterros. Conforme descrito na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) N° 416/2009, é proibido descartar pneus inservíveis em aterros sanitários, uma vez que os pneus podem absorver gases gerados pela decomposição de outros resíduos presentes no local e inchar, podendo estourar, provocar acidentes e prejudicar a cobertura do aterro (FREITAS, 2010).

A Resolução n° 416 do CONAMA também define que, para cada pneu novo comercializado para o mercado de reposição, as empresas fabricantes ou importadoras devem dar destinação adequada a pelo menos um pneu inservível. O mercado de reposição de pneus pode ser analisado com auxílio da Equação 1:

$$MR = (P + I) - (E + EO) \quad (1)$$

onde MR é o mercado de reposição de pneus; P é total de pneus produzidos; I é o total de pneus importados; E é o total de pneus exportados e EO é o total de pneus que equipam veículos novos.

Além disso, os fabricantes e importadores de pneus novos devem declarar ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a destinação adequada dos pneus inservíveis com periodicidade máxima de um ano (CONAMA, 2009).

Ainda que os pneus sejam recolhidos, dar uma destinação final adequada a esses objetos ainda constitui um grande problema e algumas alternativas vêm sendo criadas para que este resíduo possa ser utilizado em outras funções que não mais a do transporte, impulsionando assim o desenvolvimento de novas tecnologias nessa área.

Ao fim da vida útil, o pneu pode ser classificado como reformável (fator este ligado à questão da recapagem, recauchutagem ou remoldagem de pneus) ou como não-reformáveis, tornando-se um bem para descarte final e reciclagem (pneu inservível). A reforma proporciona ao pneu usado condições de retorno ao uso no mercado interno; porém, apenas uma única vez para pneus de automóvel de passeio e até três vezes para pneus de caminhão (ANDRADE 2007).

2.2. Tipos de Reciclagem

Há diversas maneiras de classificar um processo de reciclagem. Entre eles, o modo mais comumente usado divide a atividade de reciclagem em três tipos: mecânica, química e energética.

A reciclagem mecânica pode ser feita por meio do reprocessamento por extrusão, injeção, moldagem por compressão, entre outros. Porém, antes disso o material passa por etapas que consistem na seleção, limpeza, secagem, moagem e transformação dos resíduos novamente em grãos, para serem reaproveitados (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). No Brasil, a etapa de separação geralmente é feita de forma manual e é responsável por reduzir impurezas a níveis baixíssimos. Já o processo de moagem pode ser feito por meio de moinho de facas ou de cilindros. Nesse processo, peneiras vibratórias encontram-se acopladas, a fim de selecionar a partícula com o tamanho desejado. Outro método utilizado é o de moagem criogênica, que utiliza nitrogênio líquido para resfriar o material abaixo da temperatura de transição vítrea, aumentando assim a dureza do material e tornando possível a produção de pós mais finos (PIEROZAN, 2007).

A reciclagem química é um processo que consiste na despolimerização dos materiais, recuperação e purificação dos monômeros originais ou de oligômeros ou outros produtos resultantes de degradação, que podem ser eventualmente utilizados para fabricação de novos produtos. A despolimerização pode ser feita por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), por procedimentos térmicos (pirólise, gaseificação, hidrogenação) ou com auxílio de métodos térmicos/catalíticos (pirólise e emprego de catálise seletiva). Isso permite a obtenção de monômeros e produtos químicos com boa qualidade (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

A reciclagem energética é um processo que utiliza o alto poder calorífico contido nos polímeros como combustível para a produção de energia elétrica ou térmica. Por meio da incineração, esse método converte calor em energia e reduz substancialmente o volume de resíduos. Em contrapartida, polímeros que contenham halogênios (cloro ou flúor) nas cadeias podem causar problemas durante a combustão, devido à liberação de HCl ou HF. A operação de queima pode também permitir a emissão de dioxinas, causando assim problemas ambientais (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Nesse tipo de reciclagem também pode ocorrer despolimerização; porém, o enfoque não é dado ao produto obtido, mas à energia desprendida no processo.

Segundo Nohara *et al.* (2005), a reciclagem de pneus pode ser mecânica (adição como carga, pavimento para asfalto, equipamento para playground e contenção de erosão do solo), química (recauchutagem, regeneração e pirólise) ou energética (obtenção de energia, coprocessamento). De uma maneira geral, a reutilização de pneus inservíveis envolve um ciclo que compreende a coleta, o transporte, a trituração e a separação de seus componentes (borracha, aço, náilon ou poliéster), transformando pneus inservíveis em matérias primas para o mercado (BERTOLLO *et al.*, 2002). Esse processo mecânico é realizado na temperatura ambiente, sendo que as partículas de borracha passam por diferentes estágios de trituração, diminuindo de tamanho paulatinamente. O aço contido na borracha pode ser separado por eletroímãs, enquanto as fibras da lona podem ser retiradas com auxílio de peneiras (KAMIMURA, 2004).

O pneu triturado ainda pode ser empregado para a fabricação de pisos industriais, solas de sapato, tapetes de automóveis e borrachas para a vedação, após passarem pelo processo de desvulcanização e adição de óleos aromáticos. No Brasil, as empresas fabricantes de pneumáticos apostam no coprocessamento de pneus em fornos para a produção de clínquer, como uma das melhores alternativa para resolver o problema desses resíduos no país (NOHARA *et al.*, 2005).

Outra maneira de reciclar borrachas é um método que vêm sendo utilizado pela Petrobras, em que a borracha de pneu triturada é adicionada ao xisto e por meio de pirólise gera gás e óleo. Por este processo, os pneus coprocessados geram óleo, gás, negro de fumo e aço. Embora não seja lucrativo para a empresa, pois o processamento é oneroso, existem vantagens ambientais que justificam o procedimento, pois o processo evita emissões gasosas para a atmosfera, por meio da injeção de gases inerte e pelo emprego de ciclones e filtros precipitadores eletrostáticos nas linhas do processo (LAGARINHOS e TENÓRIO, 2008).

De um modo simples, a cadeia de destinação dos pneus pode ser resumida na Figura 2.4. Ela é iniciada com a necessidade de reposição do produto e, deste ponto em diante, o pneu pode percorrer caminhos distintos até a destinação final.

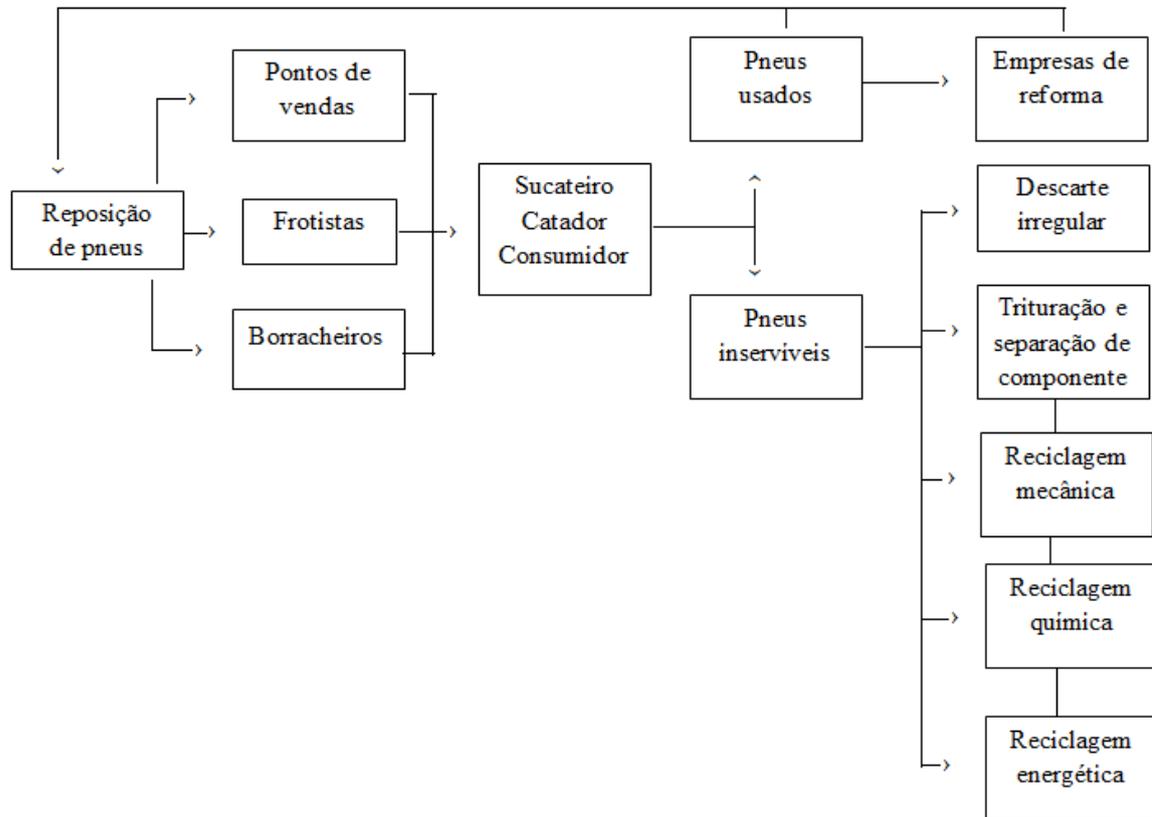


Figura 2.4. Cadeia de destinação de pneus usados (adaptado de MOTTA, 2008).

O que dificulta o reaproveitamento de polímeros termofixos e de borrachas é o fato destes materiais apresentarem composição muito heterogênea e estrutura reticulada que torna esses materiais infusíveis. Entretanto, há como reaproveitar esses resíduos

através de misturas com termoplásticos. Nestes casos, o material se dispersa na matriz termoplástica durante o processamento, atuando como carga flexível com o objetivo de tenacificar o compósito obtido. Este efeito pode ser esperado independentemente da borracha ser reciclada ou não (ARAÚJO, 1997).

Um processo pouco abordado, mas tão interessante quanto a adição de borracha a termoplásticos já prontos, é a adição do elastômero durante os processos de polimerização. Esse processo, também conhecido como polimerização *in situ*, é o tema principal desse trabalho e será abordado mais à frente.

2.3. Reações de Polimerização

As reações de polimerização podem ocorrer em geral de duas formas: por poliadição ou policondensação. Os polímeros são ditos de condensação quando são formados a partir da reação de grupos funcionais (como ácidos carboxílicos e hidroxilas) presentes nos monômeros de origem. Já o mecanismo de poliadição, ou polimerização em cadeia, consiste rotineiramente na instabilização da dupla ligação de um monômero e sua ligação a uma outra molécula de monômero, uma de cada vez. Este mecanismo pode ser dividido convenientemente em três etapas: iniciação, propagação e terminação (ODIAN, 2004).

Na etapa de iniciação o número de moléculas de polímero formado é proporcional à taxa de iniciação e requer um iniciador, que pode ser um sal orgânico, um complexo de coordenação ou um gerador de radicais livres. No caso de reação radicalar, a geração de uma grande quantidade de radicais livres presentes no meio reacional resulta em uma maior competição por monômeros, significando que as moléculas de monômero disponíveis devem ser distribuídas entre um maior número de sítios de reação. Conseqüentemente, mais moléculas são formadas e a massa molar média do polímero resultante é menor. Portanto, a etapa de iniciação é muito importante, visto que ela influencia tanto o número de moléculas quanto a massa molar média do polímero formado (FERNADES e LONA, 2004). A iniciação radicalar pode ser induzida pelo calor, por agentes químicos ou por radiação. A iniciação radicalar por calor, por radiação ou por agentes químicos causa a quebra de uma ligação lábil, como no grupo peróxido, formando radicais livres. A Figura 2.5 ilustra uma etapa de iniciação induzida pelo iniciador peróxido de benzoíla.

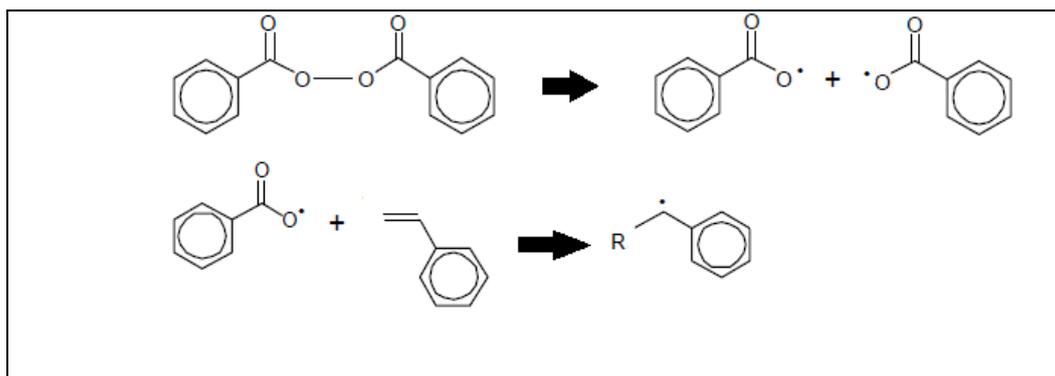


Figura 2.5. Etapa de iniciação com iniciador peróxido de benzoíla (adaptado de ARAÚJO, 2010).

Segundo Silva e Silva (2003), a espécie ativa gerada com a quebra da ligação dupla insaturada do monômero pode reagir com outra molécula de monômero, dando início à fase de propagação, quando ocorrem reações sucessivas com outras moléculas de monômero e formando a cadeia polimérica. Por fim, ocorre a terminação da polimerização, que consiste na interrupção do crescimento da cadeia e pode ocorrer por combinação bimolecular, com condensação das cadeias ativas em crescimento (como no caso do poliestireno). A Figura 2.6 mostra as etapas de propagação e término por combinação da reação iniciada na figura anterior.

A terminação também pode ocorrer por desproporcionamento, caracterizada pela desativação simultânea das cadeias em crescimento por abstração de hidrogênio, ou ainda pela terminação por transferência de cadeia, quando ocorre transferência de átomos de hidrogênio ou outro elemento, proveniente do solvente, monômero, iniciador, polímero acabado ou de outra molécula estranha à cadeia em crescimento (SILVA E SILVA, 2003).

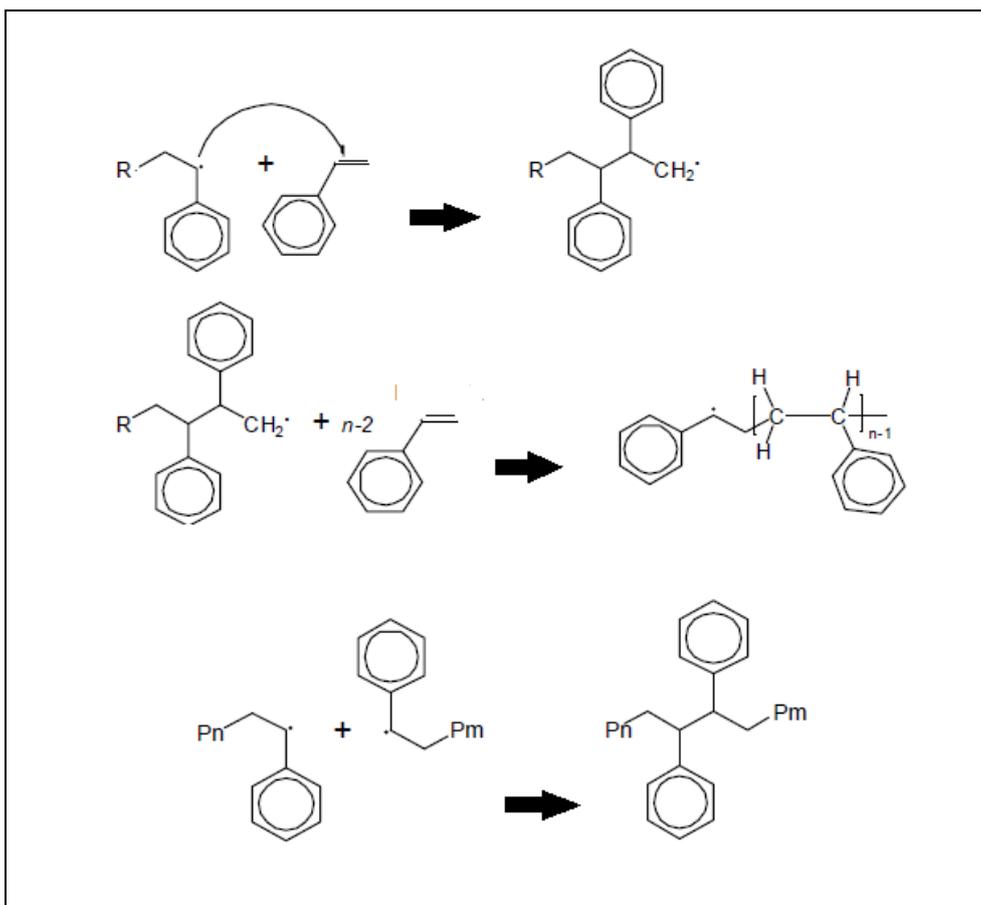


Figura 2.6. Etapas de propagação e terminação por combinação (adaptado de ARAÚJO, 2010).

2.3.1 Efeitos da Temperatura

A temperatura influencia diretamente as taxas de reação da polimerização, pois o aumento da temperatura favorece a formação de radicais livres, levando ao aumento da conversão da reação e ao decréscimo da massa molecular média do polímero final. Segundo Odian (2004), na polimerização via radicais livres, normalmente a taxa de reação diminui com o tempo, já que monômero e o iniciador são consumidos ao longo da reação. Entretanto, para algumas polimerizações é possível observar o efeito contrário; ou seja, aumento da taxa de reação com a conversão. Esse fenômeno, chamado de efeito gel, surge tipicamente quando as conversões de monômero atingem a faixa de 20 a 40% e está relacionado ao aumento de viscosidade no meio reacional. A alta viscosidade do meio reduz a mobilidade das cadeias que estão em crescimento, diminuindo assim a velocidade de terminação e causando a aceleração da polimerização. Nesse processo, a terminação torna-se controlada pela difusão e uma consequência disso é a produção de

resinas com largas distribuições de massas molares. Além disso, pode haver o comprometimento da transferência de calor devido à alta viscosidade do meio, podendo ocorrer a elevação brusca de temperatura no reator e o comprometimento da segurança operacional (MACHADO *et al.*, 2007).

2.3.2 Efeitos de Impurezas

Os componentes presentes no meio reacional nem sempre estão livres de impurezas, principalmente quando se utilizam produtos reciclados. Estas impurezas podem reagir com os radicais livres, diminuindo a taxa de reação até que sejam totalmente consumidas (tempo de indução) e alterando a distribuição de massas molares do produto final (se atuam como agente de transferência de cadeia). Um gráfico da conversão afetada pela presença de impurezas pode ser visto na Figura 2.7. Em geral, esse efeito é mais sentido em polimerizações a baixas temperaturas ou quando são utilizadas baixas concentrações de iniciador (FERNADES e LONA, 2004).

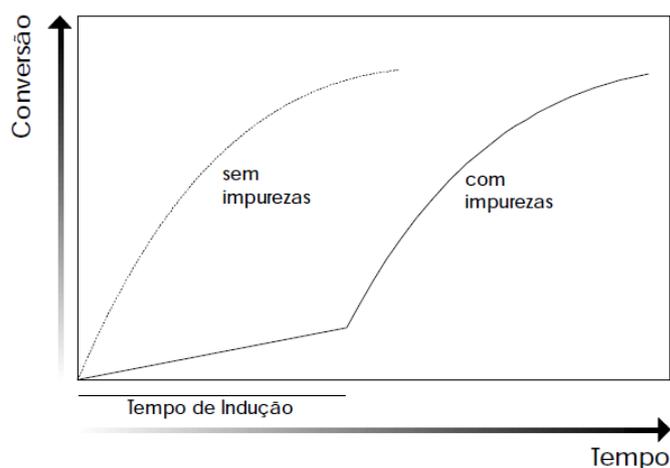


Figura 2.7. Perfil típico de polimerizações conduzidas na presença de impurezas.

(Fonte: FERNADES e LONA, 2004).

2.4. Técnicas de Polimerização

Durante o processo de polimerização, é importante o controle da massa molar média e da distribuição de massas molares, bem como a capacidade de manuseio da massa polimérica formada. Dependendo da forma com que se pretende obter o polímero final, vários arranjos físicos podem ser empregados, sendo os principais a polimerização em

massa, em solução, em emulsão ou em suspensão. Segundo Pereira (2012), os processos de polimerização em emulsão e em suspensão são heterogêneos, o que possibilita a produção do material na forma de partículas. Entretanto, esses processos reduzem o volume útil do reator, pois requerem o uso de um meio dispersante. Isso faz com que resinas comerciais produzidas em grandes escalas sejam normalmente fabricadas em processos em massa contínuos

A polimerização em massa é uma técnica simples, homogênea, que emprega monômero e iniciador, sem adição de qualquer diluente, não havendo a formação de subprodutos no meio reacional. A reação radicalar em massa pode ser iniciada termicamente ou por radiação, só sendo necessário adicionar monômero ao meio reacional, resultando num polímero com alto grau de pureza. Por ser uma polimerização altamente exotérmica, há dificuldades para o controle da temperatura e da agitação do meio reacional, que rapidamente se torna viscoso, favorecendo a ocorrência do efeito gel. Dessa maneira, é necessário o uso de agitação constante durante a polimerização para que haja a remoção do calor de polimerização (CANEVAROLO, 2006; MANO e MENDES, 2004).

Uma maneira de contornar esse problema da agitação é o processo de polimerização em massa-suspensão. Esse processo apresenta uma primeira etapa em que a polimerização é realizada em massa, com o monômero e o iniciador como únicos componentes. Quando se atinge uma determinada conversão, o conteúdo do reator é transferido para outro reator que contém uma solução aquosa do estabilizante, onde a reação continua como uma polimerização em suspensão, até que se atinja a conversão desejada (JAHANZAD *et al.*, 2008).

2.4.1 Iniciador e Tempo de Meia Vida

Dentre os vários tipos de iniciadores radicalares existentes, os mais utilizados são os peróxidos orgânicos e os azo-compostos. O peróxido de benzoíla (BPO) é um dos peróxidos orgânicos mais utilizados e sua taxa de decomposição pode ser afetada pelo meio reacional (tipo de polaridade e concentração de solvente). Logo, a comparação da taxa de decomposição entre dois peróxidos deve ser feita com base em dados obtidos em um mesmo tipo de solvente. Já a constante de decomposição dos azo-compostos não varia muito com o sistema de polimerização usado e o AIBN, ou azobis(isobutironitrila) é o iniciador mais usado em pesquisa, devido a sua ótima estabilidade perante o meio

reacional (FERNANDES e LONA, 2004). Embora os peróxidos sejam mais utilizados como iniciadores por causa dos preços mais vantajosos, os azo-compostos são preferidos quando se deseja a obtenção de materiais com baixo grau de ramificação (MACHADO *et al.*, 2007). A Figura 2.8 exibe as estruturas moleculares de ambos iniciadores citados acima.

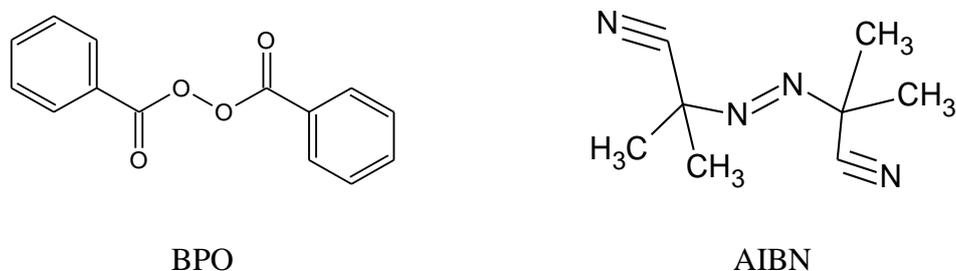


Figura 2.8. Estrutura molecular dos iniciadores peróxido de benzoíla e azobis(isobutironitrila).

Quando se trata de iniciadores, é comum fazer uma pré-seleção de qual iniciador utilizar por meio da verificação do tempo de meia vida, que é o tempo que leva para que metade da massa do iniciador se decomponha numa determinada temperatura de operação. Esse tempo pode ser influenciado pela estabilidade do radical formado; quanto mais estável for o radical, menos estável será o peróxido. Além disso, o efeito eletrônico e o fator estérico também podem influenciar a atividade do peróxido, já que peróxidos altamente tensionados são menos estáveis. A Tabela 2.1 fornece alguns valores de meia-vida para o BPO e o AIBN (FERNANDES e LONA, 2004).

Tabela 2.1. Tempo de meia-vida de iniciadores orgânicos utilizados em polimerizações radiculares (adaptado de Machado *et al.*, 2007).

Iniciador	Tempo de meia-vida						
	50 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
AIBN	74 h	4,8h	-	21 min	7,2 min	-	-
BPO	-	13 h	3,8 h	1,2 h	24 min	8,4 min	3 min

2.5. Incorporação *In Situ*

Um processo que vem recentemente sendo utilizado para a produção de polímeros é a incorporação de compostos e cargas durante as próprias reações de polimerização, visando à modificação das propriedades finais do material e ao desenvolvimento de aplicações específicas desejadas. A adição desses materiais durante o processo de polimerização em geral promove uma mistura mais homogênea dos materiais e, conseqüentemente, melhor desempenho mecânico (MELO, 2009).

Um exemplo de incorporação *in situ* é a produção do poliestireno de alto impacto (HIPS), ilustrada na Figura 2.9. O poliestireno comum (PS) é um polímero vítreo à temperatura ambiente e suas moléculas contêm anéis benzeno, que atraem os anéis das outras moléculas e dão origem a um empacotamento das cadeias poliméricas. Por isso, o polímero apresenta baixa mobilidade local de segmentos de cadeia, resultando em baixa absorção de energia sob impacto. Já o HIPS é produzido por intermédio da incorporação *in situ* de uma pequena carga de polibutadieno (PB) ou poli (estireno-co-butadieno) (SBR) na reação de polimerização do estireno. A adição de um componente amorfo flexível na matriz de poliestireno ocasiona o aumento da adesão interfacial entre as duas fases, devido à interação química entre esses dois componentes. Conseqüentemente, as propriedades mecânicas sob impacto são superiores, quando comparadas às do poliestireno puro ou das blendas de poliestireno e borracha. Além disso, esse método diminui a degradação do polibutadieno, em comparação com a mistura mecânica, que requer elevadas temperaturas e provoca a oxidação das duplas ligações (GRASSI *et al.*, 2001; CASIS *et al.*, 2006).

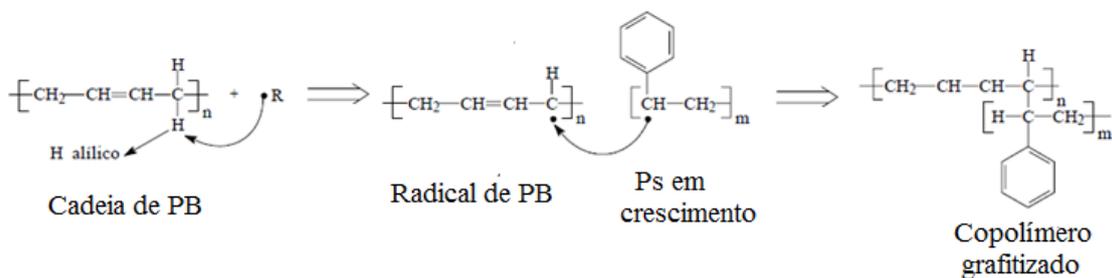


Figura 2.9. Mecanismo simplificado de reação do HIPS (Fonte: GRASSI *et al.*, 2001)

Um processo comercial bastante utilizado para a produção do HIPS é o de polimerização em massa na presença de 5 a 10% em massa de polibutadieno, iniciador e antioxidante (para prevenir a formação de reticulação). O teor de borracha em resinas comerciais obtidas nesse processo está limitado a 14% em massa devido à alta viscosidade do meio, sendo o conteúdo de borracha normalmente inferior a 10% em massa. Alguns produtos feitos desse material são cabides, embalagens para pastas, disjuntores, bandejas para alimentos, revestimentos internos de refrigeradores e brinquedos (GRASSI *et al.*, 2001).

O HIPS também pode ser obtido por meio da polimerização em massa-suspensão, em que numa primeira etapa o PB é dissolvido no estireno e polimerizado em massa até uma conversão de no máximo 30%. Em seguida, a mistura é transferida para um reator de polimerização em suspensão, onde a reação continua até a conclusão (JAHANZAD *et al.*, 2008). Segundo Melo (2009), se a reação fosse feita em suspensão desde o início, a forte agitação da polimerização impossibilitaria o arranjo das moléculas.

Lourenço e Felisberti (2008) também estudaram o processo de *polimerização in situ* por meio do preparo de misturas de poliestireno (PS) e terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) numa polimerização em massa. O EPDM é um polímero elastomérico com elevada resistência à degradação por oxidação e exposição a intempéries. Os autores observaram que tanto a quantidade de EPDM incorporado quanto a temperatura de reação influenciaram as taxas de degradação do material e o tamanho dos domínios de EPDM formados. Além disso, as propriedades obtidas foram similares, porém melhores que aquelas obtidas por simples misturas mecânicas.

Santos (2012), estudou a adição *in situ* de cargas inorgânicas (sulfato de bário, dióxido de zircônio, hidroxiapatita e sílica) e sua influência sobre as distribuições de tamanhos de partículas durante polimerizações em suspensão do MMA. Em geral, ao incorporar cargas inorgânicas na matriz polimérica é necessário realizar algum procedimento para modificação da superfície da carga, de maneira a compatibilizá-la com a matriz orgânica. Entretanto, os resultados do trabalho mostraram que a adição *in situ* da carga não modificada também foi capaz de exercer influência sobre algumas características da reação, entre elas a evolução dos tamanhos das partículas poliméricas formadas. O autor concluiu que as cargas inorgânicas dos compostos BaSO₄ e a SiO₂ foram as que apresentaram maior influência sobre as distribuições de tamanho das partículas de PMMA. Além disso, em função da aplicação final pretendida, o material obtido por meio da adição *in situ* da carga, mesmo sem modificação química, apresentou

inúmeras vantagens quando comparado ao material obtido misturando manualmente a carga com as partículas poliméricas.

Como visto, a polimerização *in situ* pode resultar em propriedades interessantes, que podem ser aplicadas em situações específicas. Com isto, vem crescendo o número de pesquisas nesta área e o uso deste tipo de reação, não só para produzir polímeros novos, mas também para a reciclagem de materiais usados. Em 2009, Melo propôs uma técnica de reciclagem de PS por meio da incorporação *in-situ* de copos descartáveis durante a polimerização em suspensão do estireno. A incorporação era feita inicialmente por meio da adição e solubilização de PS em estireno, com posterior transferência para o reator. O PS utilizado foi produzido em laboratório e obtido comercialmente, verificando-se os diferentes comportamentos cinéticos e distribuições do tamanho de partículas. Observou-se que a incorporação do polímero não afetou a conversão do monômero; porém, a diferença na massa molar média do poliestireno incorporado provocou uma grande variação na viscosidade das soluções poliméricas iniciais e, conseqüentemente, uma grande diferença nos tamanhos médios de partículas. Notou-se também que impurezas, dentre elas os aditivos que são utilizados para evitar a degradação do material, atuaram como agentes de transferência de cadeia, diminuindo a massa molar média do polímero formado (MELO, 2009).

Prado (2013) desenvolveu um trabalho de reciclagem com adição *in situ* de poliestireno expansível (EPS), um material muito utilizado para armazenagem de alimentos, com boa capacidade de isolamento térmico e baixa massa específica, porém com elevada inflamabilidade. A autora sintetizou EPS na presença de Trifenil Fosfato (TFF) contendo enxofre elementar como coadjuvante, ao mesmo tempo em que empregou embalagens de EPS pós-consumo como carga no meio reacional. A composição TFF/enxofre elementar conferiu propriedades intumescentes ao EPS e auto extingüibilidade à chama. Os ensaios de caracterizações microbiológicas, migração e caracterizações físico-químicas permitiram concluir que é possível empregar o conjunto TFF/enxofre elementar como aditivo retardante à chama *in situ*, sem prejuízos das propriedades do produto final (EPS) ou do produto embalado, pois não ocorre migração dos microrganismos da embalagem pós-consumo para a embalagem reciclada. Além disso, os ensaios de retardância à chama permitiram concluir que tais aditivos diminuem a velocidade de queima do EPS.

2.6. Propriedades Mecânicas dos Polímeros

Como todo polímero, o poliestireno é um material classificado de acordo com o desempenho, uma vez que o valor e a demanda do produto estão associados às propriedades finais do produto e não à composição ou pureza do material. As propriedades mecânicas dos polímeros definem o comportamento do material quando sujeito a forças externas e sua maneira de resistir a esses esforços. A natureza de resposta depende de fatores como estrutura química, temperatura, tempo e condições de processamento do polímero.

A caracterização do comportamento mecânico pode ser feita atingindo-se ou não a ruptura do material. Na determinação de módulos elásticos, de tensão e de deformação no escoamento, por exemplo, os parâmetros são calculados sem que se atinja a ruptura do polímero. Em contrapartida, tensão e deformação na ruptura e resistência ao impacto são propriedades mecânicas determinadas no limite da resistência destrutiva do polímero (CANEVAROLO 2006).

2.6.1. Análise Dinâmico-Termo-Mecânica

A análise dinâmico-termo-mecânica (DMTA) é uma análise termomecânica apta a produzir informações a respeito do desempenho viscoelástico de um material (SOUZA, 2012). A análise funciona da seguinte maneira: ao ser aplicada uma força senoidal a uma amostra, esta sofre uma deformação que também ocorre de maneira senoidal. A resposta pode ser perfeitamente elástica, em que o ângulo de fase entre a solitação e a resposta é igual a $\delta=0^\circ$; pode ser uma resposta viscosa (ângulo de fase igual a $\delta=90^\circ$); ou ainda uma resposta intermediária, como no caso de polímeros viscoelásticos, com ângulo de fase na fase $0^\circ < \delta < 90^\circ$. É importante ressaltar que, numa resposta perfeitamente elástica, a amplitude da resposta tem o mesmo valor da amplitude da solitação aplicada, enquanto que nas outras respostas esse valor é menor (MENARD, 2008; CHARTOFF et al., 2009).

A deformação (ε) sofrida pela amostra oscila de acordo com a seguinte equação:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\omega t) \quad (2)$$

onde ε_0 é a amplitude máxima da tensão, ω é a frequência e t é o tempo.

A resposta dessa perturbação é a tensão, que também varia em acordo com a Equação 3, defasada da deformação por um ângulo δ . A Figura 2.10 ilustra a variação da tensão e da deformação com o tempo.

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos \delta \cos(\omega t) - \sigma_0 \text{sen} \delta \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

Na Equação 3, a componente $\sigma_0 \cos \delta$, também conhecida como E' , está em fase com a deformação e diz respeito à energia elástica armazenada e à rigidez do material. Já a componente $\sigma_0 \text{sen} \delta$, é defasada em 90° com a deformação e está relacionada a energia viscosa dissipada (E''). Esta dissipação de energia é atribuída ao movimento de longos segmentos da cadeia principal ou a relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações (CANEVAROLO, 2004; LUCAS *et al.*, 2001).

Há ainda, uma grandeza denominada tangente de perda, ou $\tan \delta$, que é a razão entre a energia dissipada e a energia potencial máxima armazenada pelo material. Essa grandeza está diretamente relacionada à resistência ao impacto. Logo, para uma mesma “família” de polímeros valores pequenos de $\tan \delta$ indicam materiais mais rígidos, enquanto valores mais altos indicam uma maior capacidade do material dissipar energia e, conseqüentemente, maior a resistência ao impacto (MENARD, 2008).

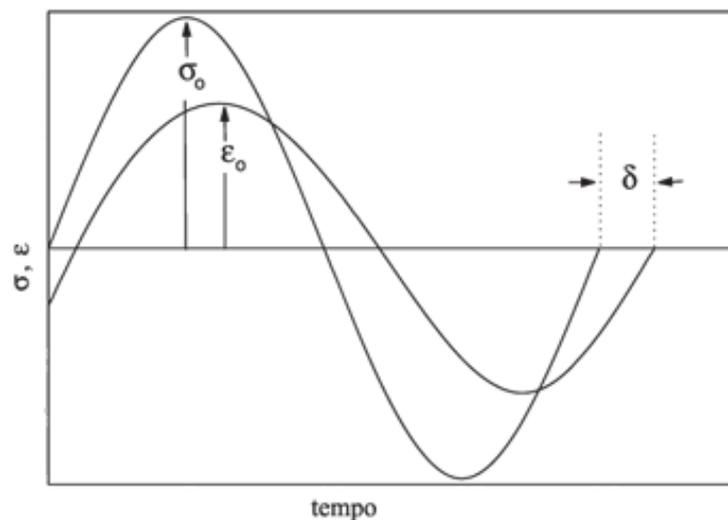


Figura 2.10. Resposta a uma tensão aplicada senoidalmente. (Fonte: MENDIETA-TABOADA, 2008).

O aumento da temperatura, associado à oscilação da amostra e partindo-se de regiões em que as moléculas se apresentam bem comprimidas, permite obter uma relação entre o módulo elástico e a temperatura, sendo possível gerar um gráfico que possibilita identificar uma série de transições térmicas. À medida que aumenta a temperatura, ocorre a expansão do material, aumentando o volume livre entre as moléculas e permitindo movimentos localizados das ligações, como deformações de estiramento e flexão, assim como movimentos laterais das cadeias. Essa transição é conhecida como gama (T_γ). Com o aumento da temperatura e do volume livre, cadeias laterais e alguns grupamentos começam a ter espaço para movimentação e o material começa a adquirir resistência. Essa transição é conhecida por beta (T_β). À medida que a temperatura continua a aumentar, cadeias localizadas em regiões amorfas começam a apresentar grande movimentação, determinando a transição vítrea (T_g). Finalmente, a movimentação das cadeias é tão grande que passa a ocorrer o escorregamento de uma cadeia sobre a outra e o polímero escoia, caracterizando a fusão (T_m). A Figura 2.11 ilustra um gráfico idealizado da relação entre o módulo elástico e a temperatura, obtido por análise dínamico-termo-mecânica (MENARD, 2008).

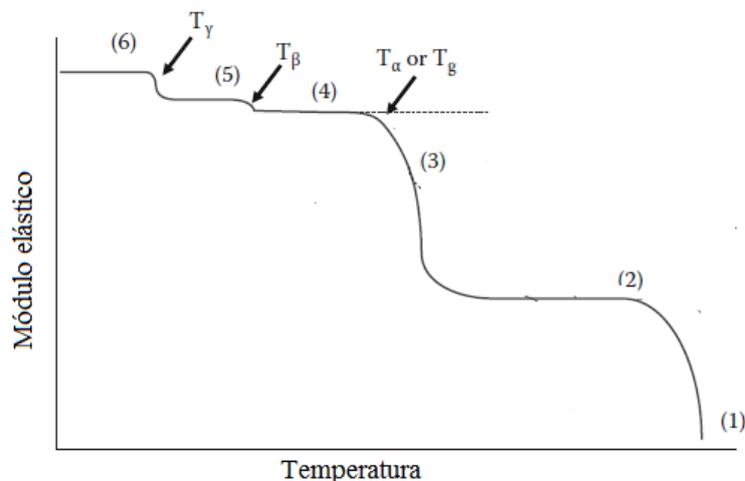


Figura 2.11. Tipos de transições. (6) movimentações locais, (5) flexão e estiramento, (4) grupos laterais, (3) cadeias em regiões amorfas, (2) cadeias principais, (1) fusão (adaptado de MENARD, 2008).

2.6.1.1. Temperatura de transição vítrea

Dentre as transições térmicas citadas anteriormente, a temperatura de transição vítrea é um parâmetro de maior importância, pois muitas propriedades físicas dos polímeros mudam com o surgimento de movimento coordenado entre as cadeias moleculares.

Entende-se por Tg a temperatura abaixo da qual um polímero amorfo se torna duro e frágil (estado vítreo) e acima da qual o mesmo polímero é macio. Em termos experimentais, esta é a temperatura de aquecimento do material a partir da qual os polímeros se tornam mais facilmente deformáveis, ou mais dúcteis, devido ao ganho de movimentos de rotação e translação das moléculas (MITCHELL, 2004). Dessa forma, o valor da temperatura de transição vítrea depende das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia.

A presença de grupos laterais volumosos, átomos laterais polares ou grupos de átomos, ligações duplas e grupos aromáticos na cadeia, tendem a enrijecer a cadeia molecular principal, diminuindo a flexibilidade e aumentando o valor de Tg. Uma pequena quantidade de ramificações tende a reduzir o valor de Tg; entretanto, uma grande densidade de ramificações reduz a mobilidade da cadeia e, conseqüentemente, eleva a temperatura de transição vítrea. Além disso, ligações cruzadas também restringem o movimento e alguns polímeros amorfos possuem uma quantidade tão alta de ligações que o movimento molecular fica quase que impossibilitado e o polímero não possui uma transição vítrea nem o conseqüente amolecimento (CALLISTER, 2001).

2.6.2. Tração

O ensaio de tração consiste na aplicação gradativa de carga de tração uniaxial nas extremidades de um corpo de prova até a ruptura, podendo ser utilizado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais de grande importância em projetos de máquinas e equipamentos mecânicos. Este tipo de ensaio é também bastante utilizado como teste para o controle das especificações da matéria-prima fornecida. Este teste gera um diagrama tensão-deformação que permite calcular propriedades como alongamento, elasticidade e deformação (GARCIA *et al.*, 2012).

Existem dois tipos de deformação típicas que se sucedem quando o material é submetido a uma força de tração: a elástica e a plástica. O comportamento elástico é uma

propriedade mecânica que caracteriza a capacidade do material de retornar a suas formas iniciais após ser submetido a forças externas. Nesta fase, alguns materiais, como os metais, obedecem à Lei de Hooke e as deformações são diretamente proporcionais às tensões aplicadas. Assim, se a tensão for dividida pela deformação, em qualquer ponto, obtém-se um valor constante, chamado de módulo de elasticidade ou módulo de Young (BEER e JOHNSTON, 1995). Esse módulo é a medida da rigidez do material. Quanto maior é o módulo de Young, menor é a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão e mais rígido é o material. O módulo de Young indica assim, uma maior intensidade das forças internas de atração entre os átomos do material (CANEVAROLO 2006).

Terminada a fase elástica, tem início a fase plástica, em que ocorre uma deformação permanente no material, mesmo que se retire a força de tração. Isso ocorre devido a deslocamento permanente dos átomos que compõe e que constituem o material em análise (BEER e JOHNSTON, 1995). A Figura 2.12 ilustra os dois tipos clássicos de deformação que um material pode sofrer.

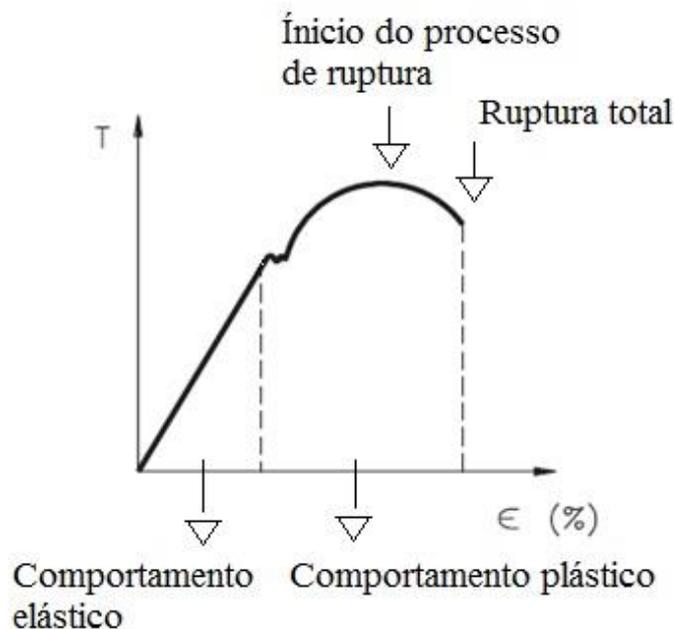


Figura 2.12. Exemplo do comportamento de um material quando é submetido a uma determinada força de tração (adaptado de GARCIA *et al.*, 2012).

Conforme o material em teste se deforma, altera-se também a sua macroestrutura, ocorrendo o endurecimento do material pela deformação plástica, fenômeno também conhecido como encruamento. Nessa fase, a tensão continua subindo, até atingir um valor

máximo num ponto chamado de limite de resistência. Por fim, continuando a força de tração, chega-se à ruptura do material, que ocorre num ponto chamado limite de ruptura (CALLISTER, 2001).

Dois conceitos importantes utilizados nesses testes são a ductilidade e a tenacidade. A ductilidade é a máxima deformação que um material pode suportar até que ele se rompa. Quando o material se rompe sem sofrer deformação é considerado um material frágil (CALLISTER, 2001). Em geral são encontrados 3 tipos usuais de comportamento tensão x deformação para os polímeros:

- Polímero frágil: quebra ainda na fase elástica;
- Polímero plástico: sofre deformação elástica e, em seguida, deformação plástica (semelhante aos metais);
- Polímero elástico: deformação totalmente elástica, em que grandes deformações recuperáveis são produzidas, mesmo quando o material é submetido a pequenos níveis de tensão (apresentada pelos elastômeros).

Tenacidade é a medida de energia necessária para o material sofrer a fratura e está relacionada à área sob a curva de tensão x deformação. Um material dúctil que possui a mesma resistência de um material frágil requer uma energia maior para ser rompido e, portanto, é mais tenaz, como pode ser visto na Figura 2.13 (VAN VLACK, 2000)

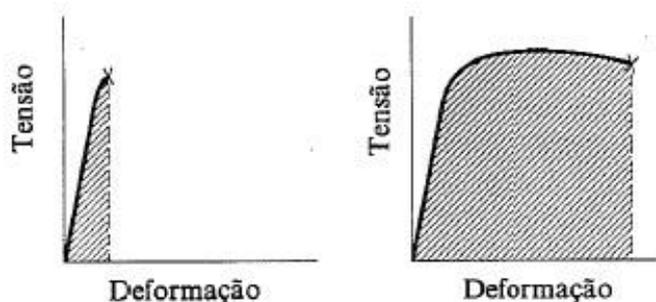


Figura 2.13. Materiais com resistências parecidas e tenacidades diferentes (adaptado de VAN VLACK, 2000)

Khorrani *et al.* (2010) fizeram testes em dois grupos de materiais com a finalidade de estudar a possibilidade do uso de resíduos de pneu em concreto. O primeiro grupo consistia na substituição de agregado grosso por borracha triturada, enquanto o segundo grupo consistia na substituição de cimento por pó de borracha. As substituições foram feitas com 5%, 7,5% e 10% em massa. Os autores reportaram que as resistências à tração

e à flexão diminuíram com a substituição da borracha em ambos os casos, entretanto a resistência à tração teve maior redução no primeiro grupo e a resistência à flexão no segundo grupo. A durabilidade do concreto mostrou ser mais dependente do tipo de borracha usada do que da quantidade de borracha. Por fim, os autores concluíram que a substituição de até 7,5% agregado grosso por pneu triturado e a substituição de até 5% de cimento por pó de borracha não tem efeito significativo sobre as propriedades do concreto.

2.6.3. Resistência ao Impacto

O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico empregado para a análise da fratura frágil de materiais, em que o impacto é obtido por meio da queda de um martelo ou pêndulo de uma altura determinada sobre a peça a examinar. O resultado é representado por uma medida da energia absorvida pelo corpo de prova. Esse tipo de teste é de enorme importância, devido ao grande número de aplicações práticas sujeitas a solicitações desta ordem, como, por exemplo, choques mecânicos em queda e batidas. Além disso, é muito utilizado nas indústrias naval e bélica, além de serem também bastante aplicados a materiais poliméricos e cerâmicos. Os resultados obtidos costumam ser frequentemente utilizados como um fator de decisão na seleção de materiais (GARCIA *et al.*, 2012).

ARAÚJO *et. al.* (1997) adicionaram ao poliestireno resíduos de borracha, oriundos das indústrias de calçados e de pneus, visando tenacificá-lo. Eles estudaram os efeitos da concentração (5-25% em peso) e observaram que a incorporação de resíduos de borracha em poliestireno aumentou significativamente a resistência ao impacto, sendo os maiores valores obtidos a 25% em peso de resíduo. A otimização das propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) foi obtida com 20% em peso de resíduo. Analisou-se também o efeito da granulometria (1200 a 180 μm) dos resíduos nas propriedades mecânicas destas blendas e notou-se que a granulometria provocou pouca ou nenhuma alteração nas propriedades mecânicas das blendas, o que foi atribuído ao fato das granulometrias utilizadas serem muito grosseiras. Comparações mostraram que as propriedades mecânicas de um HIPS comercial, principalmente as de impacto, são bastante superiores às obtidas pelo processo de blendagem mecânica. Chegou-se à conclusão de que as blendas de PS/resíduos de borracha obtidas por mistura mecânica podem ser adequadas às aplicações em que se necessita de poliestireno de médio impacto.

2.7. Comentários Finais

Os resultados da literatura mostraram que a utilização de reações de polimerização *in situ* podem proporcionar a formação de produtos com propriedades físicas ou químicas diferentes das propriedades já existentes. A adição *in situ* de compostos durante as reações de polimerização vem se tornando cada vez mais comum, entretanto ainda não foram encontrados relatos sobre a reciclagem de pneu por meio desse tipo de polimerização. Dessa forma, o presente trabalho visa estudar a adição de pó de pneu durante a polimerização de estireno, avaliando variáveis operacionais como temperatura e concentração, além das propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

Capítulo III

Materiais e Métodos

O presente capítulo tem por objetivo descrever a metodologia adotada e está dividido em 4 partes. A primeira parte contém uma lista dos insumos químicos utilizados durante os experimentos. A segunda parte apresenta uma lista dos materiais e equipamentos utilizados. A terceira parte apresenta uma descrição das caracterizações iniciais, das unidades experimentais que foram usadas para realizar cada experimento, assim como as condições experimentais e as variáveis do processo. Por fim, a quarta parte descreve as técnicas empregadas para a caracterização dos produtos obtidos nas etapas anteriores.

3.1. Insumos Químicos

Segue abaixo uma lista dos insumos químicos utilizados. Os reagentes usados, com exceção do estireno e da água, não foram previamente purificados, sendo usados diretamente como recebidos.

- Acetona P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para limpeza das vidrarias e testes de solubilidade;
- Álcool etílico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 95% de pureza, usado para limpeza das vidrarias e testes de solubilidade;
- Peróxido de benzoíla (BPO), fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usado como iniciador nas reações de polimerização;
- Azobis(isobutironitrila), fornecido pela PETROBRÁS, usado como iniciador nas reações de polimerização e com pureza mínima de 98 %;
- Estireno, monômero fornecido pela NITRIFLEX Resinas S/A estabilizado com terc-butil-catecol e com pureza mínima de 99,5 %;
- Pneu triturado fornecido pela CBL Reciclagem e utilizado em quase todas as caracterizações e reações;
- Metacrilato de metila (MMA), fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, utilizado como solvente nos testes de solubilidade;

Acetato de vinila (VAc), fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usado como solvente nos testes de solubilidade;

- Hidroquinona, fornecida pela Vetec Química Fina com 99% de pureza, usada como inibidor da reação de polimerização quando adicionado às alíquotas retiradas durante a reação;
- Água destilada, usada no preparo da solução de hidroquinona;
- Tetrahidrofurano (THF) PA, fornecido pela VETEC Química Fina, solvente usado como fase móvel para análise em GPC;
- Silicone 200/350 CST, empregado como fluido de troca térmica no banho de aquecimento.

3.1.1. Etapa de Purificação do Estireno

O estireno utilizado durante o trabalho foi submetido a uma etapa de purificação e remoção de estabilizantes. Como o monômero pode polimerizar ao ser exposto a altas temperaturas, foi montado um sistema de destilação a vácuo. A redução da pressão do sistema diminui a temperatura de ebulição do reagente e minimiza a polimerização térmica indesejada. Pérolas de vidro e cerca de 40g de hidroquinona foram adicionados ao fundo do balão de destilação para ajudar a evitar a polimerização térmica.

A unidade de destilação foi montada com os seguintes equipamentos:

- Balão de 5 litros;
- Coluna de destilação com manômetro;
- Condensador;
- Balão de coleta de 1 litro;
- Bomba a vácuo;
- Elevador mecânico;
- *Cold trap*.

A Figura 3.1 mostra uma foto da unidade de destilação a vácuo montada. O *Cold Trap* foi mantido em banho de nitrogênio líquido, para evitar que vapor orgânico se propagasse pelo sistema interno da bomba a vácuo. Após a certificação da vedação do sistema, adicionam-se 2 litros de estireno ao balão de fundo redondo e a bomba foi acionada para despressurizar o sistema até -760mmHg.

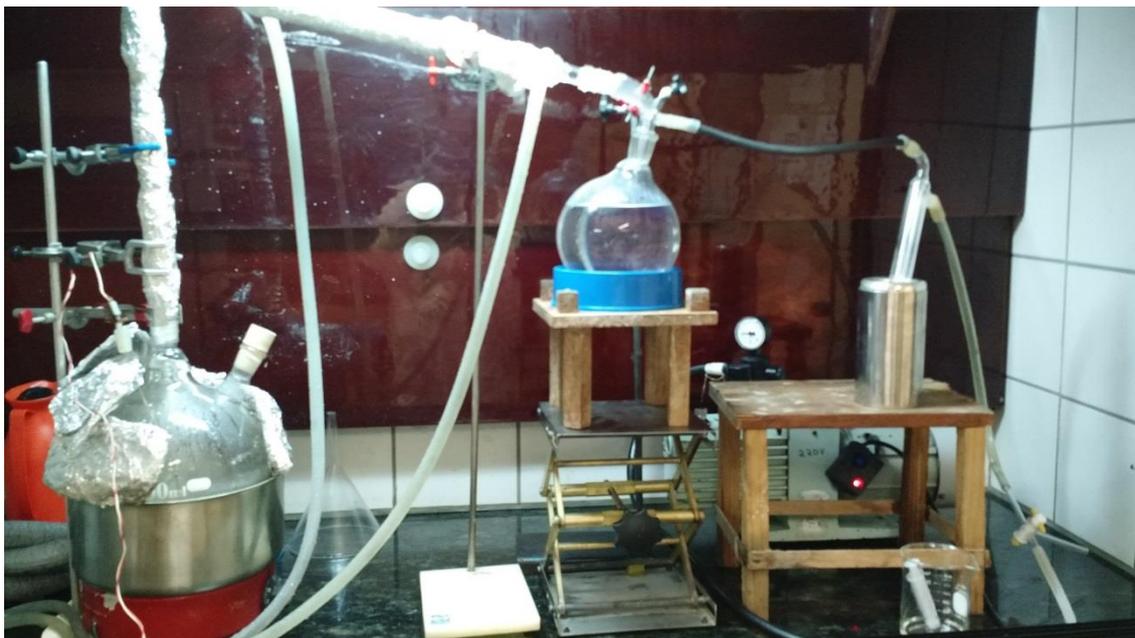


Figura 3.1. Unidade de destilação a vácuo.

Junto com o sistema foi utilizado um controlador de temperatura contendo um termopar, que ficou submerso dentro do fluido a ser destilado, atuando de maneira liga-desliga para controlar o aquecimento da placa de aquecimento. A temperatura de destilação era mantida em torno de 70°C. Foi descartada então a cabeça de destilação, que correspondia aos primeiros 30 ml de líquidos obtidos na destilação. Por fim, monitorou-se atentamente o preenchimento do balão de coleta até o volume equivalente a 2/3 de sua capacidade, para então ser realizado o esvaziamento do mesmo.

3.2. Materiais e Equipamentos

Os materiais e equipamentos empregados nos experimentos, além das unidades reacionais descritas neste capítulo, são listados a seguir.

- Placa de agitação e aquecimento (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), utilizada para homogeneização de misturas e aquecimento de banhos de silicone;
- Balanças (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, pesagem máxima de 210 g e 3100 g, com precisão de 0,01 g), para pesagem de alguns dos componentes da polimerização e das amostras retiradas ao longo da reação;
- Papel alumínio, para a confecção de cápsulas utilizadas na retirada das amostras e medida de conversão;

- Béqueres, com capacidades variando de 50 a 1000 mL, para pesagens dos reagentes, preparação da solução de alimentação e retirada do produto final da reação;
- Funil de vidro para filtrações;
- Estufa a vácuo da fabricante Precision, para a secagem das amostras;
- Estufa de circulação (Quimis, modelo Q314 M-122), com temperatura de 45 °C para secagem das amostras;
- Agitador de peneiras eletromagnético da fabricante Bertel, para análises granulométricas;
- Minirreator de vidro com capacidade de 100 mL (EasyMax™ 102 - Mettler Toledo) encamisado, equipado com termopar, agitador e condensador, utilizado para a realização das reações de polimerização;
- Analisador térmico (Perkin Elmer, modelo STA-6000) utilizado para condução das análises termogravimétricas (TGA);
- Infravermelho com Transformada de Fourier (Thermo, modelo Nicolet 6700), utilizado para análises de FTIR das amostras;
- Analisador de tamanho de partículas (Malvern, Mastersizer 2000) foi empregado para determinação dos tamanhos médios e distribuição de tamanhos de partícula.
- Cubeta de vidro de 4 ml para preparação de amostras para GPC;
- Cromatógrafo de permeação em gel da marca Viscotek (modelo GPC Max VE 2001), equipado com um detector refratométrico da marca Viscotek (modelo VE 3580) e um conjunto de colunas lineares da marca Shodex (modelos KF- 48 804L e KF-805L), com tamanhos máximos de poro de $1,5 \times 10^3$ e 5×10^3 Å. Utilizado para avaliação das distribuições de massas molares;
- Prensa fabricada pela Carver, utilizada na prensagem dos produtos;
- Aparelho Termo Dinâmico-Mecânico fabricado pela Perkin-Elmer, modelo DMA-8000, utilizado nas análises Termo Dinâmica-Mecânicas;
- Máquina de Ensaio universal modelo DL-2000 da EMIC – Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda., utilizada nos ensaios de tração;
- Máquina de impacto fabricada pela Custom Scientific Instruments, utilizada nos testes de resistência ao impacto.

3.3. Caracterização da Borracha

Inicialmente, com a finalidade de caracterizar o pneu (principal matéria-prima), foram feitos alguns testes, como análise termogravimétrica, análise de tamanhos, análise de FTIR e teste de solubilidade.

3.3.1. Distribuição de Tamanhos de Partícula (Malvern)

A determinação da distribuição de tamanhos de partícula da borracha foi feita com auxílio da técnica de espalhamento de luz. O equipamento possui um sistema de detectores para espalhamento frontal, lateral e posterior de luz. A fonte é um laser néon de hélio, cujo comprimento de onda característico é de 632,8 nm. Seu limite de detecção varia entre 0,1 e 1000 micra. As amostras foram preparadas dispersando cerca de 200 mg de amostra em 5 ml de etanol.

3.3.2. Análises Termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas na faixa de 50 a 700 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram preparadas colocando cerca de 10 a 20 mg de material em um cadinho de alumina adequada para o uso no equipamento. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, utilizando nitrogênio na vazão de 20 ml/min e pressão de 40 psi. A caracterização foi feita com o intuito de observar a degradação do material como função da temperatura.

3.3.3. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas na região do infravermelho médio (4000- 400 cm^{-1}) em modo de reflexão total e com resolução de 4 cm^{-1} . Cada espectro era registrado como resultado da média de 128 scans. O equipamento possui um acessório Smart Orbit que permite a utilização direta da amostra em pó, sem a necessidade de preparo de pastilhas.

3.3.4. Teste de inchamento e teor de solúveis

Inicialmente o pó de pneu foi peneirado e separado em 2 faixas: uma de 150 a 212 μm e outra com tamanhos acima de 212 μm . Os testes de inchamento e teor de solúveis

foram feitos utilizando essas duas faixas de tamanho e 5 produtos comumente utilizados num laboratório de polimerização: MMA, acetato de vinila, água, estireno e tolueno.

Para cada faixa de tamanho e solvente, foram preparados em um béquer, misturas contendo 5 e 15 % em massa de pó de pneu. Essas misturas foram agitadas por 2 horas em placa de agitação, filtradas em funil de vidro, pesadas, colocadas para secar e por fim, pesadas de novo. A Figura 3.2 ilustra esse procedimento até o momento em que se faz a primeira pesagem.

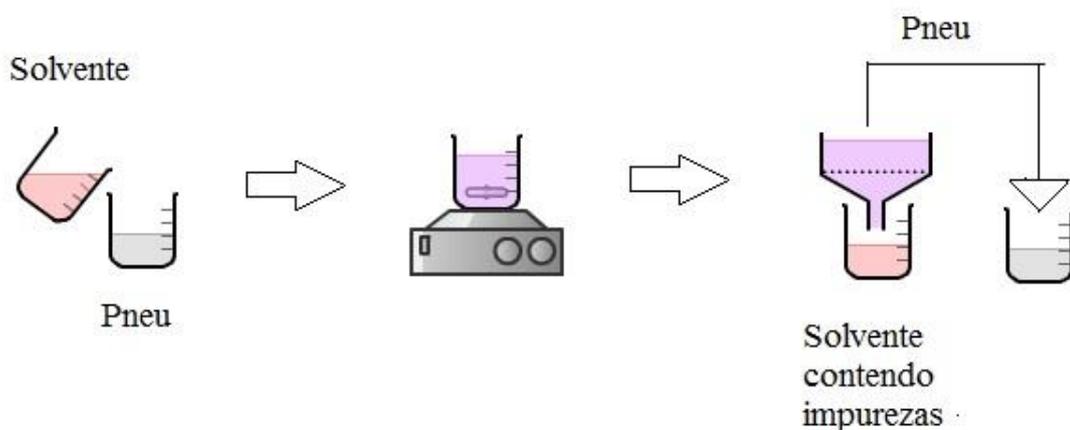


Figura 3.2. Esquema ilustrativo do procedimento de inchamento.

3.4. Reações

3.4.1. Estudo da Cinética de Polimerização

Para estudar a cinética de polimerização foram feitas polimerizações em massa utilizando um sistema de reações em tubos de ensaio. A mistura reacional foi preparada com uma massa total de 4 g em cada tubo de ensaio. Desse total, 1% em massa (0,04 g) foi de iniciador. As condições experimentais utilizadas nas reações estão apresentadas na Tabela 3.1. O plano seguiu um desenho fatorial a quatro níveis para o teor de pó de pneu e a três níveis para a temperatura, resultando em 12 experimentos. O objetivo do plano era o de permitir uma análise de *screening* detalhada dos efeitos combinados de composição e temperatura de reação.

Tabela 3.1. Planejamento experimental das polimerizações em massa

Reação	Borracha (g)	Estireno (g)	Temp. (°C)	Tempo (h)
R1	0,1	3,86	100	5
R2	0,2	3,76	100	5
R3	0,1	3,86	110	5
R4	0,2	3,76	110	5
R5	0,1	3,86	120	5
R6	0,2	3,76	120	5
R7	0,4	3,56	100	7
R8	0	3,96	100	1,5
R9	0,4	3,56	110	7
R10	0	3,96	110	3
R11	0,4	3,56	120	7
R12	0	3,96	120	3,5

Na preparação, o iniciador foi previamente dissolvido no monômero, utilizando-se um béquer e um bastão de vidro. Em seguida, a mistura foi adicionada à borracha contida no tubo de ensaio. Posteriormente, os tubos de vidro foram vedados e mergulhados num banho termostático preenchido com silicone, previamente aquecido e mantido a temperatura constante durante toda a reação. As amostras foram recolhidas regularmente a cada 15 minutos durante a primeira hora de reação e a cada 30 minutos no tempo restante. Ao final de cada intervalo estipulado, as amostras foram coletadas em cápsulas de alumínio, contendo solução de hidroquinona 1%, previamente preparada. A Figura 3.3 ilustra o procedimento descrito acima.

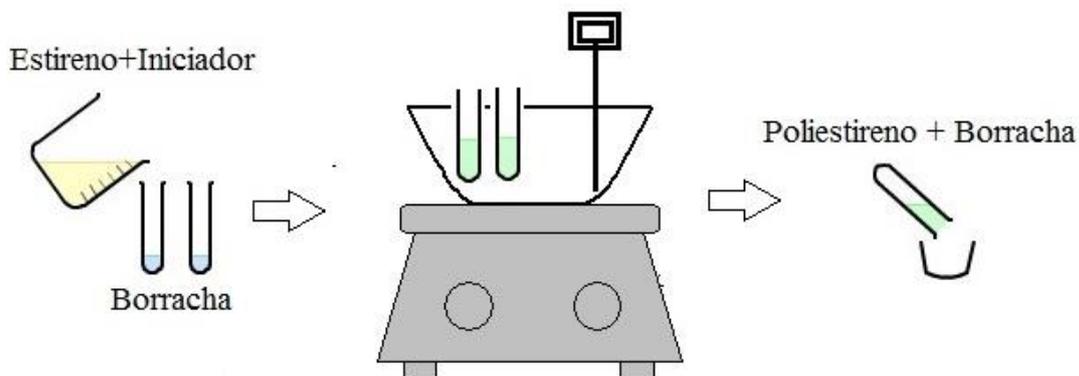


Figura 3.3. Esquema ilustrativo do procedimento experimental das reações de polimerização

Por fim, as cápsulas foram pesadas e colocadas na estufa a vácuo na temperatura ambiente, até a obtenção de massa constante para o cálculo de conversão por análise gravimétrica. A conversão foi calculada com auxílio da Equação 4.

$$\chi_p = \frac{M_{pol}}{M_a} = \frac{M_s - M_c - M_h * 0,01}{(M_a + M_c + M_h) - (M_c + M_h)} \quad (4)$$

onde χ_p é a conversão; M_{pol} é a massa do polímero seco; M_a é a massa da amostra coletada; M_s é a massa da amostra seca; M_c é a massa do cadinho e M_h é a massa da solução de hidroquinona.

3.4.1.1. Cálculo do erro experimental

Em muitos casos, a realização de muitas repetições de experimentos pode ser inconveniente por diversas razões. Para contornar este problema e obter uma boa estimativa dos erros, um experimento é normalmente incluído no centro do planejamento (nível zero), em que os valores médios dos níveis de todas as variáveis é empregado (TEÓFILO e FERREIRA, 2006). Portanto, com o intuito de calcular o erro experimental, realizou-se uma triplicata no ponto equivalente a $T=110\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{Carga}=5\%$.

Com base nas réplicas, calcularam-se a média (\bar{x}), a variância (s^2) e o desvio padrão (s), para cada ponto de conversão (x_i), de acordo com as Equações 5, 6 e 7, respectivamente. Esses valores, podem ser vistos no Apêndice A.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (5)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)} \quad (6)$$

$$s = \sqrt{s^2} \quad (7)$$

Admitindo que os erros encontrados seguem uma distribuição normal, utilizou-se o teste F de Fisher, com um intervalo de confiança de 95%, para comparar as variâncias em cada ponto analisado (Equação 8):

$$F = \frac{S_X^2}{S_Y^2} \quad (8)$$

Como mais de 95 % dos resultados encontraram-se dentro do intervalo do Teste F, considerou-se que as variâncias eram iguais e que o valor mais preciso da variância podia ser calculado com auxílio da Equação 9.

$$S^2 = \frac{\sum v_i S_i^2}{\sum v_i} \quad (9)$$

onde S_i^2 representa a variância em cada ponto e v_i é o número de graus de liberdade usado para o cálculo das variâncias.

Os valores do erro no ponto central também foram considerados constantes para toda a região experimental e calculados com auxílio da Equação 10:

$$\text{Erro} = \frac{2 S}{\sqrt{N}} \quad (10)$$

onde N é o número de experimentos e erro representa o nível de incertezas de médias calculadas com N pontos, de acordo com a distribuição normal e grau de confiança de 95%.

Os resultados do teste F, assim como as variâncias e os erros também podem ser vistos no Apêndice A.

3.4.2. Inchamento da Borracha

Inicialmente, antes das reações de polimerização no minirreator e na estufa, o pneu passou por uma etapa de preparação que consistia em inchar a borracha com estireno, de modo que o elastômero funcionasse como matriz da reação. Para isso, a borracha, o estireno e o iniciador foram misturados em um béquer, sendo este último previamente dissolvido no monômero. A mistura contendo 15 % em massa de pneu foi então colocada numa placa de agitação, agitada durante 1 hora e, em seguida, filtrada com auxílio de um funil de vidro para retirar o excesso de estireno, restando assim somente a borracha inchada, como ilustra a Figura 3.4. Utilizou-se 15% em massa de pneu para esse procedimento pois para valores maiores que 15%, todo o estireno era absorvido e parte do pneu ainda se encontrava seco, desfavorecendo a homogeneização do processo.

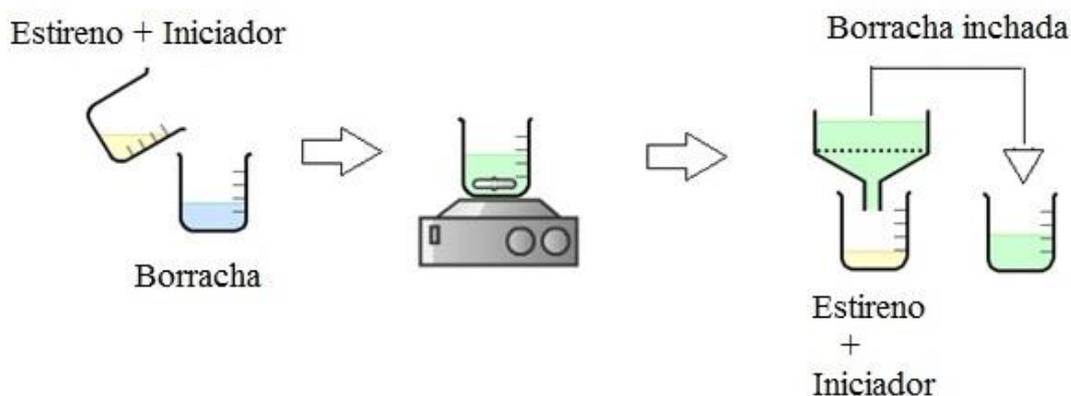


Figura 3.4. Esquema ilustrativo da etapa de inchamento da borracha.

3.4.3. Polimerização em Suspensão

Foram utilizados nas reações de polimerização em suspensão água destilada como meio contínuo, pó de pneu inchado com estireno (proveniente da etapa de inchamento), PVA como agente de suspensão e peróxido de benzoíla ou AIBN como iniciador. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 estão descritas as condições e as quantidades usadas de cada componente na etapa de inchamento e na reação em suspensão.

Tabela 3.2. Condições experimentais da etapa de inchamento.

Reação	Local	Borracha (%)	Iniciador (%)	Estireno (%)	Iniciador Utilizado
R 13	Minirreator	15	1	84	BPO
R 14	Minirreator	15	3	82	BPO
R 15	Minirreator	15	5	80	AIBN

Tabela 3.3. Quantidades de reagente empregadas na polimerização em suspensão.

Reação	Fase		Tempo de reação (h)
	Orgânica (30%)	Inorgânica (70 %)	
	Borracha Inchada (%)	Água (%) PVA (%)	
R 13	100	99,5 0,5	4
R 14	100	99,5 0,5	5
R 15	100	99 1	5

Inicialmente, o PVA foi dissolvido na água, para formar o meio contínuo. Em seguida, transferiu-se a solução de PVA e a borracha inchada para o minirreator (Figura 3.5). Ajustou-se então a velocidade do agitador para 500 rpm e a temperatura para 90 °C dando início à reação. Ao terminar, o produto foi retirado, pesado e colocado em estufa de circulação para secar.



Figura 3.5. Foto do minirreator EasyMax™.

A conversão da reação foi calculada com auxílio da Equação 11:

$$\chi_p = \frac{M_{ps}}{M_e} = \frac{M_{pol} - M_{bor}}{M_{fo} - M_{bor}} \quad (11)$$

onde χ_p é a conversão; M_{ps} é a massa de poliestireno formado; M_e é a massa de estireno presente inicialmente no reator; M_{pol} é a massa de polímero obtido (poliestireno +borracha); M_{bor} é a massa de borracha adicionada no início da reação e M_{fo} é a massa da fase orgânica adicionada ao reator.

3.4.4. Polimerização na matriz elastomérica

Após a etapa de inchamento, 80 gramas de pneu inchado foram adicionadas ao minirreator, onde foram feitas reações nas seguintes temperaturas: 100, 110 e 120 °C. Cada reação durou 4 horas e, após seu término, o produto foi retirado, pesado e colocado em estufa de circulação para secagem.

As reações que foram realizadas na estufa também utilizaram 80 gramas de borracha previamente inchada, porém foram utilizadas temperaturas mais baixas (75 e 85°C), por conta da temperatura de ebulição do estireno ($T = 145^{\circ}\text{C}$ à 760 mmHg) e ao fato de não haver um condensador. Além disso aumentou-se a quantidade de iniciador para 3 ou 5 % e o iniciador usado foi o AIBN. O tempo de reação foi de 7 horas. As Tabela 3.4 e 3.5 resumem as condições experimentais utilizadas em cada reação. A Figura 3.6 mostra a estufa utilizada em algumas reações.

Tabela 3.4. Condições experimentais da etapa de inchamento.

Reação	Local	Borracha (%)	Iniciador (%)	Estireno (%)	Iniciador Utilizado
R 16	Minirreator	15	1	84	BPO
R 17	Minirreator	15	1	84	BPO
R 18	Minirreator	15	1	84	BPO
R 19	Estufa	15	3	82	BPO
R 20	Estufa	15	5	80	AIBN
R 21	Estufa	15	5	80	AIBN

Tabela 3.5. Condições experimentais das reações de polimerização conduzidas no minirreator e na estufa.

Reação	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo de reação (h)
R 16	100	4
R 17	110	4
R 18	120	4
R 19	90	7
R 20	85	7
R 21	75	7



Figura 3.6. Estufa utilizada em parte das reações de polimerização.

As conversões, tanto nas reações conduzidas no minirreator quanto na estufa, foram calculadas com o auxílio da Equação 12.

$$\chi_p = \frac{M_{ps}}{M_e} = \frac{M_{pol} - M_{bor}}{M_a - M_{bor}} \quad (12)$$

onde χ_p é a conversão; M_{ps} é a massa de poliestireno formado; M_e é a massa de estireno presente inicialmente no reator adicionada no início da reação; M_{pol} é a massa de polímero (poliestireno +borracha); M_{bor} é a massa de borracha e M_a é a massa total da amostra introduzida no reator ou na estufa..

3.5. Caracterização do Produto

3.5.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), foi utilizada para determinar as massas molares médias dos polímeros obtidos. Nesta análise, o polímero é solubilizado em THF, para então ser injetado em uma coluna de gel poroso, onde as moléculas maiores são eluídas primeiro, pois não penetram nos poros da coluna. Em contrapartida, as moléculas menores penetram nos poros e precisam que um volume maior de solvente percorra a coluna para que sejam eluídos.

Todos os produtos obtidos por intermédio das reações de polimerização foram analisados por GPC. Para a realização da análise foram solubilizados 3 mg da amostra em 3 mL do solvente. As análises foram realizadas a 40 °C, usando como fase móvel o solvente THF, que foi mantido a uma vazão constante de 1,0 ml/min.

As grandezas usadas para classificar o formato da distribuição de massa molar foram a massa molar média numérica (M_n), a massa molar média ponderal (M_w) e o índice de polidispersão (PD), que é a relação entre a massa molar média ponderal e a massa molar média numérica.

3.5.2. Extração em Tolueno

Sabendo que poliestireno é totalmente solúvel em tolueno, o procedimento de extração em tolueno realizado nos produtos das reações obtidos no minirreator e na estufa, foi feito com o objetivo de verificar se o poliestireno formado durante a reação havia de fato formado ligações ou estava apenas aderido à superfície da matriz. Para realizar a extração, adicionou-se 1 g de borracha para 100 g de tolueno em um balão volumétrico e montou-se um esquema de aquecimento com refluxo. A mistura foi mantida a 120 °C por cerca de 2 horas e no final, após esfriar, foi filtrada a vácuo utilizando um funil de Buchner, papel de filtro e bomba a vácuo. Por fim, o material retido no funil foi colocado para secar em estufa de circulação. Após a secagem, compararam-se os pesos iniciais e finais da borracha. A Figura 3.7 ilustra o procedimento operacional utilizado para a extração. As extrações foram feitas com uma hora e 30 minutos e com três horas, para verificar se o tempo influenciava no resultado.

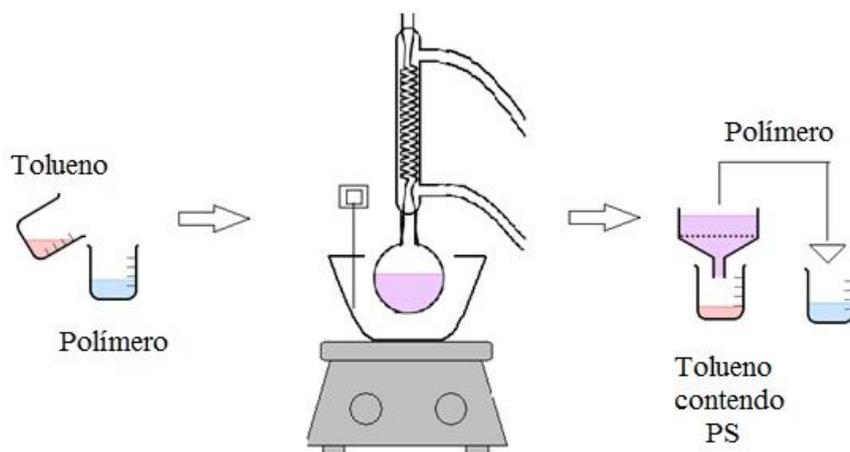


Figura 3.7. Procedimento experimental da extração em tolueno

3.5.3. FTIR

As análises de FTIR, dos produtos obtidos na estufa e no minirreator, utilizaram a mesma metodologia descrita no item 3.3.3.

3.6. Ensaio Mecânicos

3.6.1. Confeção de Corpos de Prova para Ensaio Mecânicos

Para a caracterização das propriedades mecânicas dos polímeros foi necessário realizar a síntese de corpos de prova adequados para cada tipo de teste. Para isto, amostras comerciais de PS, HIPS e pneu, assim como as amostras obtidas no minirreator e na estufa, foram moldadas por compressão em prensa Carver (Figura 3.8) na temperatura de 180 °C e com uma força de 7 toneladas, durante 30 minutos. Após esse tempo, os corpos foram resfriados sob pressão e com circulação de água.



Figura 3.8. Prensa utilizada para moldagem das amostras

Para a prensagem dos corpos foram utilizados moldes tipo sanduíche, com duas placas planas nas superfícies superior e inferior, intercaladas por uma placa vazada. As placas vazadas utilizadas diferiam de acordo com as normas utilizadas em cada tipo de teste, conforme pode ser visto na Figura 3.9.

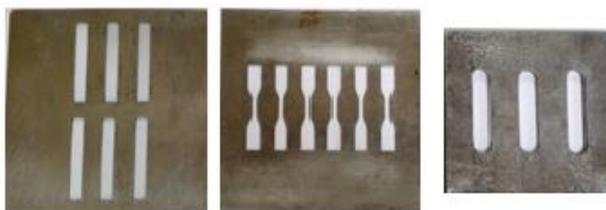


Figura 3.9. Moldes utilizados na prensagem dos corpos de prova nos ensaios de flexão, tração e resistência ao impacto, respectivamente.

3.6.2. Análise Dínamo-Termo-Mecânica

As análises foram realizadas em um equipamento fabricado pela Perkin-Elmer, modelo DMA-8000 (Figura 3.10). Foi escolhido o sistema de fixação unilateral, single cantilever, no qual uma das extremidades permanece estática, fixada à base do equipamento, enquanto a outra é presa a um braço oscilatório, como apresentado na Figura 3.11. A frequência e a amplitude da oscilação foram mantidas constantes e iguais a 1,00 Hz e 0,05 mm, respectivamente. Com o auxílio de um banho termostático, a câmara era resfriada a 10 °C. Em seguida, o banho era desligado e o controlador do equipamento aumentava a temperatura da câmara até 170 °C, a uma taxa constante de 3 °C/min.



Figura 3.10. Aparelho DMA 8000.



Figura 3.11. Sistema de fixação unilateral utilizado no DMA.

Os corpos de prova possuíam dimensões aproximadas de 9,2 mm de comprimento, 9,4 mm de largura e 2 mm de espessura. As medidas foram tomadas com o auxílio de um paquímetro digital, com precisão de 0,01 mm, e inseridas no programa de análise. Assim, foi gerado um fator de forma para cada corpo de prova, que foi utilizado para o cálculo do módulo elástico, do módulo viscoso e da $\tan(\delta)$. Os testes foram feitos com base na norma ASTM 4065-01 que diz respeito à determinação e ao procedimento de testes para análise dinâmico-mecânicas em plásticos.

3.6.3. Ensaio de Tração

O ensaio de tração consiste em submeter o material a um esforço que tende a alongá-lo até a ruptura. O alongamento acarreta um aumento no seu comprimento com diminuição da área da seção transversal, até o momento em que se rompe.

Para os ensaios de tração dessa dissertação utilizou-se uma Máquina de Ensaio modelo DL-2000 da EMIC – Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda., com velocidade de deslocamento de até 1000 mm/min e célula de carga com capacidade máxima de até 2000 kgf. A máquina de tração é hidráulica, movida pela pressão de óleo, e está ligada a um dinamômetro que mede a força aplicada ao corpo de prova.

Primeiramente, definiu-se no software TESC o método com que foi realizado o ensaio de tração, as dimensões do corpo de prova, velocidade do ensaio e de retorno (2 mm/min), os limites de operação do equipamento, a forma de apresentação dos resultados, entre outros. Os corpos de prova foram presos às garras, ajustando manualmente a altura da barra tracionada, de modo que as garras estivessem alinhadas e que não houvesse nenhuma força atuando na célula de descarga. Na Figura 3.12 podem ser vistas as fotos do equipamento e das garras utilizadas.

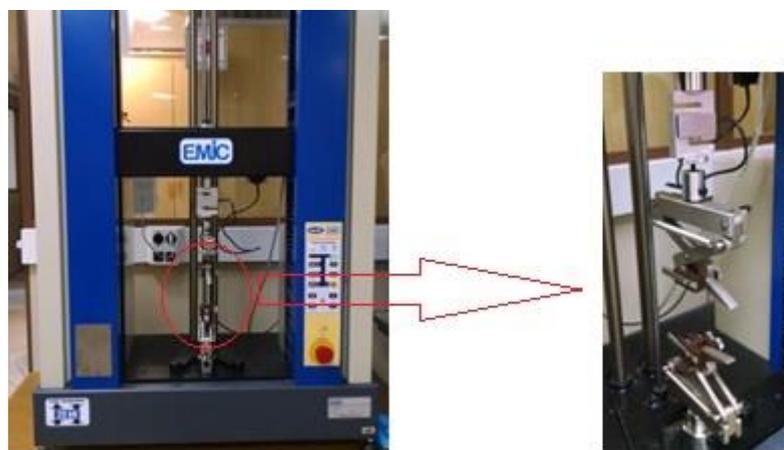


Figura 3.12. Máquina de Ensaio EMIC, modelo DL-2000.

Os corpos de prova utilizados (Figura 3.13) procuraram atender à norma ASTM D638-10 e suas dimensões aproximadas foram de 15 mm de comprimento, 3,2 mm de largura e 1,2 mm de espessura, medidas essas tomadas com o auxílio de um paquímetro digital, com precisão de 0,01 mm. Para cada produto foram feitos 7 ensaios, sendo descartados os dois valores mais discrepantes.



Figura 3.13. Corpos de prova da reação R 18.

No ensaio de tração convencionou-se que a área da seção utilizada para os cálculos era a área inicial (S_0) da seção transversal ao alongamento. Assim, dividindo os valores de força que foram fornecidos pelo programa pela área S_0 foi possível obter os valores de tensão e montar um gráfico tensão x deformação.

3.6.4. Resistência ao Impacto

O objetivo do ensaio de impacto é medir a susceptibilidade relativa de um corpo de prova padrão à carga de impacto de um peso na extremidade de um pêndulo. Os resultados são expressos em termos de energia cinética consumida pelo pêndulo para quebrar o corpo de prova. Para os testes de Izod de resistência ao impacto foram confeccionados 5 corpos de prova, sem entalhe, com dimensões médias de 60,5 mm de comprimento, 12 mm de largura e 6 mm de espessura, conforme a norma ASTM D256-10. Os ensaios foram realizados no laboratório de microcaracterizações de materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, utilizando-se uma máquina de resistência ao impacto fabricada pela custom scientific instrument e com um pêndulo de 6.8 joules.

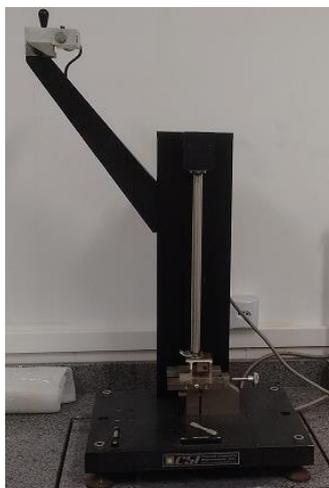


Figura 3.14. Máquina de resistência ao impacto.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

4.1. Caracterização da Matéria-Prima

Inicialmente, foi feita uma caracterização do pneu usado como matéria-prima nas reações de polimerização, a fim de obter uma identificação apropriada do material e uma melhor interpretação dos resultados obtidos. Esse material é proveniente de pneu de caminhão e foi obtido por meio de doação pela empresa CBL Reciclagem, onde passou por uma reciclagem mecânica com separação de componentes, como o aço, e posterior trituração. A Figura 4.1 exibe uma pequena quantidade do material recebido.



Figura 4.1. Amostra de pneu reciclado

4.1.1. Distribuição de Tamanhos de Partícula

A análise de distribuição de tamanhos foi realizada por meio da técnica de espalhamento de luz e o resultado encontra-se na Figura 4.2. Nota-se que o material apresenta uma distribuição larga e tamanhos de partícula elevados, sendo que mais de 50 % do volume apresenta tamanho entre 300 e 800 micrômetros. Segundo Canevarolo (2006), este tamanho é adequado para conduzir reações em suspensão, quando o produto final apresenta partículas com dimensões entre 10 e 1000 μm . Porém, esse tamanho é inapropriado para conduzir polimerizações em miniemulsão, já que estas formam produtos com granulometria de no máximo 1 μm .

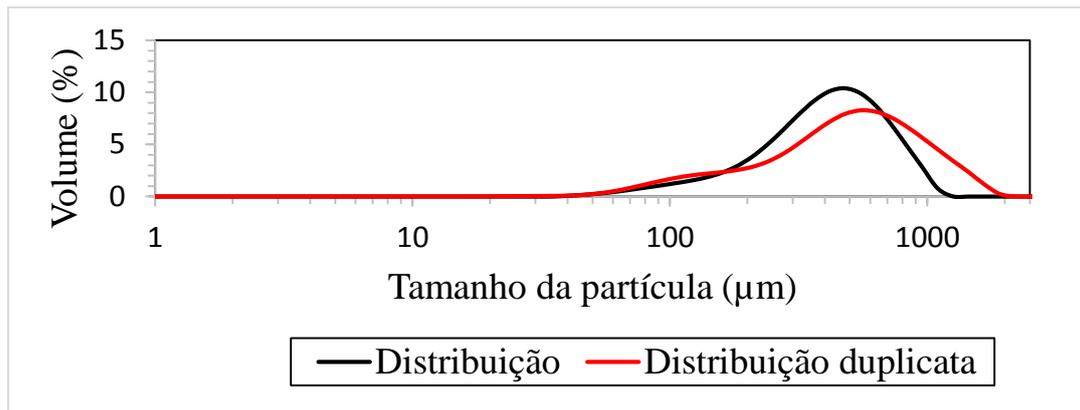


Figura 4.2. Distribuição de tamanhos da amostra de pó de pneu.

É importante ressaltar que a operação de cominuição de borracha é intensiva em energia. Por isso, nenhum esforço adicional foi feito para reduzir o tamanho do pó comercial disponível no Brasil.

4.1.2. Análise Termogravimétrica

É importante conhecer a temperatura na em que se inicia o processo de degradação térmica do material utilizado, a fim de determinar as temperaturas que devem ser utilizadas nas reações e na moldagem do produto final.

O termograma mostrado na Figura 4.3 indica que o pneu se apresenta estável até aproximadamente 200 °C, temperatura na qual começa a ocorrer a degradação. Apesar disso, a degradação mais acentuada tem início aproximadamente em 360 °C, terminando em torno de 490 °C. Também é possível observar que aproximadamente 30 % da amostra não sofre degradação, isso ocorre porque o material apresenta ligações cruzadas, tornando-se portanto um material termorrígido e infusível, resultando na formação de resíduos de carbono (coque). Além disso, pneus são frequentemente aditivados com compostos inorgânicos, como carbonato de cálcio, que compõem o resíduo final. A análise permite afirmar que o processamento do pó de pneu a temperaturas ao redor de 100 °C não deve induzir qualquer degradação significativa no material.

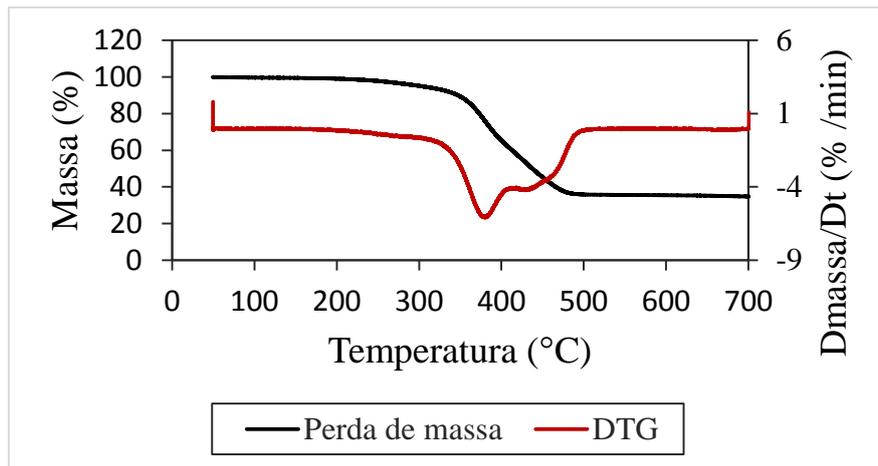


Figura 4.3. Termograma de TGA para o pó de pneu.

O fato dos pneus apresentarem uma composição química bem variada dificulta a identificação da temperatura de decomposição de cada componente. Entretanto, é possível notar dois picos relevantes na perda de massa: um de 36 % entre 300° C e 410° C e outro de 15 % entre 410° C e 600° C.

SILVA *et. al* (2005) estudou a decomposição de pneus por meio de análises termogravimétricas e comparou os resultados com a degradação de borracha natural e de estireno-butadieno (Figura 4.4). Fazendo uma comparação com o trabalho da autora, é possível observar que os picos mencionados anteriormente apresentam temperaturas muito parecidas com os picos da Figura 4.3, indicando assim a possível decomposição térmica de NR e SBR nessas faixas de temperatura.

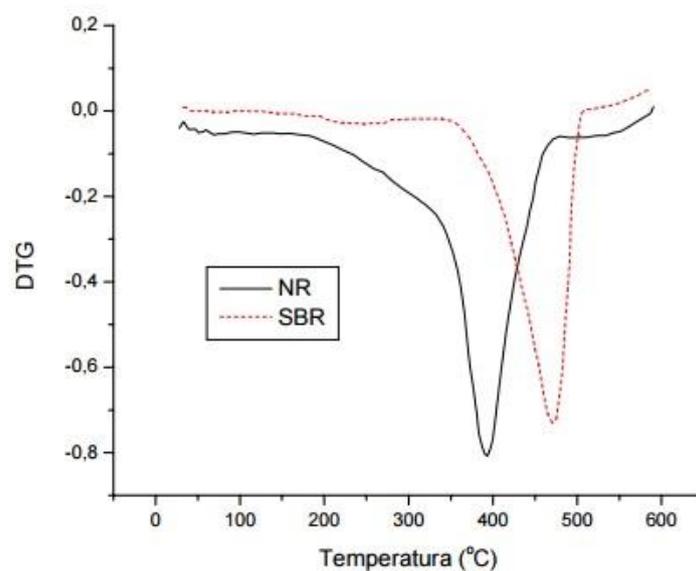


Figura 4.4. Curva de TG de NR e SBR (Fonte: SILVA *et. al*, 2005).

4.1.3. Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de Infravermelho por Transformada de Fourier pode ser vista na Figura 4.5. A interpretação de picos abaixo de 1400 cm^{-1} é complicada, devido ao grande número de vibrações que ocorre nessa região. Como o pneu pode apresentar composições bem variadas, foi feito um estudo somente dos picos mais relevantes.

A análise revela bandas características do grupo C-H de 2800 a 3000 cm^{-1} (pico 1) e da ligação C=C de aromáticos de 1400 a 1600 cm^{-1} (pico 2). A presença de aromáticos era de se esperar, devido à provável presença de SBR na composição do pneu. O grupo C-H é muito comum em compostos orgânicos; entretanto a sua intensidade revela que há uma quantidade grande dessas ligações, fato este que é muito comum em polímeros.

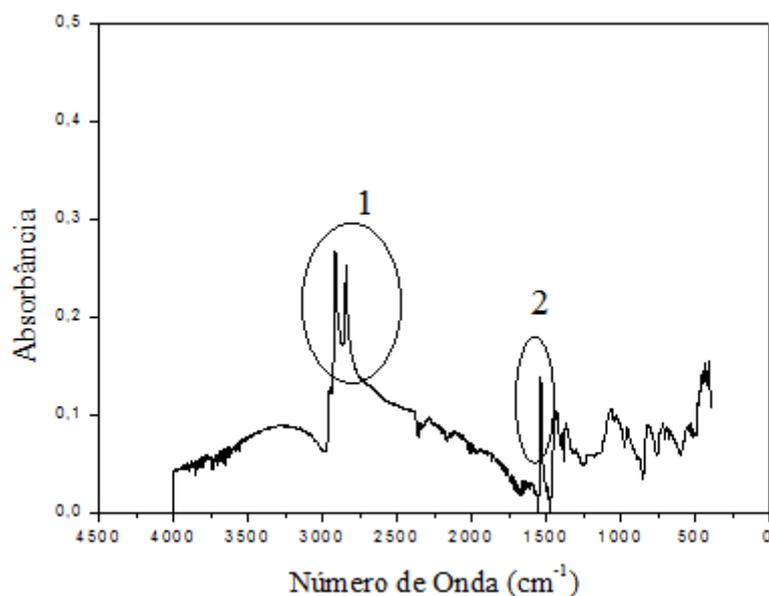


Figura 4.5. Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para o pó de pneu.

4.1.4. Determinação de Inchamento e Teor de Solúveis

Esse teste foi feito para a determinar o percentual de inchamento e teor de solúveis do pneu em 3 reagentes químicos (metacrilato de metila, acetato de vinila e estireno) e 2 solventes (tolueno e água), todos comumente usados em um laboratório de polimerização. Foram feitos testes em duplicatas e o procedimento adotado para este teste encontra-se descrito na Seção 3.3.4.

Primeiramente, foi feita uma análise qualitativa que permitiu verificar que o pneu apresentava uma interação diferente com a água, quando comparada aos outros componentes. Na água as partículas ficavam suspensas e imediatamente após a agitação afundavam; porém, formando uma espécie de película protetora, já que a borracha não é molhada pela água (Figuras 4.5 e 4.6). No caso dos demais componentes químicos, a borracha ficava totalmente imersa, como pode ser visto na Figura 4.7. Comparando estes resultados com a densidade de cada componente (Tabela 4.1), chegou-se à conclusão de que o pneu possui densidade maior que a água e os demais componentes com valor maior que 1 g cm^{-3} . Esse resultado não surpreende, dada a adição usual de compostos inorgânicos pesados para a formulação de borracha.

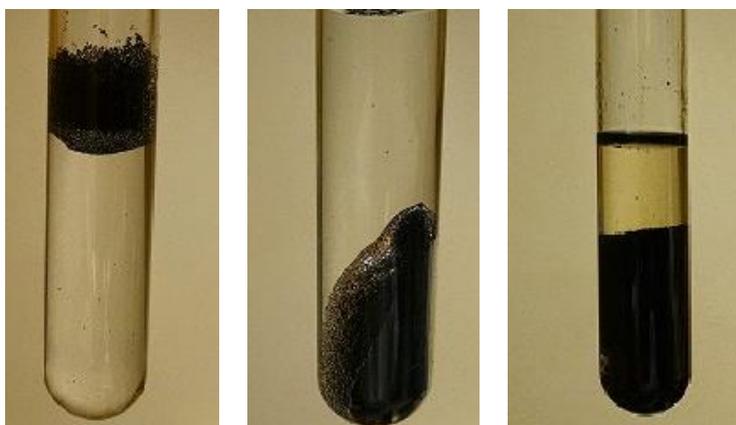


Figura 4.5
Adição do pneu
na água.

Figura 4.6
Pneu na água
após agitar.

Figura 4.7
Adição do Pneu
no MMA.

Tabela 4.1– Densidade dos componentes químicos

Componente	Densidade (g cm^{-3})
Água	1
Acetato de Vinila	0,93
Metacrilato de Metila	0,94
Estireno	0,91
Tolueno	0,87

Em seguida, foi feita uma análise quantitativa dos dados com auxílio dos valores de massa obtidos logo após a filtração (pneu inchado) e depois de secar em estufa (pneu seco). Fazendo-se uma comparação do inchamento das amostras citadas com a estrutura química de cada componente (Tabela 4.2), é possível perceber que, conforme mencionado na literatura quanto menor é a polaridade dos compostos, maior é a interação dos solventes com a borracha e conseqüentemente maior é o inchamento devido à presença de compostos apolares na composição do pneu. A água apresenta valores intermediários de inchamento, mesmo apresentando polaridade mais alta que os demais componentes pois, como visto anteriormente ela forma uma película protetora em volta do pneu que impede que parte da água escoe causando um erro na pesagem do material. Portanto, os valores de inchamento em água devem ser descartados. Já o acetato de vinila apresentou valores negativos devido a erros experimentais pois, apesar de não inchar a borracha, ele dissolveu uma pequena parte dos componentes presentes no elastômero, que ficaram junto com o líquido filtrado.

Nota-se também que o tamanho da partícula não exerceu grandes influência no resultado, indicando que o inchamento é controlado por fatores termodinâmicos. Entretanto, quanto maior é a concentração de borracha no meio, maior é o inchamento. Esse efeito não parece estar muito claro e deve estar relacionado à capacidade do solvente extrair compostos de borracha. Quanto maior é a quantidade de borracha, menor é a capacidade de extração em termos relativos, modificando a natureza da fase borracha.

Tabela 4.2. Inchamento do pneu perante os componentes químicos

	Acet. de Vinila	MMA	Água	Tolueno	Estireno
malha 150 μm (5%)	-11,79%	3,06%	77,41%	104,32%	238,15%
malha 150 μm (15%)	-7,82%	35,98%	36,14%	171,71%	380,10%
malha 212 μm (5%)	-9,56%	7,81%	6,30%	62,32%	165,58%
malha 212 μm (15%)	-5,68%	35,47%	37,38%	160,35%	367,23%
Momento dipolo ($\mu\text{/D}$) (Fonte: LIDE, 2004)	1,79	1,67	1,85	0,375	0,123

Para o teor de solúveis presente na Tabela 4.3, é possível perceber que, com exceção da água, o pneu apresenta uma média entre 7 e 13 por cento de sua massa solúvel nos demais componentes. Os valores mais altos da água não se devem ao fato dela dissolver mais componentes, mas sim ao fato de algumas partículas de pneu terem ficado presas no papel de filtro ao serem filtradas, influenciando o valor da análise. Deve-se perceber que o aumento do teor de pneu reduz a capacidade relativa do solvente extrair material da borracha. A duplicata dos valores calculados para o teor de inchamento e de solúveis em cada componente podem ser vistos no Apêndice B.

Tabela 4.3—Teor de solúveis (% de pneu solúvel nos solventes).

	Acet. de Vinila	MMA	Água	Tolueno	Estireno
malha 150 μm (5%)	11,87%	12,81%	19,68%	13,52%	13,24%
malha 150 μm (15%)	9,27%	9,00%	17,04%	10,14%	7,42%
malha 212 μm (5%)	10,06%	12,06%	23,54%	9,25%	10,13%
malha 212 μm (15%)	6,87%	7,99%	16,52%	9,80%	8,25%

Pode-se concluir que a borracha estudada é um pó que contém uma mistura de NR e SBR em proporção aproximada de 2:1, e que apresenta alta capacidade de inchamento com estireno e que pode ter parte do conteúdo extraído por solventes orgânicos.

4.2. Reações de Polimerização

4.2.1. Polimerizações em Massa

Tendo em vista os resultados anteriores, parece ser boa a oportunidade de utilizar a borracha analisada em reações de polimerização de estireno. As primeiras reações foram conduzidas como polimerizações em massa, com adição *in situ* de pneu reciclado, utilizando temperaturas e concentrações de carga diferentes, a fim de avaliar a influência dessas variáveis sobre a cinética de polimerização do estireno. Para avaliar tal efeito, também foram realizadas reações sem adição de carga. As receitas estão descritas nos procedimentos experimentais da Seção 3.4 e os dados de conversão foram obtidos por meio de análises gravimétricas, como descrito na Seção 3.4.1.

As Figura 4.9 a 4.11 apresentam os dados de conversão com o tempo para cada temperatura de reação. Em todos os gráficos pode ser observado que o aumento da

quantidade de carga de pneu introduzida na reação diminuiu a conversão e a velocidade de reação. Esse fato pode ser justificado pela presença de componentes que atuam como impurezas no material reciclado como enxofre, negro de fumo, anti-oxidantes, agentes anti-chama e até mesmo polibutadieno. Esses contaminantes podem consumir os radicais livres, inibindo a taxa de reação até que sejam consumidos.

Outro fator que pode ter influenciado a conversão é o fato do pneu absorver grandes quantidades de estireno, como visto na Seção 4.14. O inchamento da borracha possibilita que uma parte da polimerização ocorra dentro da matriz elastomérica. Isso pode causar a redução da mobilidade das cadeias em crescimento e, conseqüentemente, fazer com que a conversão aumente de maneira mais lenta. A inibição não se manifesta contudo, na forma de um atraso, mas na forma de menores velocidades de reação, indicando uma inibição lenta dos radicais formados.

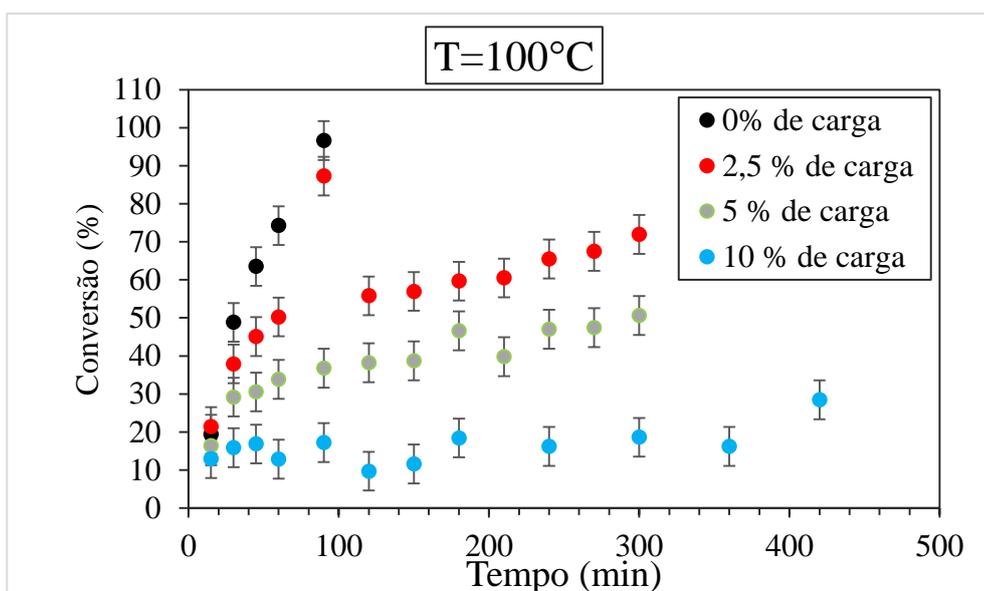


Figura 4.9. Conversões obtidas nas reações de polimerização em massa a 100 °C.

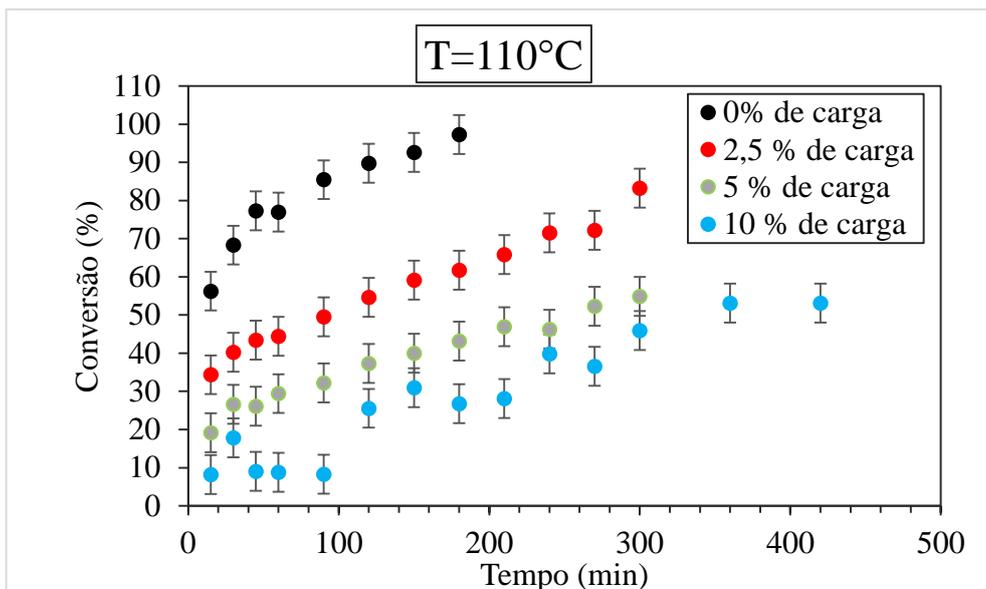


Figura 4.10. Conversões obtidas nas reações de polimerização em massa a 110 °C.

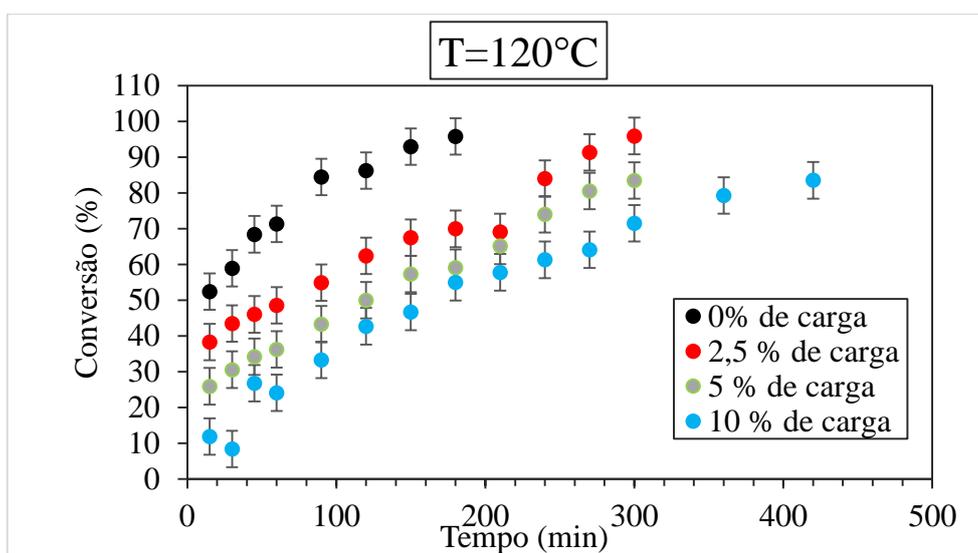


Figura 4.11. Conversões obtidas nas reações de polimerização em massa a 120 °C.

Na Figura 4.11 é possível observar que mesmo com a adição de 10 % de carga de pneu, a inibição na conversão causada pela presença de contaminantes foi bem menor que observadas nas outras temperaturas. Isso pode ser explicado pelo fato do aumento da temperatura favorecer a formação de radicais livres, levando ao aumento da conversão da reação. Além disso, o peróxido de benzoíla utilizado como iniciador possui tempo de meia-vida de 3 minutos a 120 °C (Machado *et al.*, 2007). Esse curto tempo de meia-vida também aumenta a taxa inicial de reação, favorecendo um rápido consumo do iniciador

até o seu esgotamento e rápido aumento da conversão no início do processo, como mostrado nas Figuras 4.9 a 4.11. É portanto o aumento continuado da polimerização térmica que permite o aumento de conversão. Logo, as reações *in situ* com pó de borracha devem ser realizadas nas temperaturas mais altas.

4.2.1.1. Massas molares médias

Também foram avaliadas as evoluções das massas molares médias para as polimerizações em massa. As análises foram feitas por cromatografia de permeação em gel (GPC), como descrito na Seção 3.5.1. Nas figuras 4.12 e 4.13 estão presentes os gráficos de massas molares média ponderal e média numérica para as reações conduzidas com carga e sem carga a 100 °C. Como foram observados comportamentos semelhantes para as outras temperaturas, os gráficos restantes estão presentes no Apêndice C. É importante ressaltar que o erro da análise de GPC é aproximadamente igual a $\pm 10\%$, podendo ser maior ou menor, dependendo do ajuste do modelo da curva de calibração.

Normalmente, na polimerização via radicais livres, a taxa de reação diminui com o tempo, já que monômero e iniciador são consumidos ao longo da reação (ODIAN, 2004). Entretanto, observa-se que para todas as reações houve um aumento nas massas molares média ponderal (M_w) e média numérica (M_n) com a conversão. Isso ocorre devido ao aumento da viscosidade do meio, que reduz a mobilidade das cadeias em crescimento, diminuindo a constante de terminação e favorecendo a propagação das cadeias (efeito gel) (MACHADO *et al.*, 2007). Além disso, a adição de pneu na polimerização favorece ainda mais esse crescimento, pois é possível observar que as reações com adição de carga apresentam valores de massas molares semelhantes ou mais altos do que as reações conduzidas sem carga, mesmo apresentando conversões menores. As massas molares médias mais altas no caso da incorporação *in situ* provavelmente refletem o consumo dos radicais livres gerados pelo BPO no início da reação pelos contaminantes de borracha, resultando em reações mais lentas na presença de menor quantidade de radicais.

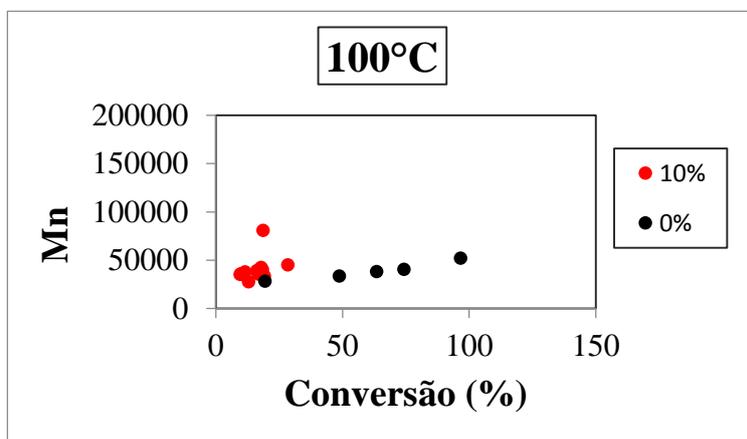
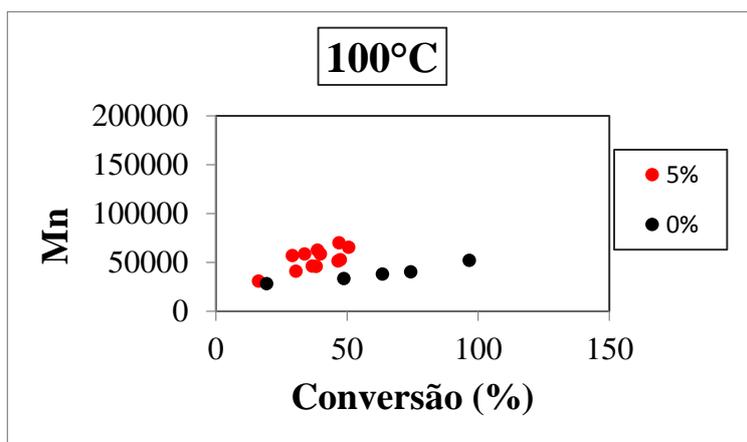
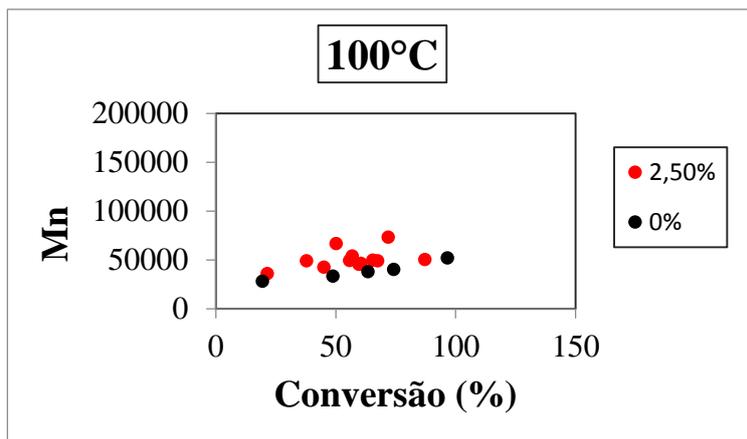


Figura 4.12. Comparação entre as massas molares médias numéricas para as reações feitas a 100 °C.

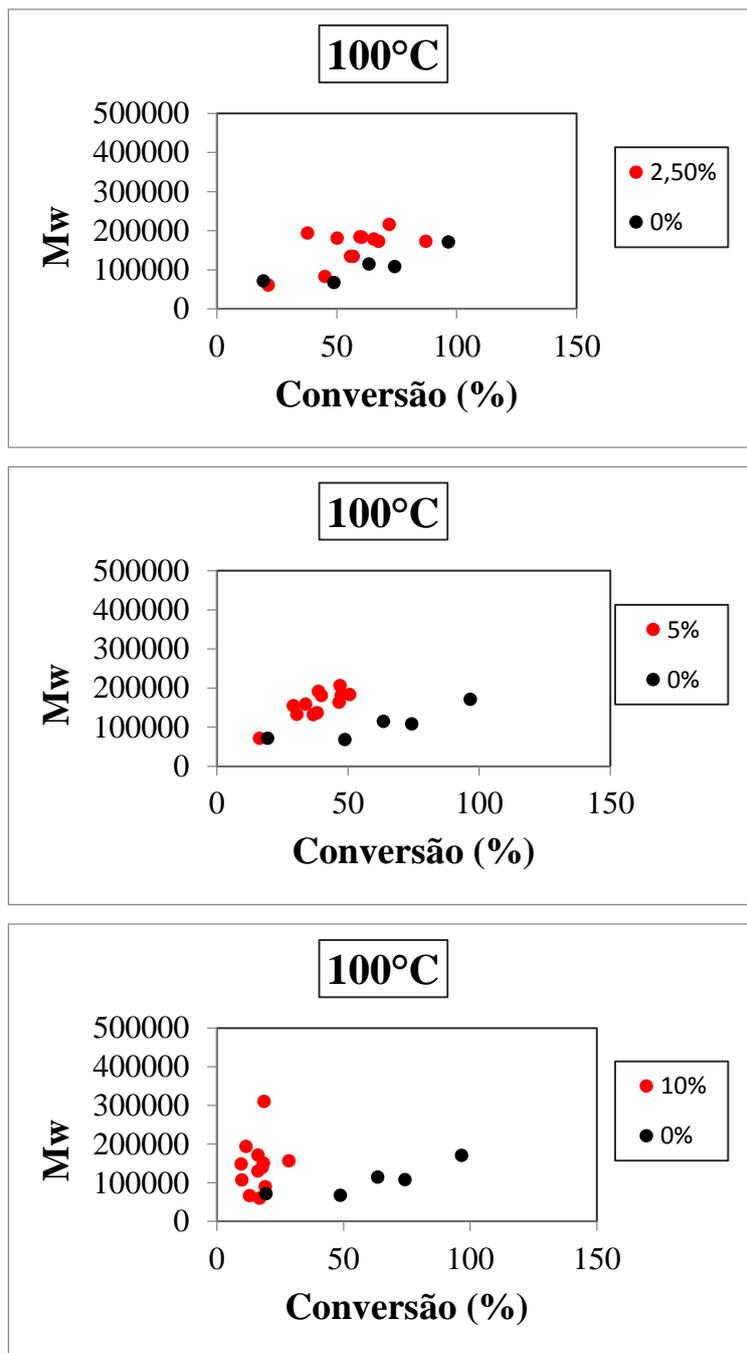


Figura 4.13. Comparação entre as massas molares médias ponderais para as reações feitas a 100 °C.

4.2.1.2. Distribuição das massas molares

Nas Figuras 4.14 a 4.16 são apresentadas as distribuições de massas molares dos produtos obtidos nas reações de polimerização em massa, avaliadas por meio das análises de GPC. Com o intuito de facilitar o entendimento, as Figuras 4.14 e 4.16 mostram somente as distribuições de massas molares no tempo de noventa minutos de reação. A Figura 4.15

exibe as distribuições de massas molares para alguns tempos da reação no ponto central. As demais distribuições de massas molares apresentaram comportamentos similares e podem ser vistas no Apêndice D.

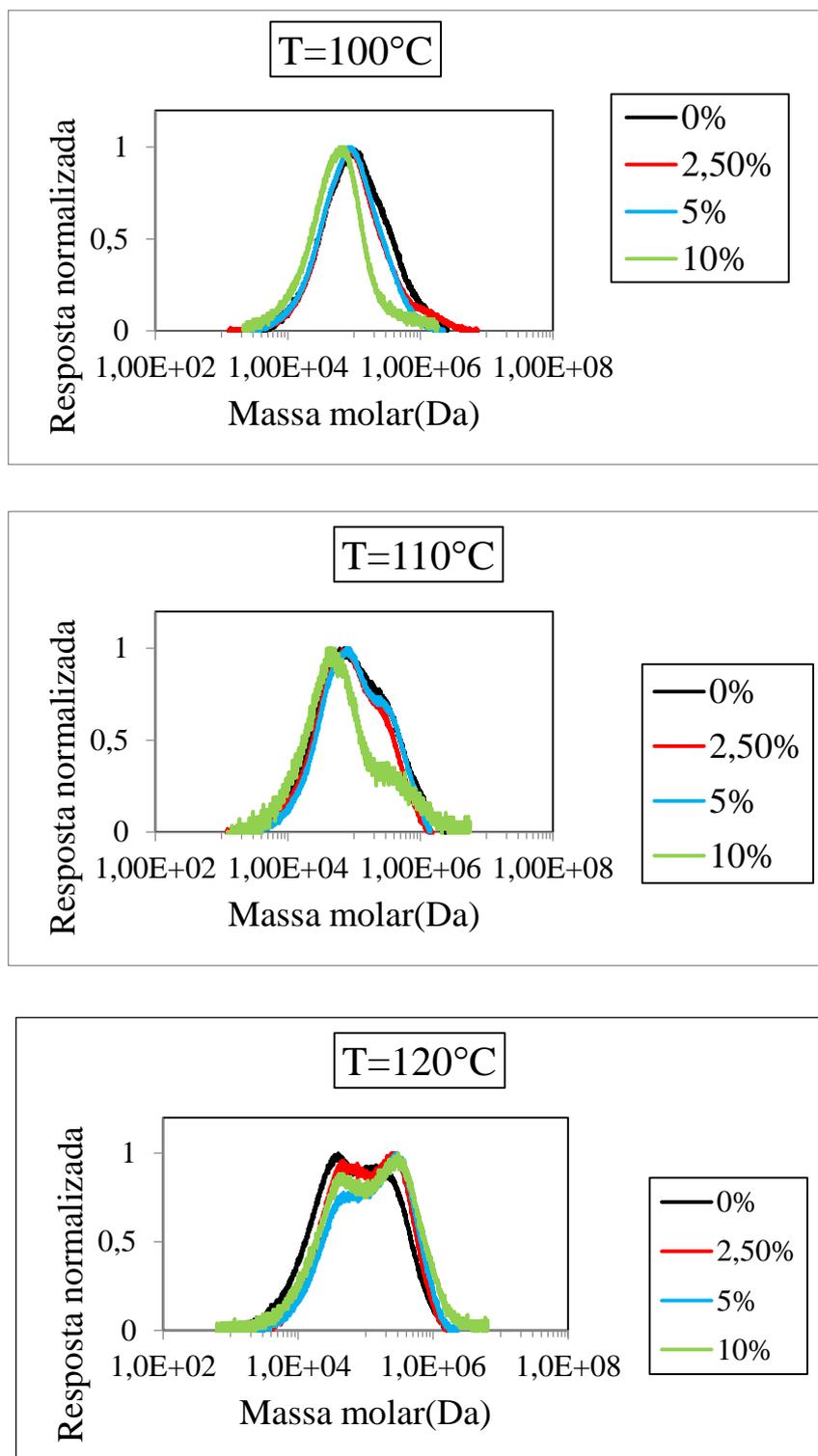


Figura 4.14. Distribuições de massas molares mantendo a temperatura constante e variando a quantidade de carga no tempo t igual a 90 minutos.

Na Figura 4.14 é possível notar que, para uma mesma temperatura, as distribuições de massas molares sem carga, com 2,5 e com 5 % de carga foram muito semelhantes, indicando que a incorporação *in situ* de pneu reciclado não afetou significativamente as distribuições de massas molares dos materiais. Entretanto, as reações feitas com adição de 10% de material reciclado, a 100 e 110 °C, apresentaram um estreitamento da curva provavelmente devido a maior presença de impurezas e às menores conversões. O pico em menores massas molares é decorrente da ação do iniciador, enquanto o pico de maior massa molar é decorrente de iniciação térmica mais lenta.

A Figura 4.15 mostra que para tempos maiores de reação, ocorre um aumento da massa molar, chegando a formar inclusive distribuições bimodais. Esse comportamento também é observado para temperaturas mais altas na Figura 4.16 e pode ser explicado pelo aumento da viscosidade do meio e pela mudança de mecanismo de iniciação. Numa polimerização via radicais livres, a reação é fortemente afetada pela temperatura e o aumento de viscosidade diminui a velocidade de terminação, causando a aceleração da polimerização (MACHADO *et al.*, 2007). A terminação torna-se então controlada pela difusão resultando na produção de polímeros com larga distribuição de massas molares e até mesmo uma distribuição bimodal. Além disso, o consumo do BPO causa mudança do mecanismo de iniciação, que se torna mais lenta por ser térmica.

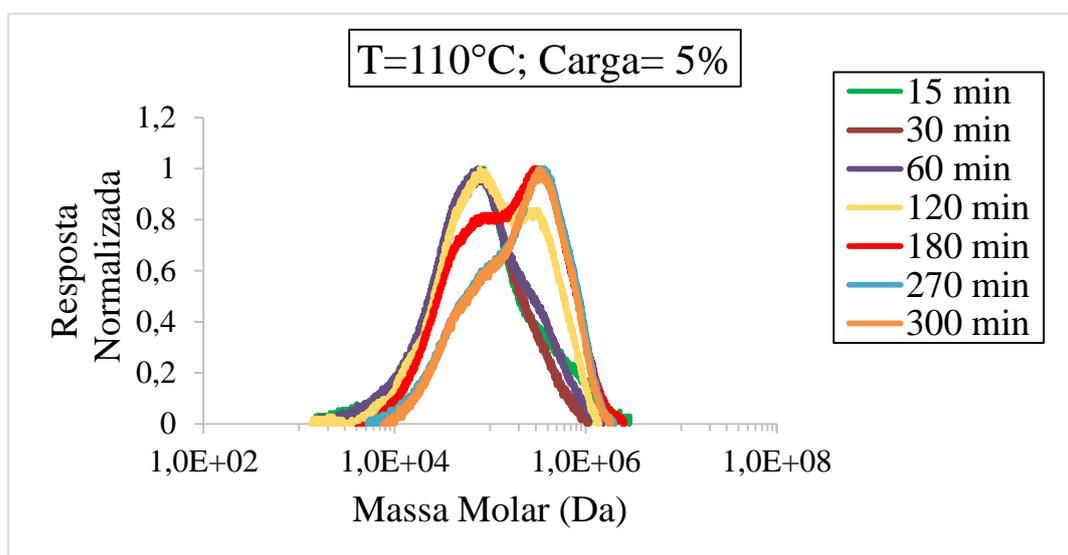


Figura 4.15. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 5 % de carga.

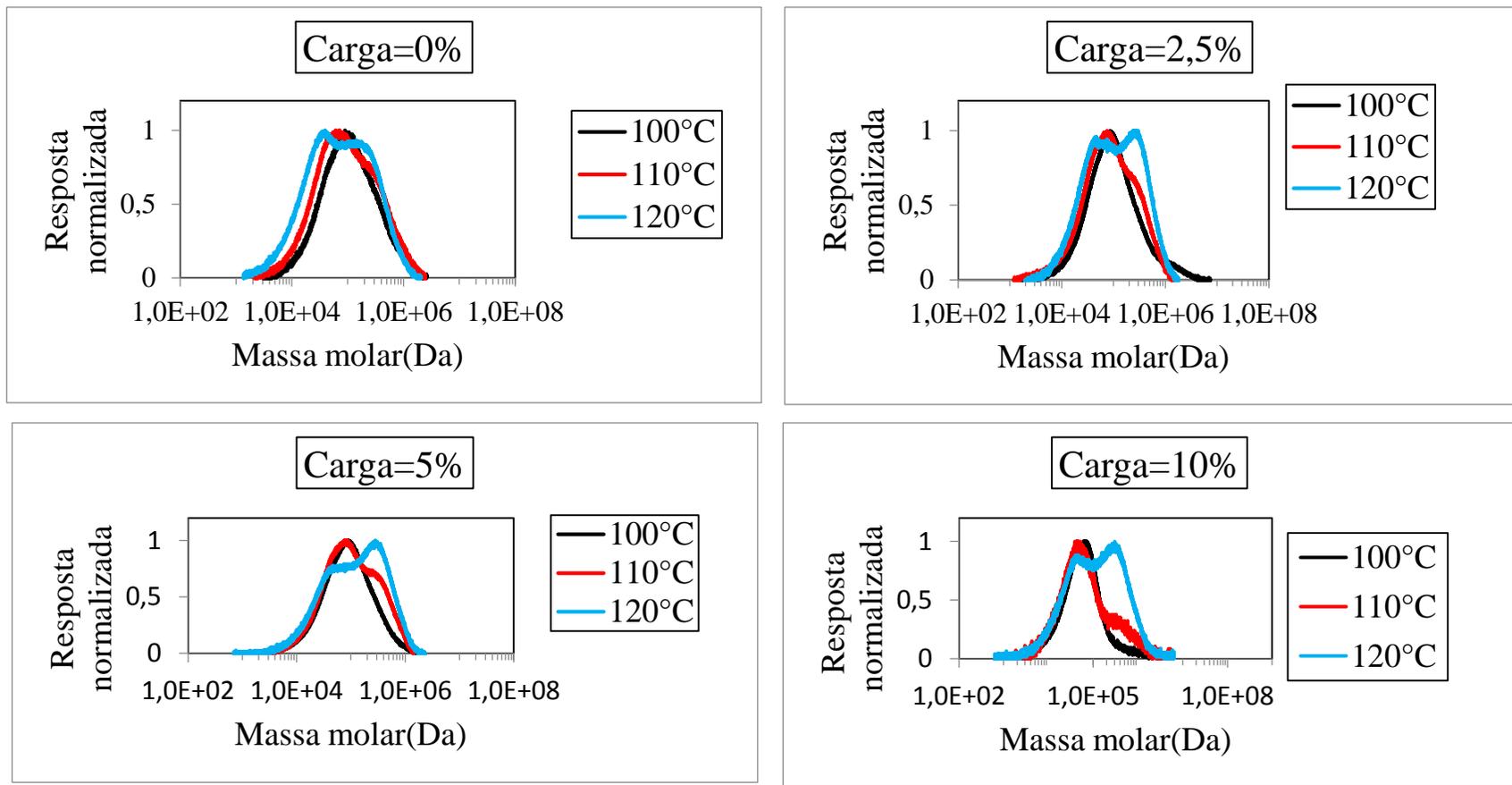


Figura 4.16. Distribuições de massas molares mantendo a temperatura constante e variando a quantidade de carga no tempo t igual a 90 minutos.

Esse resultado pode ser considerado bom, dependendo da aplicabilidade do produto, pois polímeros com baixa massa molar melhoram a processabilidade de resinas, enquanto que massas molares elevadas contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas. Isso faz com que distribuições largas ou bimodais sejam mais almejadas em algumas aplicações específicas. (ARAÚJO, 2010). De qualquer forma, parece evidente que poliestireno de boa qualidade pode ser feito na presença de borracha adicionada como carga ao monômero.

4.2.1.3. Extração das borrachas

O teste de teor de solúveis realizado na Seção 4.1.4 mostrou que o pneu apresenta uma média de 7 à 13 % de solúveis em produtos químicos. Com isso foram selecionados 3 solventes, comumente usados em laboratório, para avaliar se esses produtos possibilitariam a extração de alguns aditivos da borracha e afetaria a cinética de polimerização.

Inicialmente fez-se uma análise qualitativa por meio da adição de 15 % em massa de pneu em soluções de tolueno, álcool e acetona. Ao longo do dia foi possível observar (Figura 4.17) que as soluções de tolueno e acetona apresentaram uma coloração mais escura, indicando assim a possível maior remoção de impurezas. Logo, esses dois produtos foram escolhidos para fazer a extração do material. Este procedimento de extração é idêntico ao descrito na Seção 3.5.2, porém o tempo de extração utilizado para cada solvente foi de 2 horas.

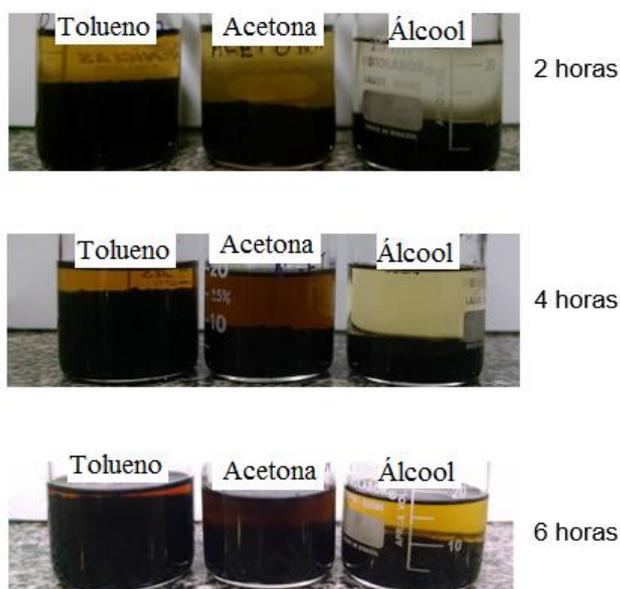


Figura 4.17. Comportamento do pneu na presença de tolueno, acetona e álcool.

Ao terminar a primeira extração a quente, metade do material era separado para que fosse feita uma nova extração. Além disso, também foi realizada uma extração a frio (sem aquecimento), apenas com agitação. Por fim, após os processos de extração e secagem, o pneu foi utilizado para fazer polimerizações em massa a 110 °C e com 5 % de carga (ponto central dos experimentos).

Nas Figuras 4.18 e 4.19 encontram-se os resultados de conversão com o tempo para cada condição experimental. É possível observar que a extração do material aumentou muito pouco a conversão da reação e que lavar 1 ou 2 vezes, a quente ou a frio, também não fez muita diferença, mostrando que há um limite para remoção de impurezas. Esse baixo aumento na conversão se deve à presença de componentes, como o enxofre, que não são facilmente retirados da matriz. Finalmente, a presença de SBR permite a interação com duplas remanescentes da borracha, que também podem afetar o andamento da reação (elevar à graftização). Sendo assim, parece claro que a inibição não parece devida aos componentes extraídos da borracha, mas aos componentes que constituem o pó de borracha.

É importante ressaltar que como não houve uma mudança significativa nos resultados, todas as reações do presente trabalho foram feitas sem um tratamento prévio com extração dos solúveis.

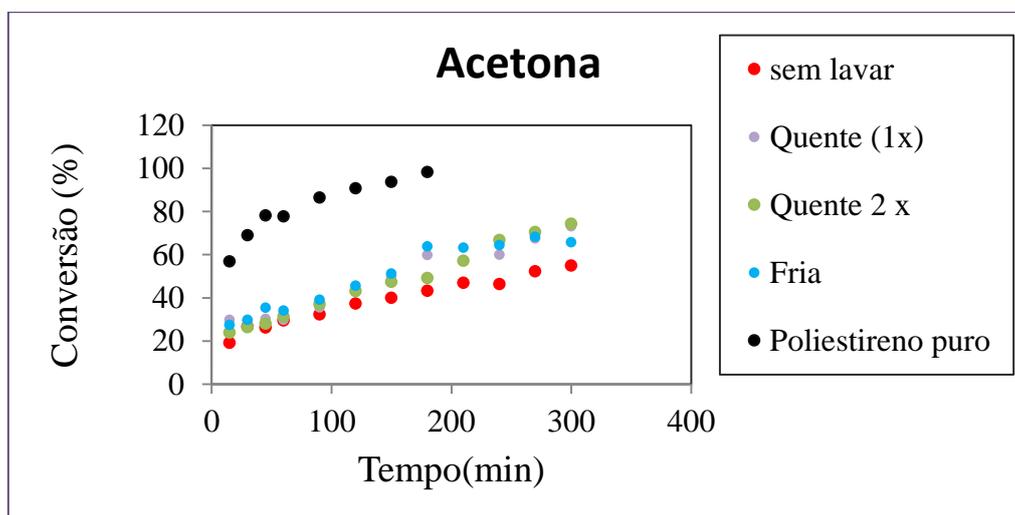


Figura 4.18. Comparação entre as conversões obtidas antes e depois da extração com acetona.

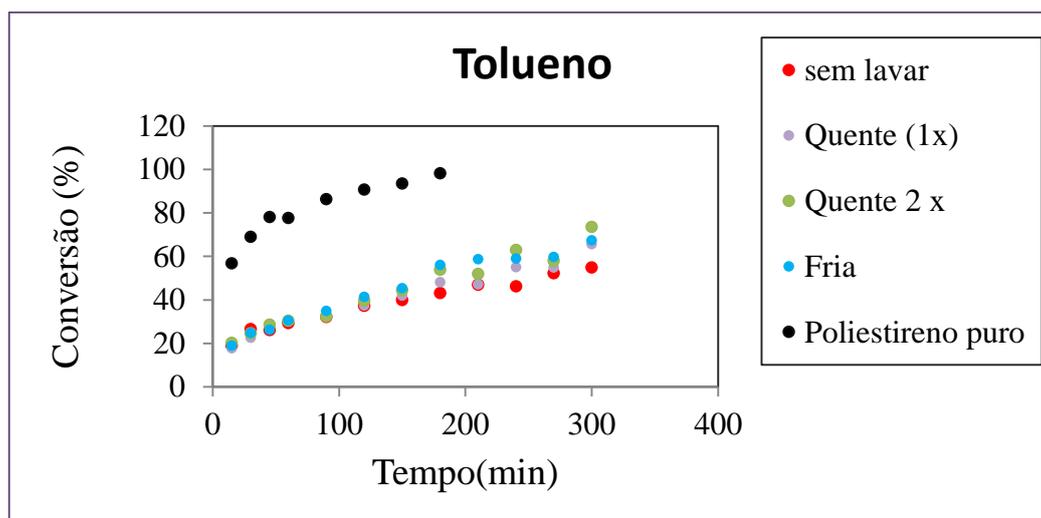


Figura 4.19. Comparação entre as conversões obtidas antes e depois da extração com tolueno.

4.2.2. Polimerização em Suspensão

As reações de polimerização em suspensão possibilitam a formação de polímero na forma de partículas e foram feitas com o intuito de facilitar a manipulação do polímero final formado e a operação do processo de polimerização. Essas reações decorrem da conclusão de que é possível produzir poliestireno na presença de pó de borracha.

Nesse tipo de polimerização, se os monômeros envolvidos são insolúveis em água, o comportamento cinético e as propriedades do polímero são essencialmente as mesmas daqueles obtidos na polimerização em massa (MACHADO *et. al*, 2007). O procedimento adotado encontra-se descrito na Seção 3.4.3 e a Tabela 4.4 mostra os rendimentos obtidos para cada reação.

Tabela 4.4. Rendimento das reações em suspensão

Reação	Local	Iniciador Utilizado	Iniciador (%)	Tempo de reação (h)	Rendimento (%)
R 13	Minirreator	BPO	1	4	-1
R 14	Minirreator	BPO	3	5	0
R 15	Minirreator	AIBN	5	5	-6

Inicialmente utilizou-se 1% em massa de peróxido de benzoíla na fase de inchamento e a reação no minirreator foi conduzida por 4 horas. Como infelizmente não houve a formação de polímero, fez-se uma segunda tentativa com uma hora a mais de reação para ver se estava ocorrendo algum atraso na cinética devido à presença de impurezas. Além disso, aumentou-se a concentração de iniciador de 1 para 3 %, com o intuito de aumentar a taxa inicial da reação. Contudo, também não ocorreu a formação de polímero. Por fim, com o intuito de acelerar a cinética de polimerização, fez-se uma última tentativa aumentando a quantidade de iniciador para 5% e trocando o BPO por AIBN, que é um iniciador com um tempo de meia-vida menor que o do peróxido de benzoíla. Ainda assim não foi possível observar a formação de poliestireno.

Vários fatores prejudicaram a formação de polímeros nesse meio reacional. Em primeiro lugar, a densidade do pneu inchado com estireno é menor do que a densidade da água, prejudicando a mistura de partículas em suspensão. Além disso, o inchamento da borracha na presença de estireno pode ter formado partículas com diâmetros muito maiores do que se costuma obter nesse tipo de polimerização, prejudicando a formação da fase suspensa elevando à aglomeração, de fato observada. Segundo Jahanzad *et al.* (2005), o tamanho e a formação da gota numa polimerização em suspensão são funções de vários parâmetros, como a densidade e viscosidade da fase contínua e da fase dispersa, o tipo e a concentração do agente de suspensão, a fração da fase dispersa, o tipo de impelidor e a velocidade de agitação, além da cinética de polimerização. Contudo, devem ser citados a baixa temperatura (90 °C) e o alto teor de carga de pneu (15 % em massa). Segundo a Figura 4.9, ambos os fatores condenam o tipo de reação proposta: o aumento de temperatura é inadequado por conta da água que eleva a pressão. A redução do teor de carga levará a produção de poliestireno em grande concentração.

4.2.3. Polimerização na Matriz Elastomérica

Tendo em vista que as reações em suspensão não podem ser conduzidas a baixas pressões, buscou-se um novo método que permitisse a formação de polímero de forma similar à polimerização em suspensão, porém sem a presença de água no reator. O procedimento em leito agitado encontra-se descrito na Seção 3.4.4. As temperaturas usadas foram as mesmas da polimerização em massa (100, 110 e 120 °C) e as conversões obtidas, assim como a porcentagem de poliestireno presentes no produto, são informadas na Tabela 4.5. Em seguida foram realizadas polimerizações em estufa com o intuito de

simplificar as reações e simular o uso de fornos industriais. Os resultados também estão presentes na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Rendimento obtido para as reações no minirreator e na estufa.

Reação	Local	Temperatura (°C)	Iniciador utilizado	Tempo de reação (h)	Rendimento (%)	Poliestireno (%)
R 16	Minirreator	100	BPO	4	10,39	27,81
R 17	Minirreator	110	BPO	4	20,37	42,74
R 18	Minirreator	120	BPO	4	51,24	64,61
R 19	Estufa	90	BPO	7	-1,39	-5,09
R 20	Estufa	85	AIBN	7	29,23	51,26
R 21	Estufa	75	AIBN	7	35,79	56,15

Os resultados evidenciam que, para as reações feitas no minirreator, quanto maior é a temperatura, maior é a conversão da reação. Isso pode ser explicado pelo fato de temperaturas mais altas favorecerem a formação de radicais livres, aumentando a taxa da reação e conseqüentemente a conversão, como mostrado nas Figuras 4.9 a 4.11. A diferença no caso, diz respeito ao fato de que não havia excesso de estireno, dado que as partículas de borracha estavam inchadas com estireno, mas não havia a fase estirênica separada.

As reações em estufa foram realizadas em temperaturas mais baixas para evitar que o estireno vaporizasse e deixasse a matriz elastomérica, já que a estufa não possui condensador para a recirculação de monômero, como também não há em fornos comerciais, e a intenção é que o poliestireno seja formado dentro da matriz de borracha. Como é possível ver na Figura 4.20, o aumento da temperatura favoreceu a saída de estireno da borracha e o desinchamento do pó. Isso explica o fato de terem sido observadas conversões maiores para temperaturas mais baixas.

Os resultados mostraram que a temperatura afeta o processo, mas que o iniciador utilizado também pode ser usado para manipular o processo. Segundo Machado *et al.*(2007), o tempo de meia vida do BPO a 90 °C é de 1,2 horas. Isso faz com que a reação ocorra de maneira mais lenta e, portanto, foi utilizado um iniciador mais adequado para

essa faixa de temperatura: o AIBN, que possui tempo de meia-vida de 21,5 minutos a 90°C.



Figura 4.20. Produtos obtidos nas reações feitas em estufa a 90, 85 e 75 °C, respectivamente.

A Tabela 4.6 apresenta as massas molares médias e o índice de polidispersão para os produtos comerciais e os produtos obtidos em laboratório. A Figura 4.21 mostra uma comparação entre as distribuições de massa molares dos mesmos produtos. Onde M.R é a abreviação para minirreator e EST. é a abreviação para estufa.

Tabela 4.6. Massas molares médias e índices de polidispersão dos produtos.

Amostra	Mn	Mw	Mw/Mn
PS Comercial	145.443	380.457	2,616
HIPS Comercial	60.730	153.110	2,521
M. R. 100 °C	26.881	177.471	6,602
M. R. 110 °C	34.652	124.700	3,599
M. R. 120 °C	39.915	181.129	4,538
Est. 75 °C	660	5243	7,944
Est. 85 °C	414	3773	9,114

Fazendo uma comparação entre as conversões e as massas molares médias obtidas, é possível perceber que conversões maiores foram obtidas para as reações em estufa do que nas reações a 100 e 110 °C no minirreator (Tabela 4.5). Isso se deve ao uso de AIBN e à maior concentração de iniciador utilizada. Entretanto, esse aumento na concentração de iniciador reduziu significativamente tanto a massa molar numérica quanto a massa molar ponderal. No mecanismo radicalar, o aumento da taxa de reação impõe o aumento do número de radicais, resultando na redução de massa molar e

restringindo a possibilidade de obtenção de altas taxas de polimerização e elevadas massas molares simultaneamente (VILLALOBOS *et al.*, 1993).

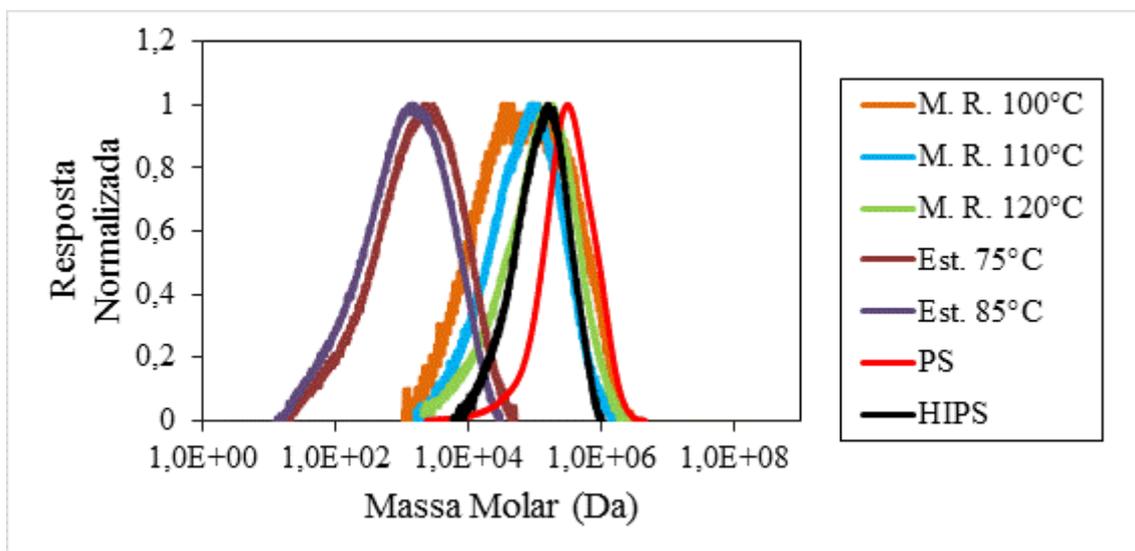


Figura 4.21. Distribuições de massa molar obtidas para cada produto.

É possível observar que a distribuição de massas molares da reação feita a 120 °C no minirreator foi a que mais se aproximou dos produtos obtidos comercialmente, enquanto que a reação feita a 110 °C apresentou o menor índice de polidispersão (3,59). Segundo Moore (1989), todas as resinas comerciais usadas para moldagem e extrusão possuem massas molares médias entre 100.000 e 400.000 g/mol e índice de polidispersão entre 2 e 4. Este intervalo de massas molares pode ser obtido por polimerizações via radicais livres a taxas econômicas de produção e são similares aos valores obtidos nos ensaios realizados na presença de borracha. Do ponto de vista prático, a condução da reação em leito móvel agitado parece constituir uma boa alternativa para a produção das partículas de poliestireno e borracha, caso não seja conveniente operar o processo a altas pressões e temperaturas.

4.2.3.1 Resultados de FTIR

A Figura 4.22 exibe os resultados de FTIR para os polímeros produzidos no minirreator e na estufa, comparando-os a espectros de FTIR de amostras comerciais de poliestireno, poliestireno de alto impacto e pneu moído.

A análise mostra que bandas características existentes na borracha pura e discutidas no Seção 4.1.3 permanecem nos produtos das reações. Essas bandas são características da ligação C=C em aromáticos (entre 1600 e 1400 cm⁻¹), que ocorre devido

à presença de SBR, e do grupo C-H, entre 3000 e 2800 cm^{-1} , também muito comum em compostos orgânicos. Entretanto, os resultados revelam a presença de dois picos que não eram tão evidentes antes: um menor e outro maior entre 800 e 600 cm^{-1} . Esses picos representam ligações duplas presentes na cadeia de estireno e que se tornaram mais evidentes devido a formação de poliestireno nos produtos das reações. Fernández-Berridi *et al.*(2006) estudaram a pirólise de pneus e os resultados de FTIR (Figura 4.23) mostraram resultados semelhantes. Segundo os autores, a região espectral mostrada na figura corresponde às vibrações das ligações =C-H e C=C, em aromáticos de poliestireno a 750 e 700 cm^{-1} , respectivamente.

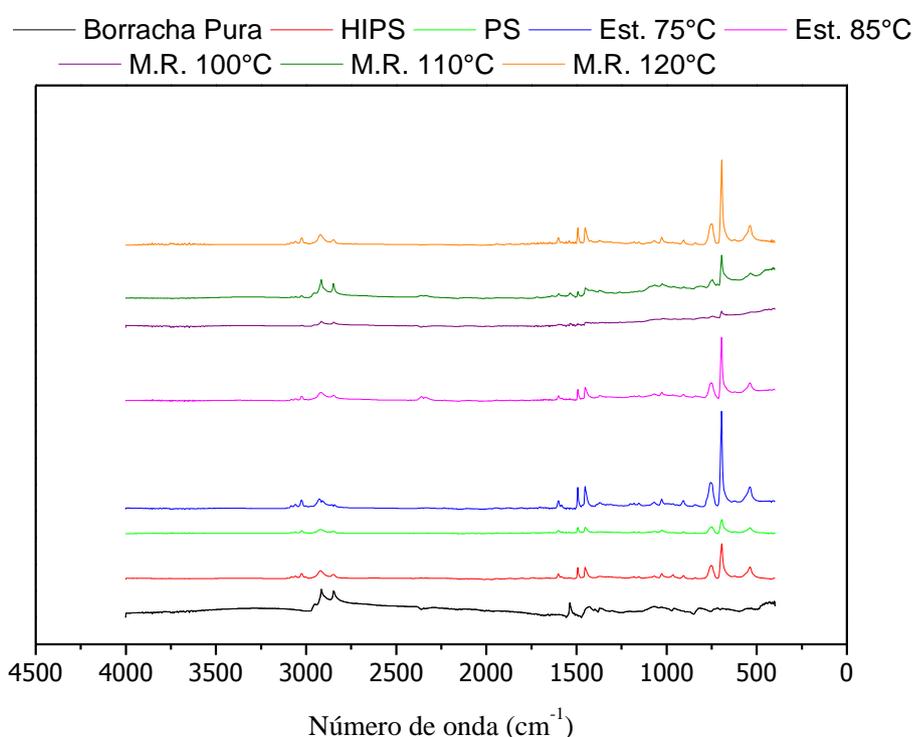


Figura 4.22. Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para todos os produtos.

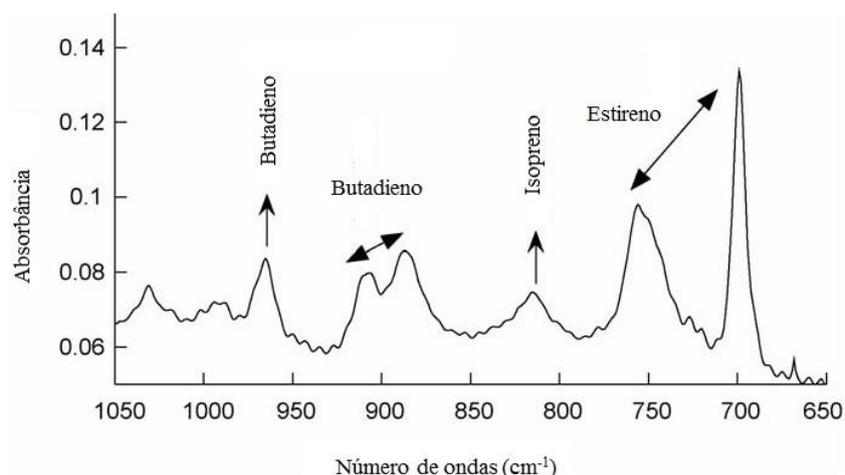


Figura 4.23. Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para produtos resultantes da pirólise de pneu (Fonte: Fernández-Berridi et al.,2006).

4.2.3.2. Extração com Tolueno

Como o poliestireno é solúvel em tolueno, com a finalidade de verificar se o poliestireno formado em cada material encontrava-se unido apenas por ligações físicas ou se havia graftizado na matriz elastomérica, realizaram-se testes de extração, em tolueno dos produtos obtidos no minirreator e na estufa. O procedimento para este teste encontra-se descrito na Seção 3.5.2.

A Tabela 4.7 mostra a quantidade de produto usada para fazer a extração, as massas de pneu e de poliestireno em cada produto (previamente calculadas), a massa do material após a extração e uma comparação entre as massas do material final e inicial.

Os resultados mostram que para todos os produtos, com exceção daquele feito a 120 °C no minirreator, a massa final era igual à massa inicial de borracha. Isso indica que o poliestireno não estava graftizado na matriz na maior parte ou em todo. Embora possa ser afirmado que boa parte do poliestireno formado estava apenas aderido a matriz e dissolveu-se no meio, não se pode afirmar que não houve a formação de poliestireno graftizado, pois as quantidades de graftizado formadas podem ter sido pequenas. Já a análise da polimerização feita a 120 °C, no minirreator, mostrou que cerca de 19% do poliestireno formado não se dissolveu no meio, indicando que ele pode ter graftizado. Isso indica que as altas temperaturas e as mais altas conversões podem favorecer a graftização. Também é possível verificar que o tempo de extração não influenciou muito os resultados, visto que os valores finais de cada produto foram semelhantes. Portanto, considera-se que o tempo de 1 hora e meia já é satisfatório para os testes de extração.

Tabela 4.7. Resultados obtidos para extração de PS em tolueno.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa de polímero (g)	Massa de pneu (g)	Massa de poliestireno (g)	Pneu + polímero (seco) (g)	Massa final/Massa inicial
100	1,5	1,02	0,74	0,28	0,75	0,73
	3	1,00	0,73	0,27	0,72	0,72
110	1,5	1,02	0,59	0,43	0,57	0,56
	3	1,01	0,58	0,42	0,59	0,58
120	1,5	1,04	0,37	0,67	0,52	0,50
	3	1,03	0,37	0,66	0,55	0,53
75	1,5	1,02	0,45	0,57	0,44	0,43
	3	1,02	0,45	0,57	0,47	0,46
85	1,5	1,04	0,51	0,53	0,48	0,46
	3	1,02	0,50	0,52	0,49	0,48

A Figura 4.24 exibe uma comparação entre os espectros de FTIR dos materiais que constituíam as amostras antes da extração e após a extração, nas duas fases obtidas: Pneu contendo borracha (B) e tolueno contendo PS (L).

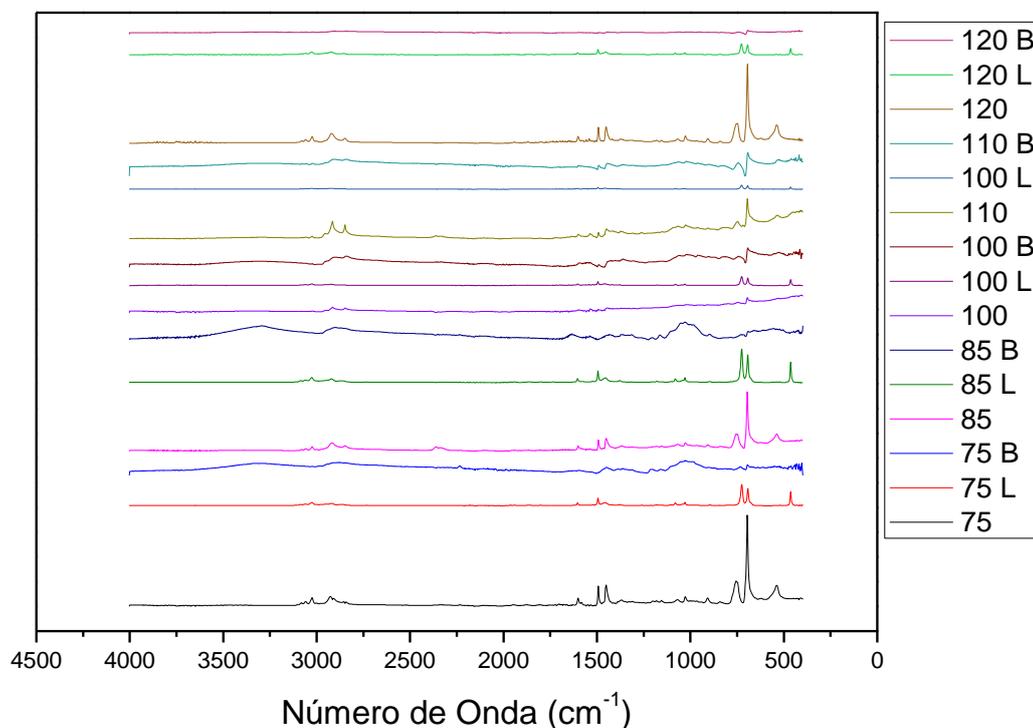


Figura 4.24. Comparação dos resultados de FTIR antes e após a extração.

A Figura 4.24 indica que a maior parte do poliestireno formado (picos entre 800 e 600 cm^{-1}) passa para a fase líquida, pois esta apresenta os mesmos picos que as amostras antes da extração, porém em intensidades menores. Já na fase sólida quase não houve a formação desses picos, indicando assim que não ocorre a presença de quantidades significativas de poliestireno na matriz e corroborando os resultados discutidos anteriormente.

4.3. Propriedades Mecânicas

Como mencionado anteriormente, a adição de um componente amorfo flexível numa matriz de poliestireno ocasiona um aumento da adesão interfacial entre essas duas fases devido à interação química formada entre elas. Consequentemente, propriedades mecânicas (como resistência ao impacto) podem ser alteradas, afetando diretamente a aplicabilidade destes polímeros (GRASSI *et al.*, 2001).

Após diversas análises terem comprovado a formação de poliestireno na matriz elastomérica, fez-se necessário avaliar as propriedades mecânicas apresentadas por cada produto. Assim, foram realizados ensaios de flexão, tração e resistência ao impacto para todos os produtos resultantes das reações feitas na estufa e no minirreator.

Para a realização das análises, os corpos de prova foram sintetizados conforme a metodologia descrita na Seção 3.6.1. Foram também analisados corpos de prova de PS e HIPS comerciais, tomados como referência, para que fosse possível estabelecer comparações.

4.3.1. Análise Dinâmico-termo-mecânica

Os resultados das análises de flexão são mostrados nas curvas que ilustram o comportamento do módulo elástico e da $\tan(\delta)$ como funções da temperatura. Para cada corpo de prova foram feitos dois ensaios mecânicos.

Primeiramente, realizou-se a comparação dos comportamentos dinâmico-termo-mecânicos do poliestireno, do poliestireno de alto impacto e do pneu puro (amostras comerciais). As Figura 4.25 e 4.26 ilustram o comportamento do módulo elástico em escala logarítmica e da $\tan(\delta)$ desses componentes, conforme a temperatura aumenta. É possível perceber que o PS apresenta módulos elásticos maiores que o do HIPS. Este resultado indica um polímero mais rígido e pode ser explicado pelo fato das cadeias poliméricas de PS apresentarem anéis benzênicos que dão origem a um empacotamento, causando baixa mobilidade local de segmentos de cadeia.

Observando-se os resultados obtidos para a $\tan(\delta)$ na Figura 4.26, percebe-se que o PS e o HIPS começam a apresentar uma considerável mobilidade segmental das cadeias de regiões amorfas a temperaturas mais altas, resultando no surgimento de um pico. A temperatura na qual esse pico atinge seu máximo é conhecida por temperatura de transição vítrea (T_g) (MENARD, 2008). Em geral, elastômeros possuem T_g abaixo da temperatura ambiente. Como o aparelho não permite realizar ensaios a temperaturas muito abaixo da temperatura ambiente, não foi possível observar a temperatura de transição vítrea do pneu puro.

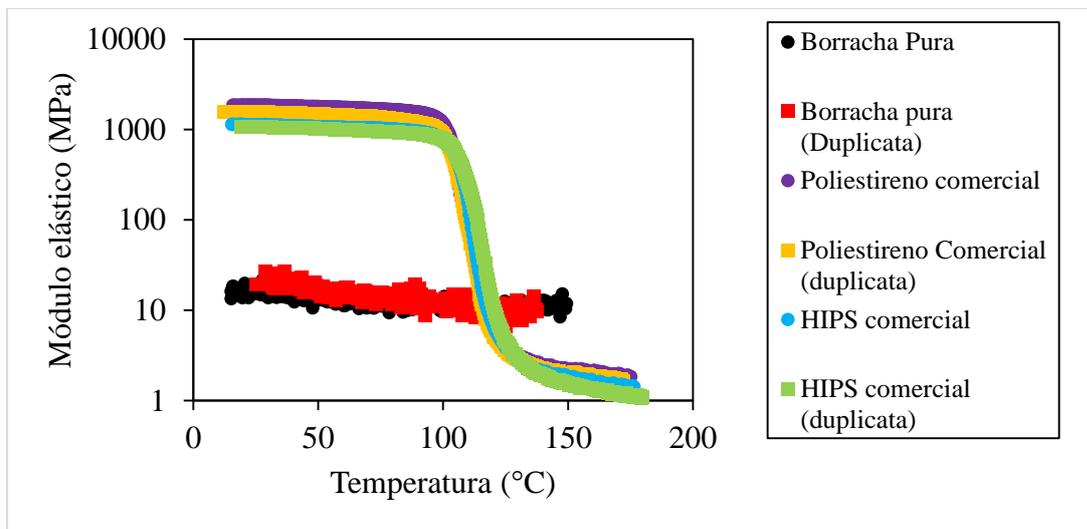


Figura 4.25. Comportamento dos módulos elásticos para as amostras comerciais.

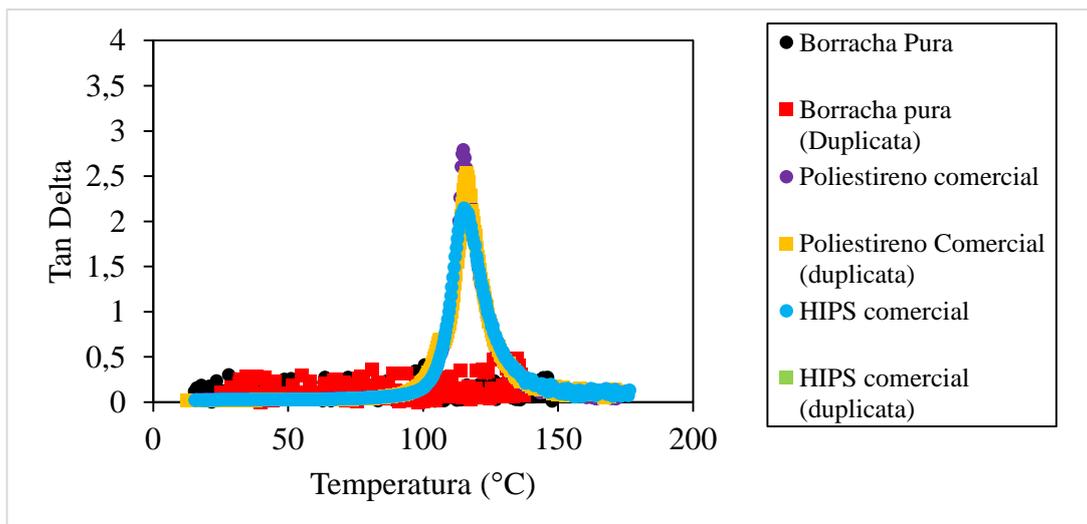


Figura 4.26. Comportamento dos valores de $\tan(\delta)$ para as amostras comerciais.

Em seguida, foram avaliadas as mudanças provocadas pela produção de poliestireno na matriz elastomérica (Figuras 4.27 a 4.30). Nota-se que, para as reações feitas no minirreator, quanto maior era a temperatura de reação, maior era o módulo elástico do produto formado. Isso se deve à maior quantidade de poliestireno formada, que torna o produto mais rígido. Os polímeros feitos em estufa não apresentaram diferenças expressivas entre si, revelando módulos elásticos muito semelhantes.

O deslocamento do pico de $\tan(\delta)$ para temperatura mais altas quando se comparam os produtos sintetizados na estufa e no minirreator confirmam o aumento da rigidez do produto. Como já mencionado anteriormente, quanto maior o empacotamento das cadeias, maior é a compressão das regiões amorfas e mais difícil é a movimentação das cadeias, elevando assim a temperatura de transição (CRISTEA *et al.*, 2010). Além disso, a baixa massa molar dos polímeros sintetizados em estufa também influencia os dados obtidos, pois quanto menor é a massa molecular, menor é a energia necessária para que as moléculas amorfas ganhem mobilidade; e, conseqüentemente, menor é a T_g (CALLISTER, 2001).

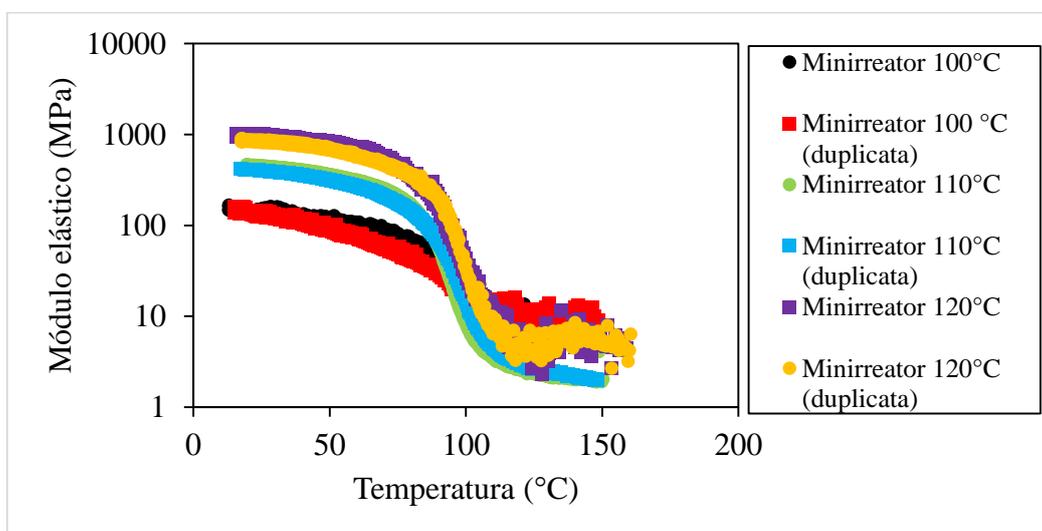


Figura 4.27. Comportamento dos módulos elásticos para os produtos do minirreator.

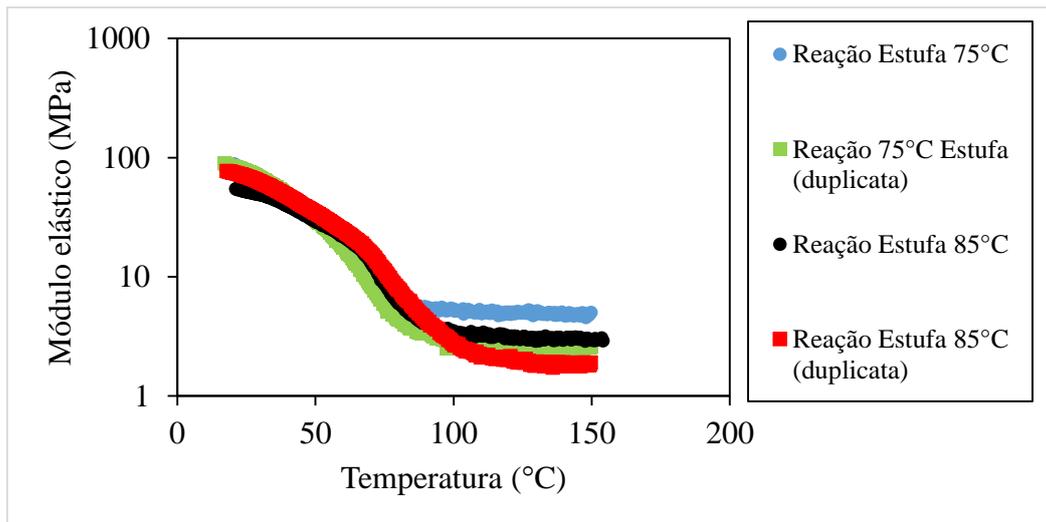


Figura4.28. Comportamento dos módulos elásticos para os produtos da estufa.

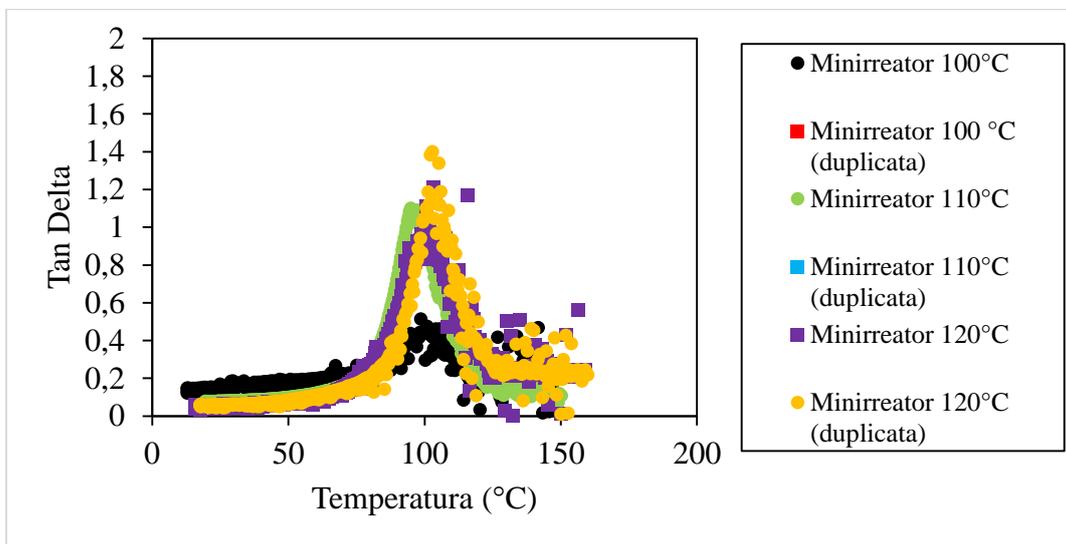


Figura 4.29. Comportamento dos valores de $\tan(\delta)$ para os produtos do minirreator.

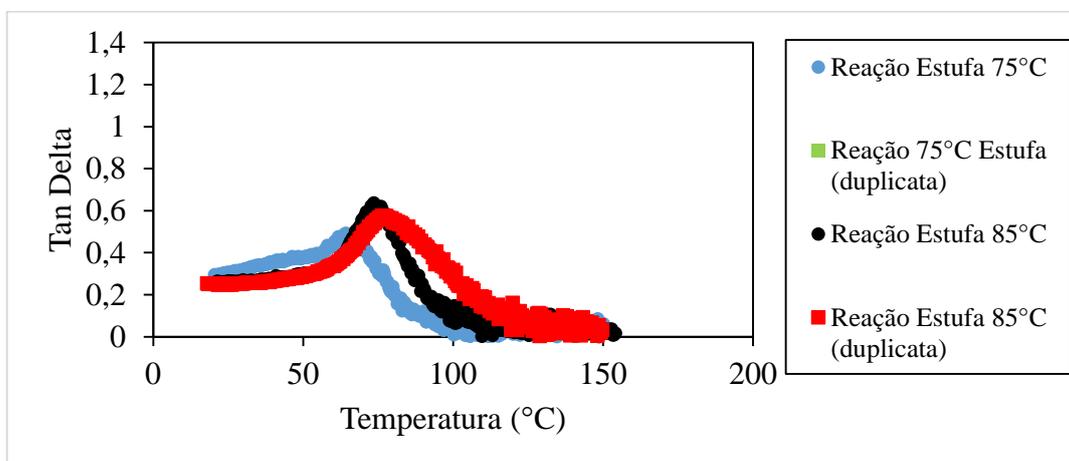


Figura 4.30. Comportamento dos valores de $\tan(\delta)$ para os produtos da estufa.

Por fim, foram comparados os comportamentos dinâmico-termo-mecânicos de todos os polímeros simultaneamente (Figura 4.31 e na Figura 4.32). Pode-se perceber que a formação do poliestireno provocou um aumento nos módulos elásticos quando comparados com a borracha pura. Entretanto, os valores ainda se apresentaram inferiores, quando comparados aos polímeros comerciais. Essa queda nos módulos elásticos indica a síntese de polímeros mais dúcteis. O deslocamento do pico da $\tan(\delta)$ para temperaturas mais baixas deve-se à diminuição de interação entre cadeias adjacentes, o que dificulta a formação de cristalitos, gerando um polímero mais amorfo e, conseqüentemente, com maior mobilidade segmental.

Como visto na revisão bibliográfica, a $\tan(\delta)$ representa a relação entre o armazenamento e a dissipação de energia, sendo que a resistência ao impacto é determinada pela capacidade do polímero dissipar a energia. Assim, analisando-se o comportamento da $\tan(\delta)$, percebe-se que os polímeros comerciais e os produzidos no minirreator apresentam valores similares até aproximadamente 60 °C, temperatura na qual começa a ocorrer mobilidade segmental das cadeias. Já os polímeros feitos em estufa apresentam valores maiores de $\tan(\delta)$ para esta faixa de temperatura, o que indica que estes produtos podem vir a apresentar resistência ao impacto inferior à das demais amostras nessa faixa de temperaturas.

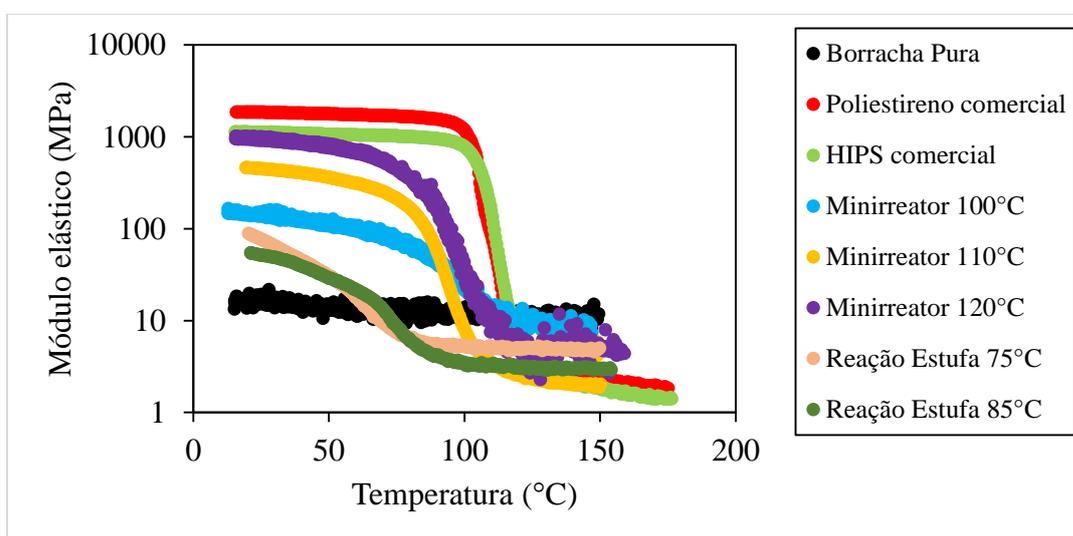


Figura 4.31. Comparação dos módulos elásticos para alguns dos produtos.

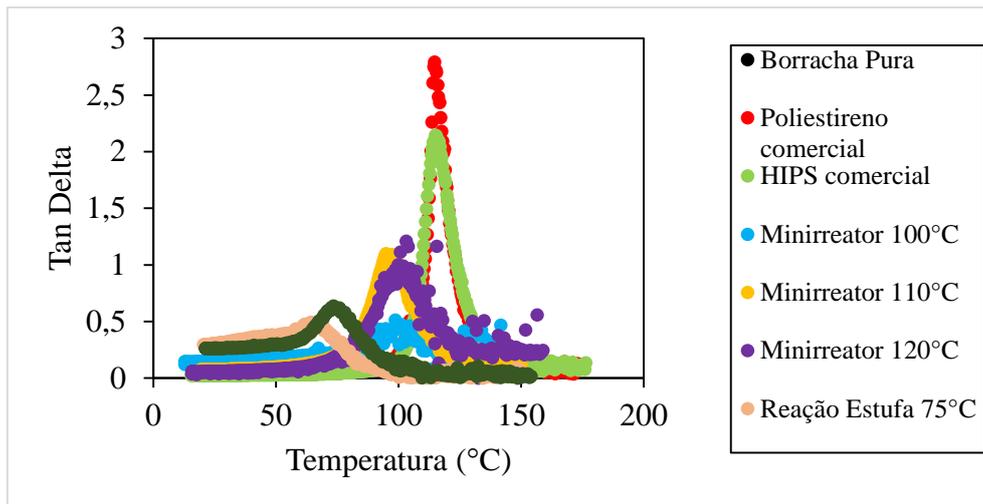


Figura 4.32. Comparação entre os valores de $\tan(\delta)$ para alguns dos produtos.

4.3.2. Ensaio de Tração

As Figuras 4.33 a 4.40 mostram as curvas de tensão versus deformação obtidas para as amostras comerciais e os produtos obtidos no minirreator e na estufa. Foram eliminados os resultados dos corpos de prova que quebravam fora da região considerada ideal, chegando assim a um total de cinco corpos de prova para cada produto.

As Figuras 4.33 a 4.35 mostram os resultados obtidos para as amostras comerciais de poliestireno, poliestireno de alto impacto e pneu, respectivamente. Nesses gráficos é possível observar que o poliestireno apresenta um comportamento de polímero frágil, rompendo-se sem sofrer grandes deformações. Já o HIPS, apesar de também possuir PS em sua composição, apresenta menor resistência à tração e maior deformação, comportamento este já esperado devido à adição de polibutadieno (composto flexível) durante o seu processo de fabricação. O pneu apresenta um comportamento de elastômero com grandes deformações e baixas tensões.

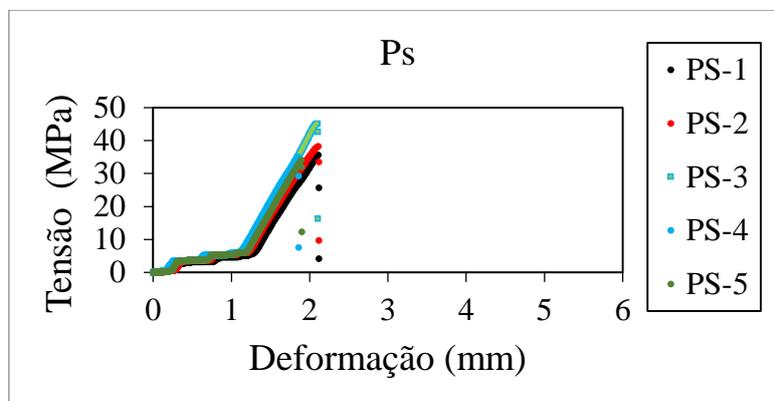


Figura 4.33. Curva de tensão x deformação para o poliestireno.

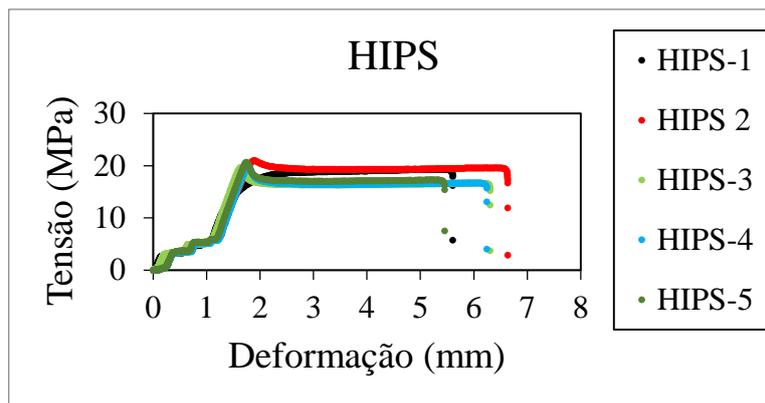


Figura 4.34. Curva de tensão x deformação para o poliestireno de alto impacto.

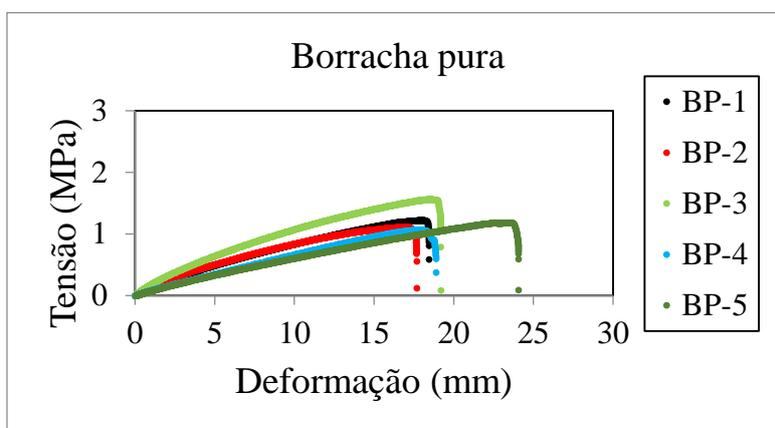


Figura 4.35. Curva de tensão x deformação para o pneu puro.

As Figuras 4.36 a 4.38 exibem os resultados das curvas de tensão versus deformação para os produtos obtidos no minirreator. Os resultados em geral não apresentam uma fase elástica muito bem definida; sendo assim, não foi possível calcular o módulo elástico para todos os produtos. Entretanto, fazendo-se uma análise qualitativa, é possível notar que o produto da reação feita a 120 °C apresenta módulo de elasticidade mais elevado, pois apresenta tensões altas e deformações baixas, enquanto que os outros dois produtos possuem resultados inversos, com tensões baixas e deformações altas.

Como já discutido anteriormente, temperaturas mais elevadas favoreceram a conversão e formação de PS na matriz elastomérica. Segundo Canevarolo (2006), quanto maior for o módulo elástico, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão, devido a uma maior intensidade das forças internas de atração entre os átomos do material. Esses resultados corroboram as análises feitas nos ensaios de flexão que indicavam uma maior rigidez em polímeros com maiores quantidades de poliestireno.

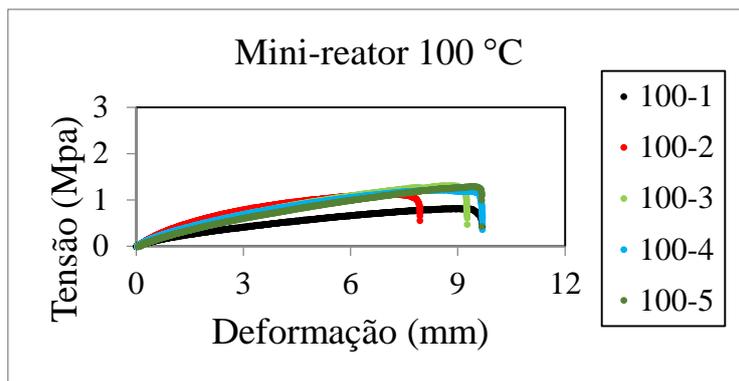


Figura 4.36. Curva de tensão x deformação para o produto feito a 100 °C.

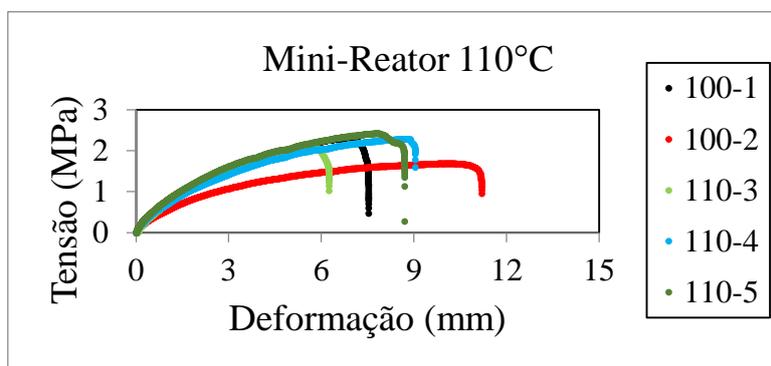


Figura 4.37. Curva de tensão x deformação para o produto feito a 110 °C.

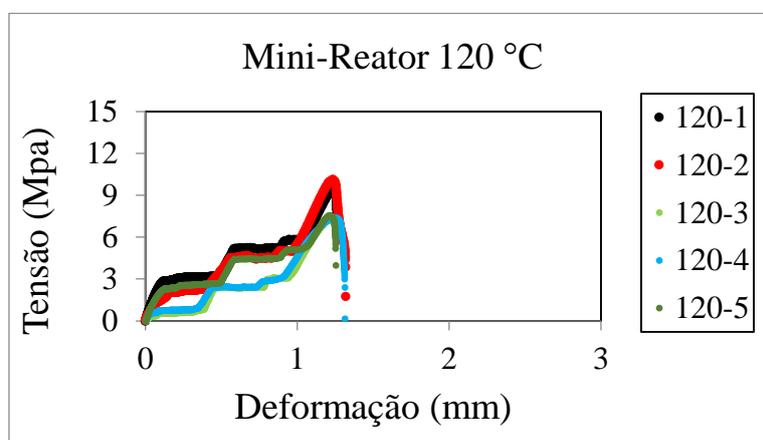


Figura 4.38. Curva de tensão x deformação para o produto feito a 120 °C.

Nas Figuras 4.39 e 4.40 é possível observar que os polímeros feitos em estufa apresentam tensão de ruptura menor até mesmo que a da borracha pura, indicando que esses materiais são mais frágeis que os demais. Isso pode ser uma consequência da maior quantidade de iniciador utilizadas nesse processo, que resultaram em produtos com baixas massas molares. Propriedades finais de resinas poliméricas dependem de diversas

variáveis, como o mecanismo e o processo de polimerização e a distribuição de massas molares. Polímeros com baixa massa molar melhoram a processabilidade da resina, enquanto que massas molares elevadas contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas (ARAÚJO, 2010).

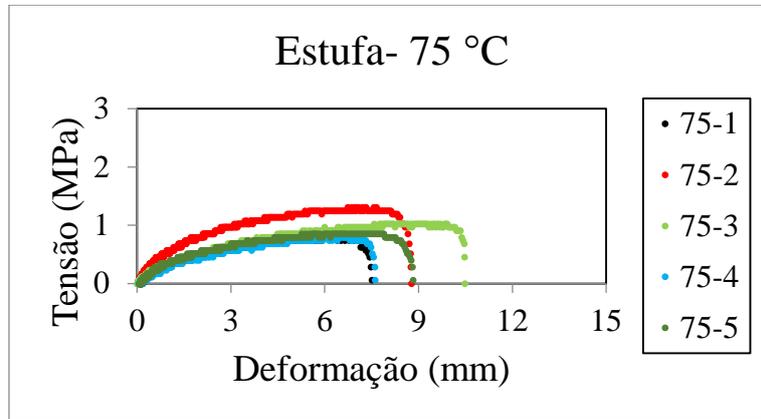


Figura 4.39. Curva de tensão x deformação para o produto feito à 75 °C.

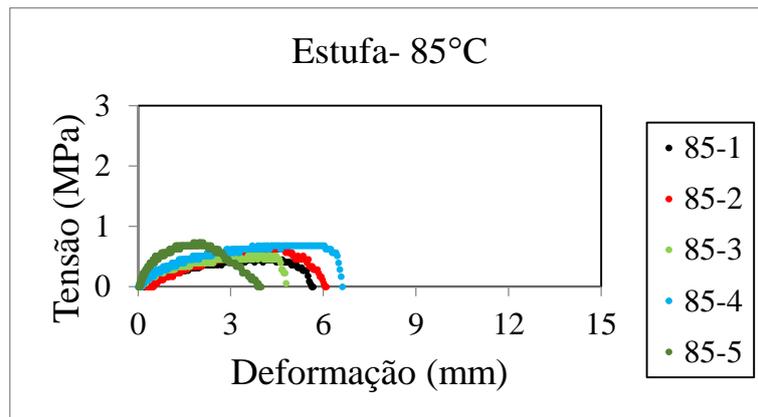


Figura 4.40. Curva de tensão x deformação para o produto feito à 85 °C.

Nas Figuras 4.41 e 4.42 estão presentes as médias da tensão de ruptura e da deformação de ruptura, obtidas para todos os produtos. Os valores individuais de cada corpo de prova, assim como a variância e o erro calculados, podem ser vistos nas Tabelas 4.8 e 4.9.

Observou-se que, como previsto por diversas teorias, a adição de um material tenaz e flexível (composto de borracha) à matriz rígida e amorfa de poliestireno provocou aumento na tenacidade e decréscimo na resistência à tração. Estas variações são tão maiores quanto maior é o teor de carga presente. O gráfico de deformação também mostra

que quanto maior é o conteúdo da fase elastomérica, maior é a deformação suportada pela amostra. De uma maneira geral, os polímeros feitos no minirreator apresentam um conjunto de propriedades que variam entre as do HIPS e o pneu puro, podendo ser aplicados em produtos que peçam maiores deformações e não exijam tensões de ruptura muito altas.

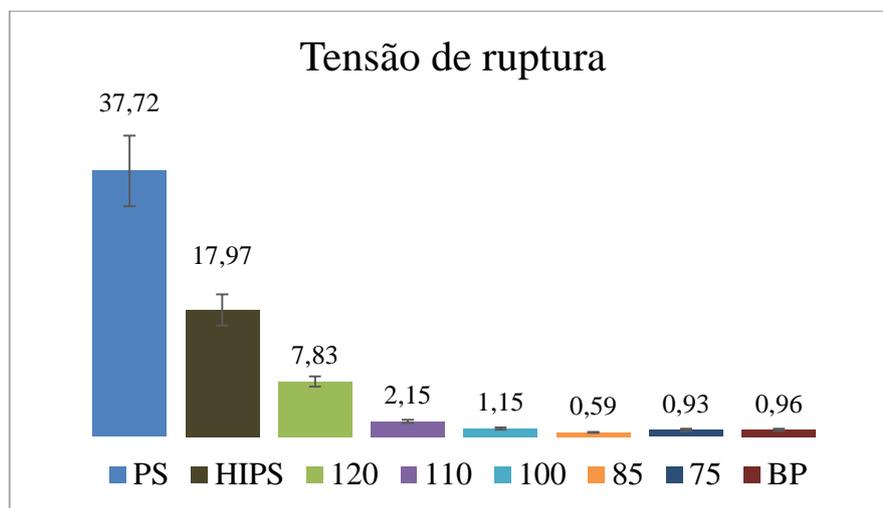


Figura 4.41. Comparação da tensão de ruptura média em alguns produtos.

Tabela 4.8. Resultados obtidos para a tensão de ruptura.

	PS	HIPS	120	110	100	85	75	BP
Tensão de	46,73	22,09	8	2,3	0,81	0,45	0,79	0,9
ruptura (MPa)	38,06	19,59	9,2	1,68	1,13	0,62	1,3	0,9
	39,77	15,68	7,1	2,06	1,31	0,51	1,02	1,13
	34,02	15,97	7,28	2,27	1,22	0,68	0,68	0,7
	30	16,53	7,24	2,42	1,29	0,68	0,85	1,15
Média	37,72	17,97	7,83	2,15	1,15	0,59	0,93	0,96
Variância	31,76	6,18	0,66	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03
Desvio padrão	5,64	2,49	0,81	0,26	0,18	0,09	0,22	0,17
Erro	5,04	2,22	0,73	0,23	0,16	0,08	0,19	0,15

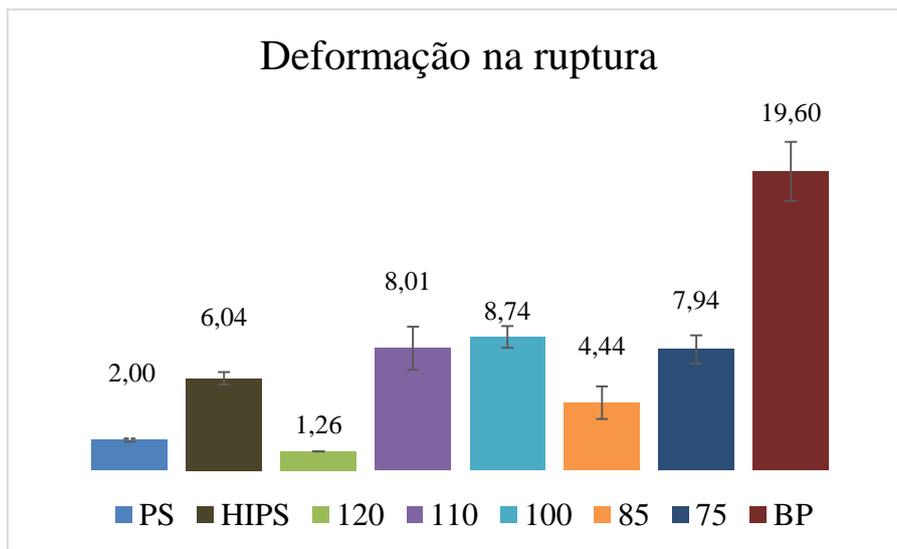


Figura 4.42. Comparação deformação de ruptura média em todos os produtos.

Tabela 4.9. Resultados obtidos para a deformação de ruptura.

	PS	HIPS	120	110	100	85	75	BP
Deformação na	2,1	5,6	1,26	7,04	9,37	4,65	6,98	18,45
ruptura (mm)	2,09	6,63	1,26	10,46	7,25	4,81	7,52	17,67
	2,08	6,29	1,24	5,82	8,95	4,39	9,91	19,19
	1,85	6,24	1,28	8,86	8,7	6,02	7,43	18,87
	1,88	5,45	1,24	7,85	9,45	2,35	7,88	23,8
Média	2,00	6,04	1,26	8,01	8,74	4,44	7,94	19,60
Variância	0,01	0,20	0,00	2,50	0,63	1,41	1,05	4,68
Desvio padrão	0,11	0,45	0,01	1,58	0,80	1,19	1,02	2,16
Erro	0,10	0,40	0,01	1,41	0,71	1,06	0,92	1,93

4.3.3. Resistência ao Impacto

Os resultados dos testes de resistência ao impacto estão representados no gráfico da Figura 4.43. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada produto e os valores dos resultados estão expressos em energia por espessura (KJ/m). A Tabela 4.10 exhibe a variância e o erro de cada análise, calculados com o auxílio das Equações 6 e 10 da Seção 3.4.1.1, respectivamente.

É importante ressaltar que, durante a realização dos testes, a energia emitida pelo pêndulo não foi suficiente para quebrar os corpos de prova da reação feita a 100 °C. Logo, a energia de resistência ao impacto foi tão grande que foi considerada infinita para estes ensaios. Além disso, a prensagem dos polímeros sintetizados em estufa resultou na quebra de todos os corpos de prova. As fraturas dos corpos de prova foram observadas no momento em que eram submetidos à uma leve pressão para retirá-los do molde. Assim, não foi possível registrar nenhum valor de resistência ao impacto para estes materiais, indicando que como previsto anteriormente, esses materiais são mais frágeis que os demais.

O resultado da reação feita a 120 °C mostra que não houve um aumento significativo na resistência ao impacto quando se compara ao resultado obtido para o PS puro. Entretanto, o produto da reação a 100 °C mostrou valores aproximadamente 4 vezes maior que os do PS comercial. Esse aumento ocorreu devido ao menor teor de PS presente na amostra. O PS puro é caracterizado como um material rígido, porém frágil, o que pode ser confirmado pelo baixo valor de resistência ao impacto.

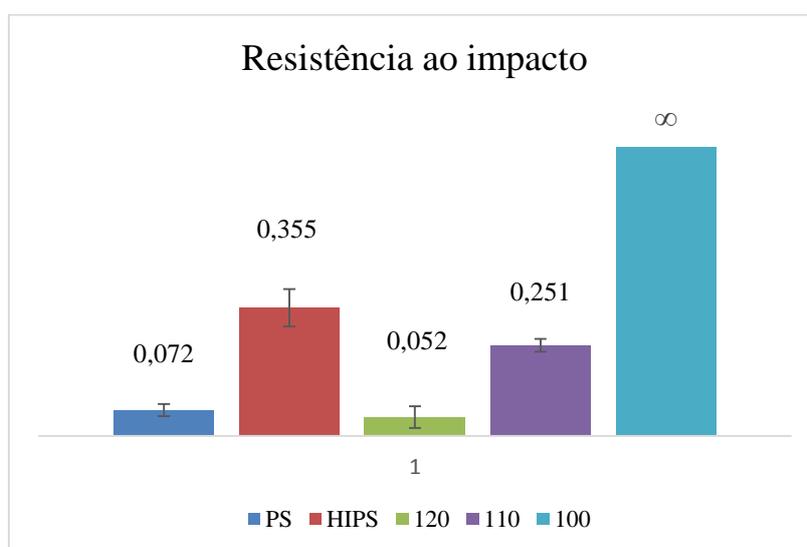


Figura 4.43. Resultados médios de resistência ao impacto.

Tabela 4.10. Resultados obtidos para os testes de impacto.

	PS	HIPS	120	110
	0,077	0,278	0,019	0,264
Resistência ao	0,070	0,347	0,022	0,262
impacto	0,095	0,421	0,046	0,229
(KJ/m)	0,043	0,403	0,079	0,270
	0,073	0,326	0,095	0,230
Média	0,072	0,355	0,052	0,251
Variância	0,000	0,003	0,001	0,000
Desvio Padrão	0,019	0,058	0,034	0,020
Erro	0,017	0,052	0,030	0,018

De modo geral, fazendo uma comparação entre teor de PS presente na amostra e a resistência ao impacto da amostra (Tabela 4.11), é possível perceber que, quanto maior é a porcentagem de PS no produto mais frágil é o corpo de prova. Entretanto, quando se adiciona um composto flexível à matriz rígida de PS, ocorre um aumento na tenacidade e conseqüentemente na resistência ao impacto. Esse aumento é atribuído à capacidade das partículas de borracha se deformar e cavitarem quando submetidas ao campo de tensões associados a uma trinca que se propaga, absorvendo assim energia de deformação elástica e plástica durante o processo de fratura. Portanto, propriedades mecânicas sob impacto são superiores, quando comparado ao poliestireno puro ou à blenda de poliestireno e borracha (CASIS *et al.*, 2006).

Tabela 4.11. Comparação entre a quantidade de PS formada e a resistência ao impacto.

Amostra	Poliestireno (%)	Resistência ao impacto (KJ/m)
HIPS	5-15	0,355 ± 0,052
M. R. 100 °C	27,81	∞
M. R. 110 °C	42,74	0,251 ± 0,018
M. R. 120 °C	64,61	0,072 ± 0,017
PS	~100	0,066 ± 0,018

Na produção de HIPS geralmente adiciona-se em torno de 5 a 10% de polibutadieno (elastômero) (GRASSI *et al.*, 2001). Embora os produtos sintetizados neste trabalho possuam uma quantidade maior de elastômero que o HIPS, é importante destacar que o HIPS comercial é um material puro e fundível e, por isso, apresenta resistência ao impacto maior. Já o pneu apresenta aditivos que atuam como impurezas, é infusível e não consegue apresentar uma aderência perfeita entre as fases. Ainda assim, os materiais feitos a 110 °C e 120 °C apresentam resultados satisfatórios, enquanto o material produzido a 100 °C apresenta resistência ao impacto mais elevada até mesmo que o HIPS, o que pode ser considerado um excelente resultado.

4.3. Perspectivas

A reciclagem química de pó de borracha em polimerizações de estireno pode permitir a produção de materiais com propriedades que variam entre as propriedades do HIPS e da borracha. Esses materiais podem ser úteis para produzir novos *grades* de poliestireno ou compatibilizantes para a produção de compósitos de poliestireno com inclusões de borracha. Nesse caso, esses materiais devem ser produzidos em leitos agitados ou em reatores de polimerização em suspensão a altas pressões, para permitir o uso de altas temperaturas e compensar a inibição de reação radicalar induzida pela borracha.

Capítulo V

Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Esta dissertação teve como principal objetivo promover a reciclagem de pneus por meio da adição *in situ* na polimerização do estireno, tenacificando o produto. Para isto, inicialmente foi feito um estudo da cinética da reação por intermédio da adição de diferentes quantidades de carga (2,5, 5 e 10 %) a diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que quanto maior é a quantidade de borracha adicionada, menor é a velocidade da reação. A inibição se deve à presença de aditivos, como o enxofre, o negro de fumo, anti-oxidantes, entre outros, que não são facilmente retirados com solventes orgânicos (como visto nos ensaios de extração de borrachas) e que reagem com radicais livres, diminuindo assim a taxa de reação até serem consumidos. Notou-se também que o aumento da temperatura de reação favorece o aumento do número de radicais ativos disponíveis e da própria polimerização térmica do estireno, diminuindo assim a inibição causada por essas impurezas.

Com relação à massa molar, foi possível concluir que a adição de pneu durante a reação produziu valores de massa molar semelhantes ou mais altos do que as reações sem adição de carga, mesmo apresentando conversões menores. Além disso, notou-se também que foram formadas distribuições mais largas e bimodais em temperaturas mais altas. Isso ocorreu devido ao aumento de viscosidade do meio e mudança do mecanismo de geração de radicais livres, que favoreceu o crescimento da massa molecular do polímero.

A tentativa de produzir polímeros em suspensão para facilitar o manuseio do produto não apresentou resultados satisfatórios e desconfia-se que isso ocorreu devido à densidade do pneu, ao inchamento na presença de estireno, às baixas temperaturas e altos teores de carga.

O novo método de produção consistiu em utilizar a borracha como matriz da reação, inchando-a com estireno e permitindo assim a reciclagem de até 15% em massa de pneu. Para isto, foram realizadas reações na estufa e no minirreator, com diferentes temperaturas e iniciadores. As reações na estufa mostraram ser possível obter produtos com até 56 % em massa de poliestireno; entretanto, estes polímeros apresentaram grande fragilidade e baixos valores de flexão e resistência à tração. Estes resultados foram atribuídos à quantidade de iniciador utilizada, que gerou uma grande quantidade de radicais ativos, diminuindo assim a

massa molar do polímero e facilitando a processabilidade, porém prejudicando as propriedades mecânicas.

Por outro lado, experimentos realizados no minirreator mostraram ser possível a obtenção de três produtos com características distintas. Um deles, feito a 120 °C (maior temperatura), permitiu a produção de até 64 % em massa de poliestireno e apresentou valores de flexão e tensão um pouco menores que o PS comercial, porém com resistência ao impacto próxima a ele.

Os produtos feitos a 110 °C e 100 °C apresentaram ambos menores valores de flexão e resistência a tração que o produto anterior. Em contrapartida, o de menor temperatura chegou a formar 40 % de poliestireno e mostrou boa resistência ao impacto, maior até mesmo que a do HIPS comercial. A amostra feita a 110 °C apresentou valores intermediários de resistência ao impacto, entre as do PS e as do HIPS, formando cerca de 30% de poliestireno. Esses resultados mostram que, como já era esperado, a adição de um composto flexível a uma matriz rígida aumenta a tenacidade do produto. Assim, quanto maior a quantidade de borracha incorporada, maior é a resistência ao impacto e menor é a resistência à tração.

De forma geral, foi possível concluir que os produtos obtidos no minirreator podem ser adequados às aplicações em que sejam necessários poliestireno de médio impacto e com resistência a tração não muito elevada, o que pode ser considerado um excelente resultado visto que o pneu apresenta impurezas, é infusível e, portanto, não apresenta uma aderência perfeita entre as fases. Isso indica uma interessante possibilidade de aplicação destes resíduos sólidos, o que pode diminuir a preocupação com o descarte destes materiais no meio-ambiente, além de agregar valor a um material inservível.

5.2. Sugestões Para Trabalhos Futuros

Atribuiu-se a fragilidade dos produtos obtidos em estufa à quantidade de iniciador utilizada, que resultou em baixa massa molecular. Sugere-se então um estudo sobre a adição de diferentes tipos e quantidades de iniciadores, de modo a aumentar a massa molar do produto e conseqüentemente melhorar as propriedades mecânicas do produto, visto que essas propriedades são o que melhor caracterizam estes materiais e, portanto, são muito importantes para a indústria de polímeros.

Sugere-se também a realização de um estudo mais aprofundado sobre a aplicabilidade e a viabilidade econômica de todos os produtos sintetizados, para avaliar melhor a

possibilidade do processo de reciclagem química de pneus na produção do poliestireno em escala industrial.

Finalmente, sugere-se a realização de um estudo sobre a adição de agentes compatibilizantes que melhorem a interação entre a matriz de poliestireno e a fase elastomérica e tornem o produto final mais homogêneo. Os agentes compatibilizantes geralmente são copolímeros que melhoram a adesão interfacial entre as fases, diminuindo a tensão superficial e promovendo a estabilidade morfológica de misturas heterogêneas, favorecendo assim as propriedades mecânicas do material.

Referências Bibliográficas

- ANDRADE, H. S., **Pneus Inservíveis: Alternativas Possíveis de Reutilização**, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, São Paulo, Brasil, 2007.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICOS (ANIP), “ANIP- Produção e vendas em 2015”, 2p. Disponível em: <[http://www.anip.com.br/arquivos/ producao_vendas.pdf](http://www.anip.com.br/arquivos/producao_vendas.pdf)>, acesso em 3 janeiro de 2016.
- ASUA, J. M., **Polymer Reaction Engineering**, Ed. Blackwell Publishing, 1 Ed^a., 2007.
- ARAÚJO, C. L., **Polimerização Radicalar Controlada de Estireno com AlfametilEstireno e Metacrilato de Metila Mediada por Nitróxido em Reator Tubular**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- ARAÚJO E. M., CARVALHO, L.H., FOOK M. V. L., *et al.*, “Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de Borracha - Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jul/Set ,1997.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). **Pneus**, 35p, 1998. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/pneus.pdf>. Acesso em 20 outubro de 2015.
- BEER, F. P., JOHNSTON, E. R., **Resistência dos Materiais**, MAKRON Books, 3^a Ed, 1995.
- BERTOLLO, S. A. M., FERNANDES JR., J. L., SCHALCH, V., Benefícios da Incorporação de Borracha de Pneus em Pavimentos Asfálticos, In: **XXVIII**

congresso interamericano de engenharia ambiental e sanitária, Cancun, México, 8 p., 2002.

BILLMEYER, F. W., **Text Book of Polymer science**, John Wiley & Sons, 3^a Ed, 1984.

BLOW, C.M., HEPBURN, C., WEBSTER, J. G. **Rubber Technology and Manufacture**, 2ed, Inglaterra: Butterworthm Scientific, 1982.

CANEVAROLO Jr., S. V., **Ciência dos polímeros**, São Paulo: Artliber Editora, 2^a Reimpressão, 2006.

CANEVAROLO Jr., S. V., **Técnicas de caracterização de polímeros**, São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CALLISTER, W. D., **Fundamentals of Materials Science and Engineering**, 5^a edição, John Wiley & Sons, Inc., 2001.

CASIS, N., ESTENOZ, D., GUGLIOTTA, L., *et al.*, “Heterogeneous Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene: Calculation of the Macromolecular Structure”. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, pp. 3023-3039, 2006.

CHARTOFF, R. P., MENCZEL, J. D., DILLMAN, S. H., “Dynamic Mechanical Analysis (DMA)”. In: MENCZEL, J. D., PRIME, R. B. (eds), **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**, 1^a ed., capítulo 5, USA, John Wiley & Sons, Inc, 2009.

CIMINO, M. A., **Gerenciamento de pneumáticos inservíveis: análise crítica de procedimentos operacionais e tecnologias para minimização, adotadas no território nacional**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil, 2004.

- CRISTEA, M., IONITA, D., SIMIONESCU, B. C., 2010, “A New Insight in the Dynamo-Mechanical Behavior of Poly (Ethylene Terephthalate)”, **European Polymer Journal**, v. 46, pp 2005-2012.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), “Resolução no 416, de 30 de setembro de 2009”, 4p, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res41609.pdf>>, acesso em novembro de 2015.
- ECHIMENCO, L. Pneus Usados Rendem Lucros. **Jornal O Estado de São Paulo**, São Paulo, 17 abr. 2001. Painel de Negócios, p. 1, 3 e 4.
- FERNANDES, F. A. N., LONA, F. L. M., **Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização**, São Carlos, SP: Editora Booklink, 1ª edição, 2004.
- FERNÁNDEZ-BERRIDI, M.J, GONZÁLEZ, N., MUGICA, A., *et al.*, Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR, **Thermochimica Acta** 444, p. 65–70, 2006.
- GARCIA, A., SPIM, J. A., DOS SANTOS, A., **Ensaio dos materiais**, Rio de Janeiro, Editora: LTC, 2ª edição, 2012.
- FREITAS, S. S., **Benefícios sociais e ambientais do coprocessamento de pneus inservíveis: estudo de caso na cidade de João Pessoa-PB**, Dissertação de mestrado, UFPB/CT, João Pessoa, PB, Brasil, 2010.
- GOLDENSTEIN, M., ALVES, M. F., BARRIOS, M. T., “Panorama da indústria de pneus no Brasil: ciclo de investimentos, novos competidores e a questão do descarte de pneus inservíveis”, **BNDES Setorial**, n. 25, p. 107-129, 2007. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2504.pdf, acesso em 20 de novembro de 2015.

- GONSALEZ, W. O., SANTANA, R. M. C., “Tecnologias de reciclagem de resíduos de borracha” in **3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente** Bento Gonçalves, RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012.
- GRASSI, V. G., FORTE, M. M. C., PIZZOL, M. F. D., “Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto”, **Polímeros**, vol.11, p. 158-168, no.3, São Carlos, 2001.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W., “Characteristic interval in suspension polymerization reactors: An experimental and modeling study”, **Chemical Engineering Science**, v. 60, pp. 5574-5589, 2005.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., YIANNESKIS, M., *et al.*, “*In Situ* Mass-Suspension Polymerization”, **Chemical Engineering Science**, v. 63, pp. 4412-4417, 2008.
- KAMIMURA, E., **Potencial dos resíduos de borracha de pneus pela indústria da construção civil**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2004.
- KHORRAMI, M., VAFAI, A., KHALILITABAS, A. A., *et al.*, “Experimental Investigation on Mechanical Characteristics and Environmental Effects on Rubber Concrete”, **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v.4, pp. 17-23, 2010.
- KRESJA, M. R., KOENIG, J. L., “A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization”, **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, p. 376 - 410, 1993.
- LAGARINHOS, C. A. F., TENÓRIO J. A. S. “Tecnologias Utilizadas para a Reutilização, Reciclagem e Valorização Energética de Pneus no Brasil”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol.18, no. 2, São Carlos, 2008.

- LIDE, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**, Editora CRC, 85° edição, 2004.
Disponível em: <https://physicalchemistryrosamonte.wordpress.com/material-balances/material-balances-on-a-crystallizer/physical-properties-of-pure-methanol/dipole-moment>, acesso em 04 de maio de 2016.
- LOURENÇO, E., FELISBERTI, M. I., “Thermal and mechanical properties of *in situ* polymerized PS/EPDM blends”. **European Polymer Journal**, v. 42, pp. 2632–2645, 2006.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C., **Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.
- MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO J. C., Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, vol. 17, nº 2, p. 166-179, 2007.
- MANO, E.B., MENDES, L.C., **Introdução a Polímeros**, São Paulo: Editora Edgar Blücher, 2ª edição, 2ª Reimpressão, 2004.
- MELO, C. K., **Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação *in Situ* na Polimerização em Suspensão do Estireno**, Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- MENARD, K. P., **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**, 2ª ed. Boca Raton, USA, CRC Press, 2008.
- MENDIETA-TABOADA, O., CARVALHO, R. A., SOBRAL, P. J. A., “Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis”, **Química Nova**, v. 31, 2008.
- MITCHELL, B. S., **An Introduction to materials Engineering and Science for Chemicals and Materials Engineers**, John Wiley & Sons, Inc., 2004.

- MOTTA, F. G., A cadeia de destinação dos pneus inservíveis – o papel da regulação e do desenvolvimento tecnológico, **Ambiente & Sociedade**, Campinas v. XI, n. 1, p. 167-184, jan.-jun. 2008
- MOORE, E. R., **Styrene Polymers**, The Dow Chemical Company, Encyclopedia of Polymer and Engineering, 2^a ed. by John Wiley & Sons, v. 16, pp. 1-246, New York, Cornell University Press, 1989.
- NOHARA, J. J., ACEVEDO, C. R., PIRES. B. C. C., *et al.*, Resíduos sólidos: passivo ambiental e reciclagem de pneus. **Thesis**, São Paulo, v. 1, n. 3, p. 21-57, 2005. Disponível em: <<http://www.cantareira.br/thesis/n5a3/renato.pdf>> Acesso em: 10 outubro de 2015.
- ODIAN, G., **Principles of Polymerization**, 4 ed., New Jersey, John Wiley & Sons, 2004.
- PEREIRA F. S. G.; **Polímeros Fundamentos científicos e tecnológicos**; Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia de Pernambuco; Recife, Brasil, 2009.
- PEREIRA, J. O., **Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Massa de Estireno com Iniciadores Multifuncionais**, Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- PIEROZAN, N. J. 2007. **Reciclagem de Resíduos de Borracha**. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MjM5>>, acessado em: 30 de setembro de 2015.
- PINTO, J.C., MAGRINI, A., MELO, C.K., CASTOR, C.A., GAIOTO, C.C., SANTOS, D.P., BORGES, G., ROSA, I.S., DELGADO, J.J.S., SOUZA, M.N., OLIVEIRA, M.C.B.R., SOUZA, P.N., MELO, P.A., ADERNE, R., VASCONCELOS, S.M.R., 2012, **Impactos ambientais causados pelos plásticos – Uma discussão abrangente sobre os mitos e as dados científicos**, 2 ed., Rio de Janeiro, Editora e-papers.

PRADO, A. C., **Reciclagem de Embalagens de Poliestireno Expansível Pós-Consumo com Adição de Retardantes de chama *in situ***, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Paraná, Brasil, 2013.

SANTOS JUNIOR, J.G.F., **Otimização do Processo de Obtenção do Cimento Ósseo à base de PMMA**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

SANTOS JUNIOR, J.G.F., **Monitoramento e Controle dos Tamanhos de Partículas em Polimerizações em Suspensão do MMA Usando NIRS**, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O.; **Conhecendo materiais poliméricos**, Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de ciências exatas e da terra, departamento de física, apostila, 2003.

SILVA, M. L. C. P.; WAKI D. A.; SCURACCHIO, C.H., “Análise composicional de borracha de pneu desvulcanizada por microondas utilizando termogravimetria” in **8º Congresso Brasileiro de polímeros**, Águas de Lindóia, SP, Brasil, 6 a 10 de Novembro de 2005.

SOUZA, J. P. B., **Análise Térmica de polímero DGEBA (diglicidil éter de bisfenol a) e Sua Relação Na Resistência de Juntas Coladas**, Dissertação de M.Sc., UFF, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A., “A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros”. **Química Nova**, v. 28, pp. 65-72, 2005.

TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. M. C., “Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial”, **Química Nova**, vol.29, no.2, Mar./Apr. 2006.

VAN VLACK, L. H., **Princípios de ciência dos materiais**, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 13ª reimpressão, 2000.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WORD, P. E., “Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of n-Pentane. An Evaluation of Monofunctional and Bifunctional Initiation”. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, pp. 327-343, 1993.

WILLIAM, F. S., HASHEMI, J., **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Editora: McGraw-Hill, 5ª edição, 2012.

Apêndice A

A seguir são apresentados os resultados para os cálculos de média, variância, teste F e erro dos experimentos de polimerização em massa.

Tabela A.1. Resultados das média, variâncias e desvios padrões para as conversões da triplicata obtida no ponto central.

Tempo (Min)	Conversão Triplicata 1	Conversão Triplicata 2	Conversão Triplicata 3	Média (%)	Variância	Desvio
15	19,169	27,139	30,587	25,632	34,295	5,856
30	26,619	27,331	34,237	29,396	17,708	4,208
45	26,131	26,291	41,256	31,226	75,460	8,687
60	29,413	26,399	34,690	30,167	17,615	4,197
90	32,224	35,917	33,778	33,973	3,437	1,854
120	37,289	42,798	41,748	40,612	8,555	2,925
150	40,015	47,783	48,955	45,584	23,602	4,858
180	43,162	46,509	43,998	44,556	3,034	1,742
210	46,970	49,153	48,041	48,055	1,192	1,092
240	46,309	51,302	49,068	48,893	6,254	2,501
270	52,271	54,938	61,119	56,109	20,599	4,539
300	54,886	59,713	50,205	54,935	22,599	4,754

Tabela A.2. Intervalo do teste de Fisher com 95 % de confiança e 2 graus de liberdade.

F1	F2
0,026	39

Tabela A3. Matriz de covariâncias de todos os dados obtidos nas triplicatas.

S ² X/ S ² Y	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240	270	300
15	1,00	0,52	2,20	0,51	0,10	0,25	0,69	0,09	0,03	0,18	0,60	0,66
30	1,94	1,00	4,26	0,99	0,19	0,48	1,33	0,17	0,07	0,35	1,16	1,28
45	0,45	0,23	1,00	0,23	0,05	0,11	0,31	0,04	0,02	0,08	0,27	0,30
60	1,95	1,01	4,28	1,00	0,20	0,49	1,34	0,17	0,07	0,36	1,17	1,28
90	9,98	5,15	21,95	5,12	1,00	2,49	6,87	0,88	0,35	1,82	5,99	6,57
120	4,01	2,07	8,82	2,06	0,40	1,00	2,76	0,35	0,14	0,73	2,41	2,64
150	1,45	0,75	3,20	0,75	0,15	0,36	1,00	0,13	0,05	0,26	0,87	0,96
180	11,30	5,84	24,87	5,81	1,13	2,82	7,78	1,00	0,39	2,06	6,79	7,45
210	28,78	14,86	63,32	14,78	2,88	7,18	19,80	2,55	1,00	5,25	17,29	18,96
240	5,48	2,83	12,07	2,82	0,55	1,37	3,77	0,49	0,19	1,00	3,29	3,61
270	1,66	0,86	3,66	0,86	0,17	0,42	1,15	0,15	0,06	0,30	1,00	1,10
300	1,52	0,78	3,34	0,78	0,15	0,38	1,04	0,13	0,05	0,28	0,91	1,00

Tabela A4. Valores finais obtidos para a variância e o erro da conversão.

Variância constante (%)	19,529
Erro constante (%)	5,103

Apêndice B

A seguir são apresentados os resultados das duplicatas obtidas nos testes de inchamento e teor de solúveis do pneu, variando o tamanho das partículas e a quantidade de borracha.

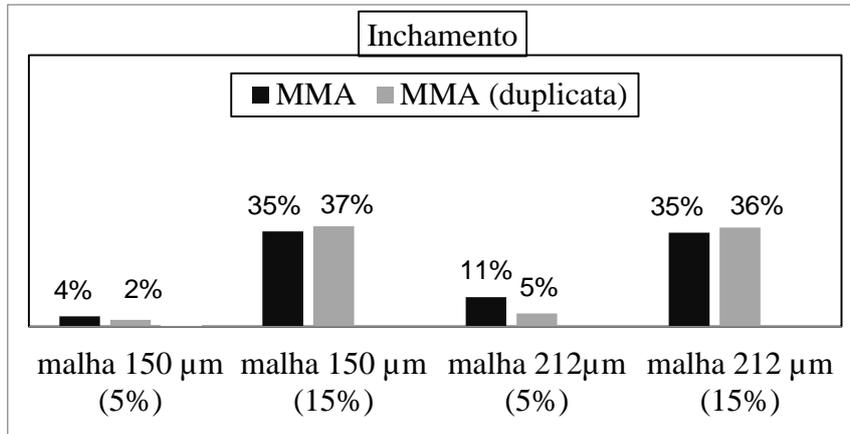


Figura B1. Aumento de massa obtido no teste de inchamento com MMA.

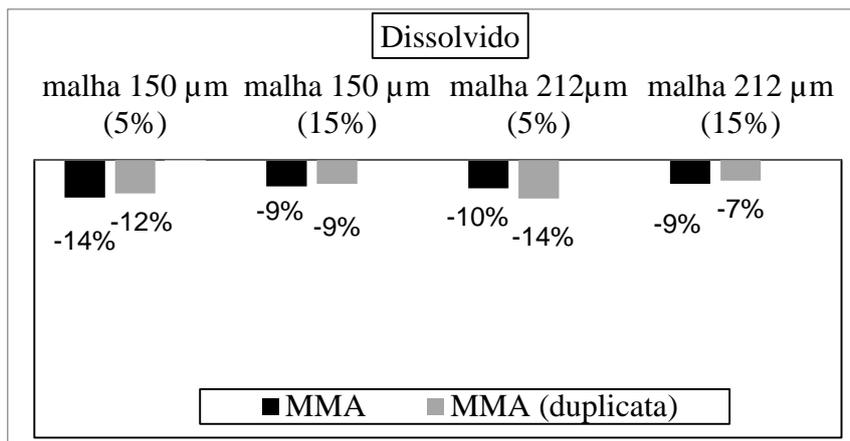


Figura B2. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com MMA.

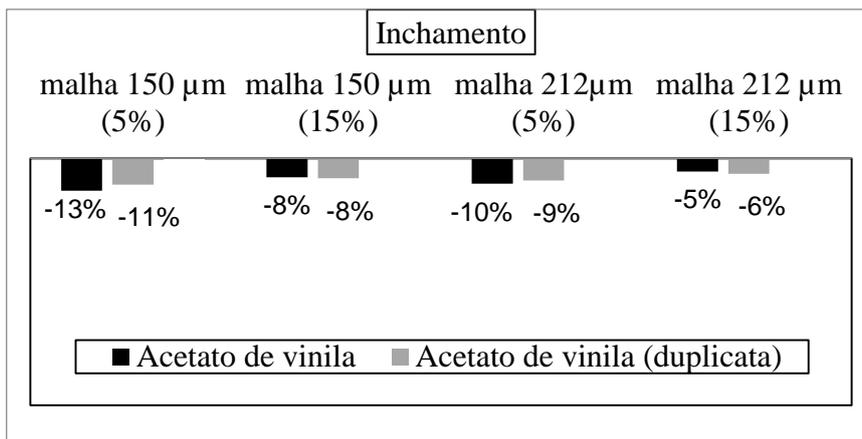


Figura B3. Perda de massa obtida no teste de inchamento com Acetato de vinila.

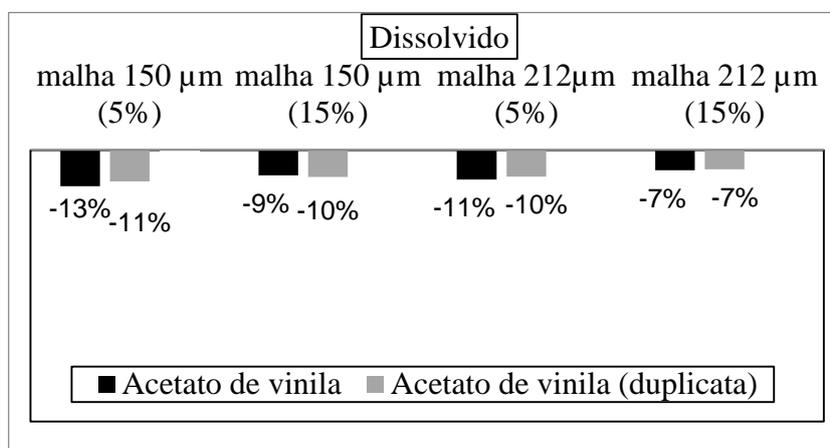


Figura B4. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com acetato de vinila.

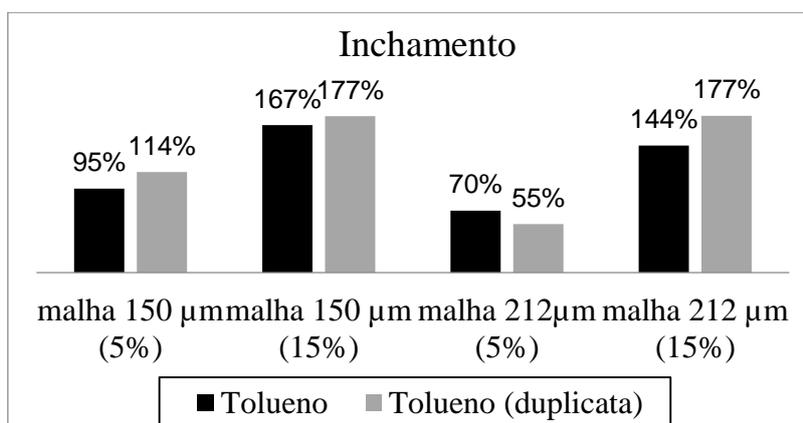


Figura B5. Aumento de massa obtido no teste de inchamento com tolueno.

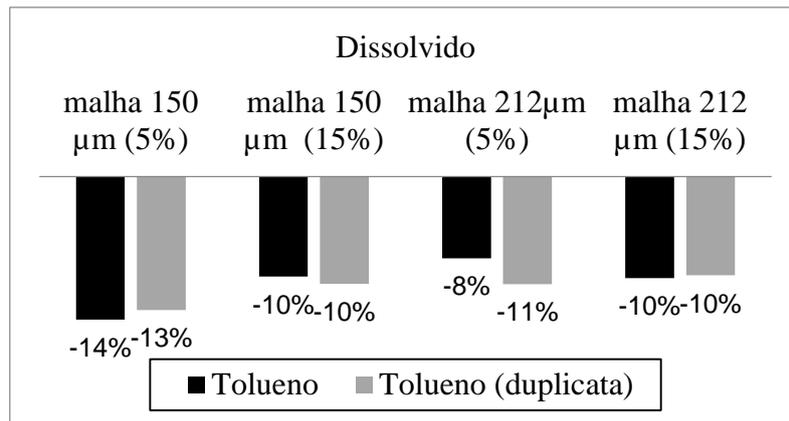


Figura B6. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com tolueno.

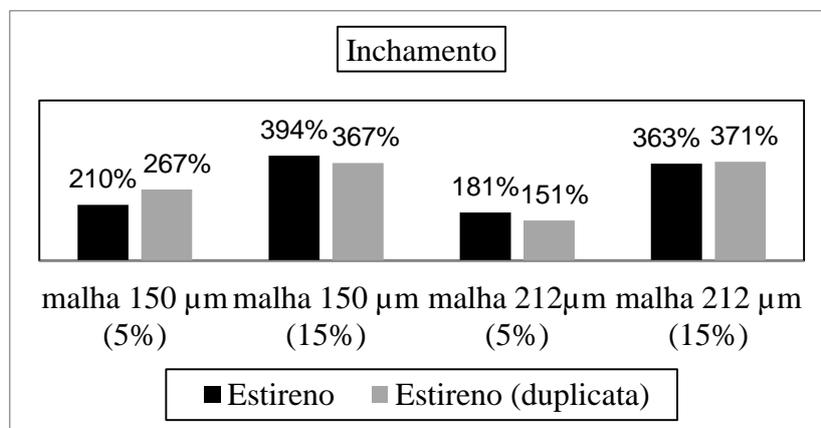


Figura B7. Aumento de massa obtido no teste de inchamento com estireno.

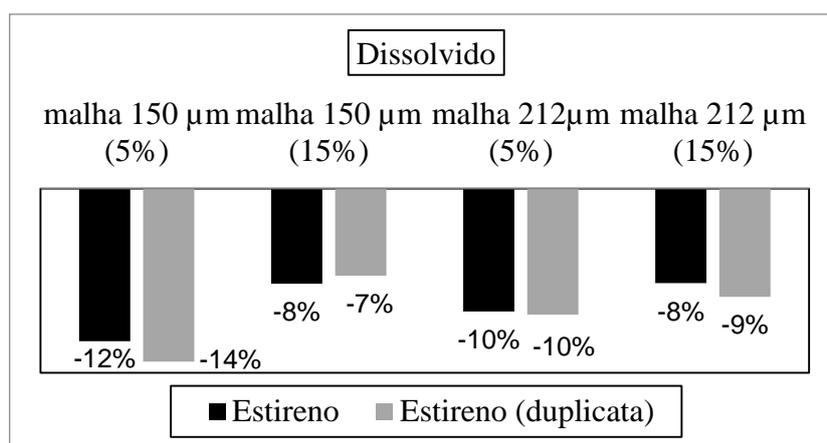


Figura B8. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com estireno.

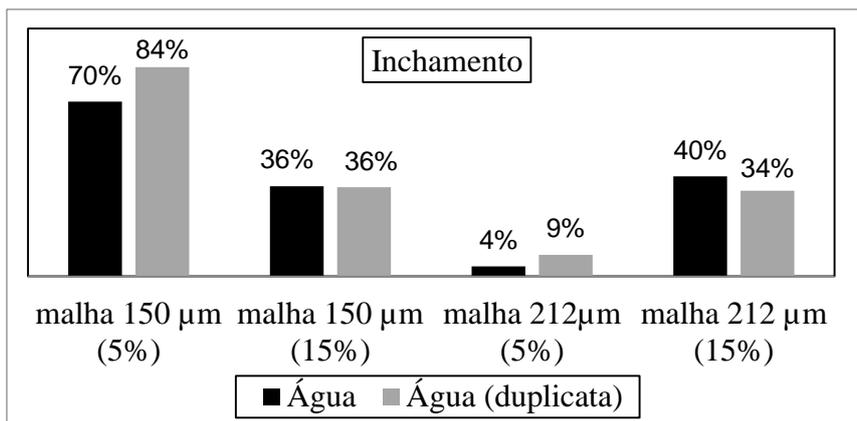


Figura B9. Aumento de massa obtido no teste de inchamento com água.

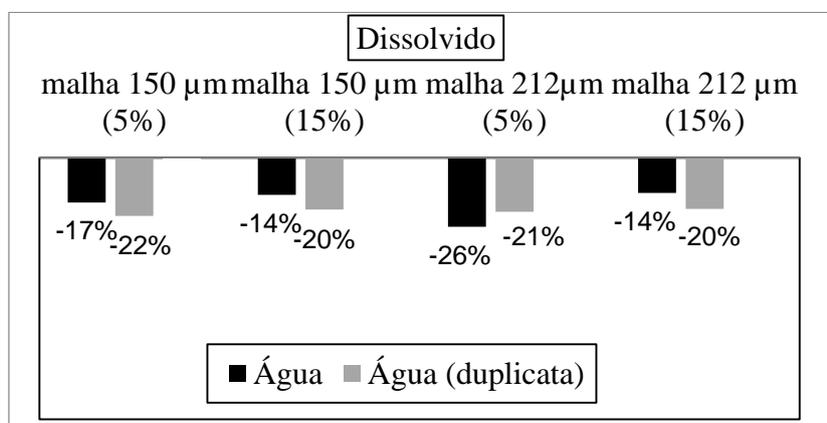


Figura B10. Perda de massa obtida no teste de teor de solúveis com água.

Apêndice C

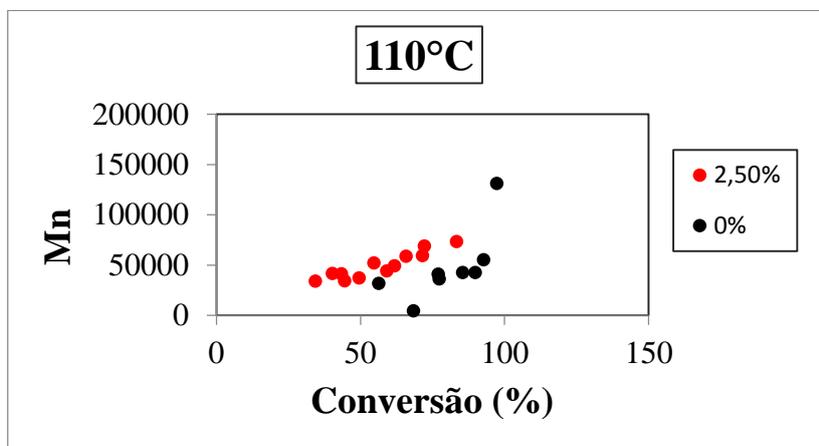


Figura C1. Comparação de Mn entre as reações sem e com 2,5 % de carga a 110 °C.

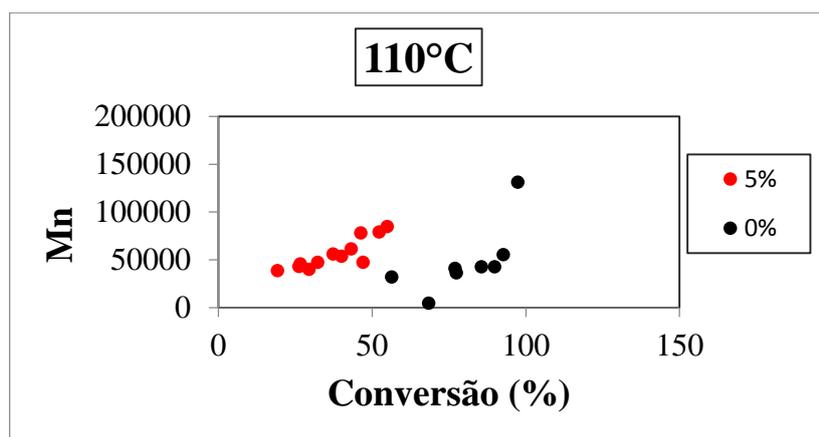


Figura C2. Comparação de Mn entre as reações sem e com 5 % de carga a 110 °C.

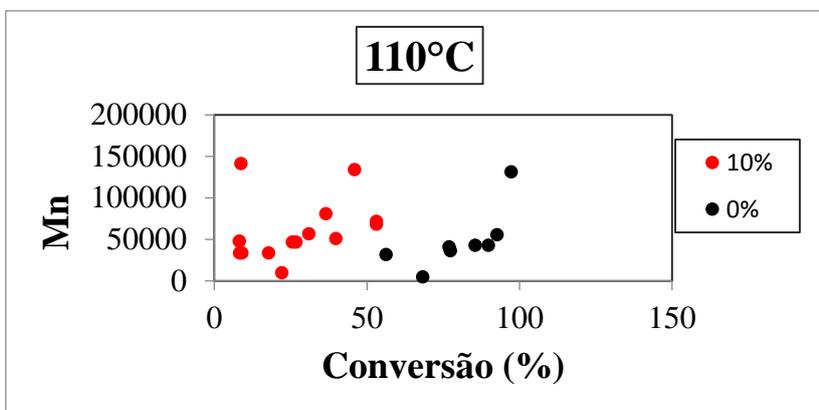


Figura C3. Comparação de Mn entre as reações sem e com 10 % de carga a 110 °C.

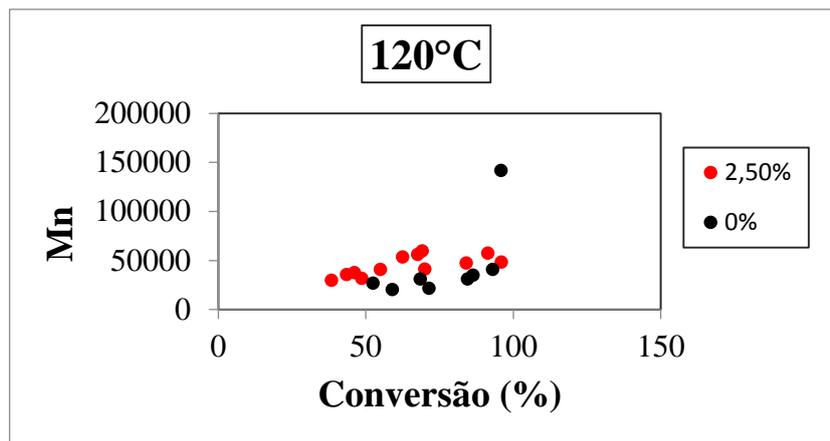


Figura C4. Comparação de Mn entre as reações sem e com 2,5 % de carga a 120 °C.

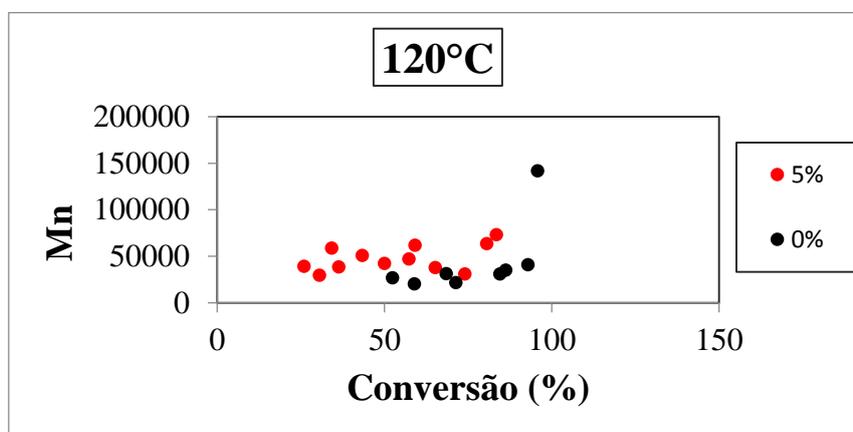


Figura C5. Comparação de Mn entre as reações sem e com 5 % de carga a 120 °C.

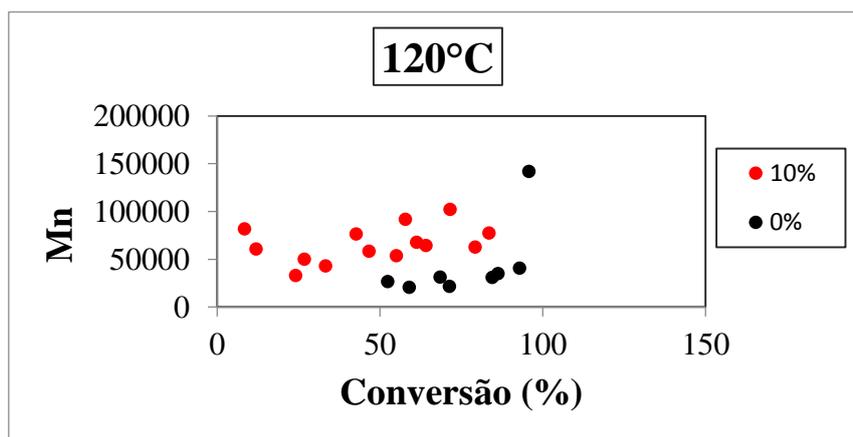


Figura C6. Comparação de Mn entre as reações sem e com 10 % de carga a 120 °C.

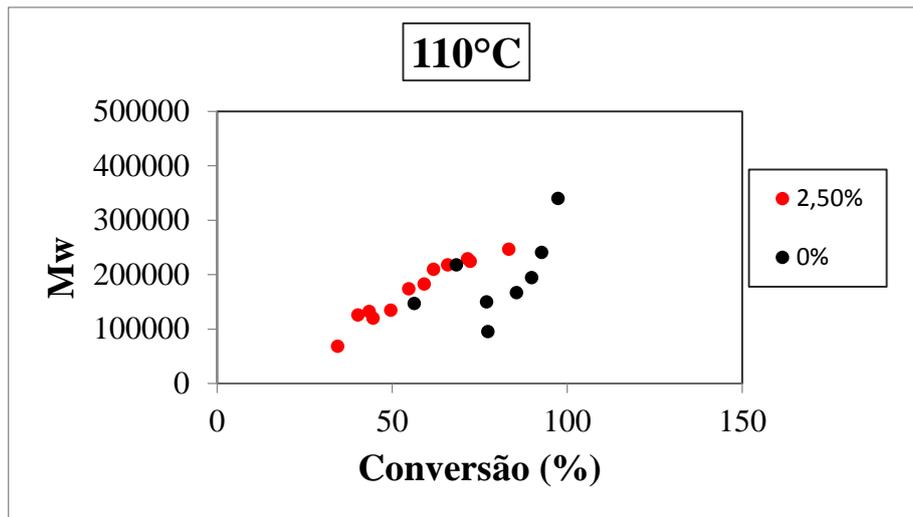


Figura C7. Comparação de Mw entre as reações sem e com 2,5 % de carga a 110 °C.

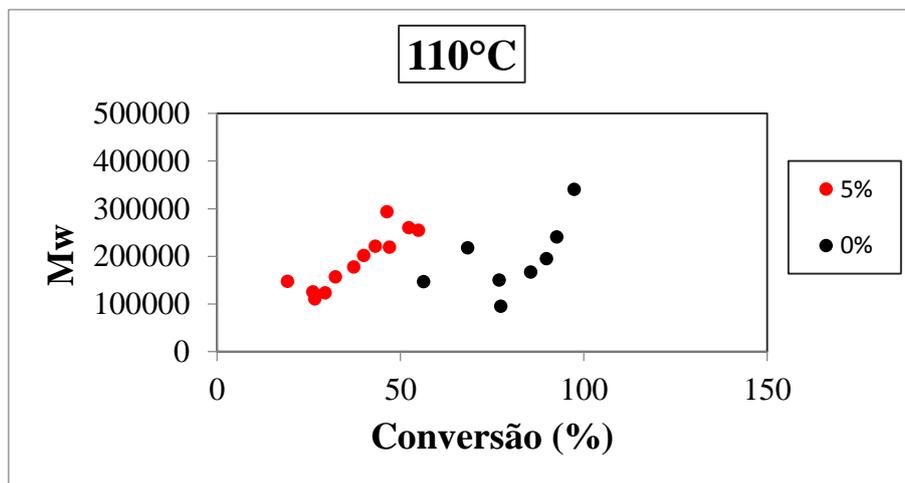


Figura C8. Comparação de Mw entre as reações sem e com 5 % de carga a 110 °C.

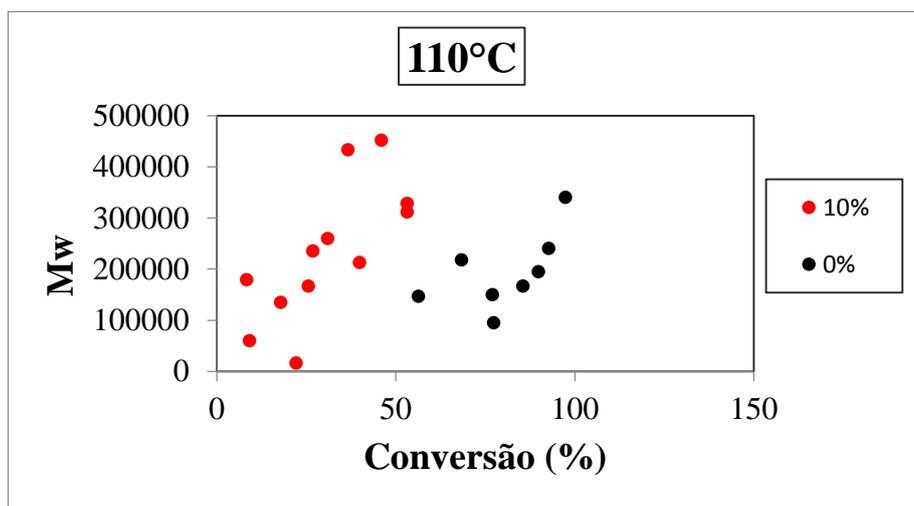


Figura C9. Comparação de Mw entre as reações sem e com 10 % de carga a 110 °C.

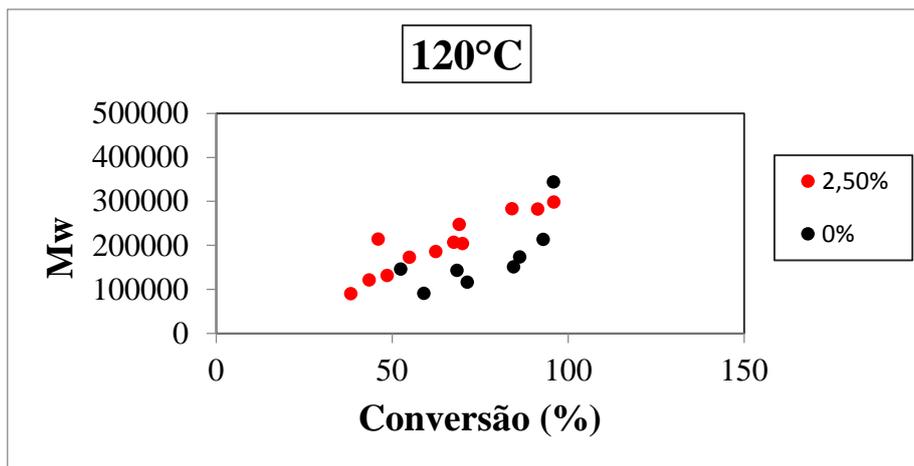


Figura C 10. Comparação de Mw entre as reações sem e com 2,5 % de carga a 120 °C.

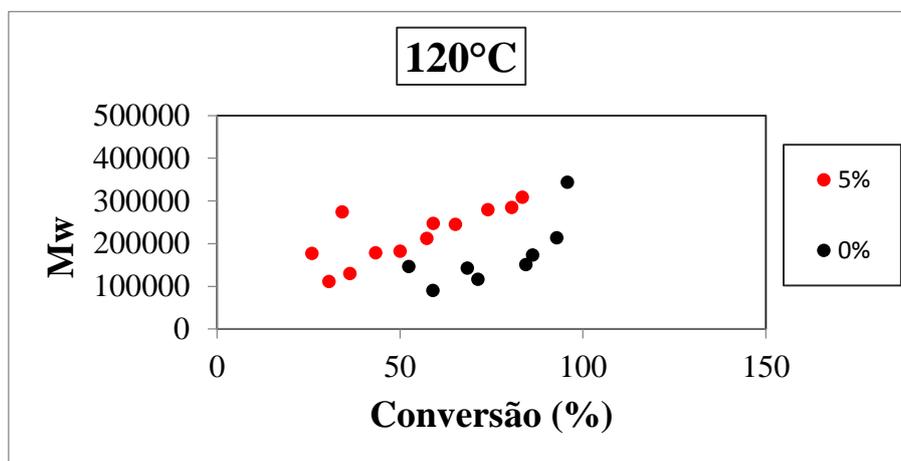


Figura C 11. Comparação de Mw entre as reações sem e com 5 % de carga a 120 °C.

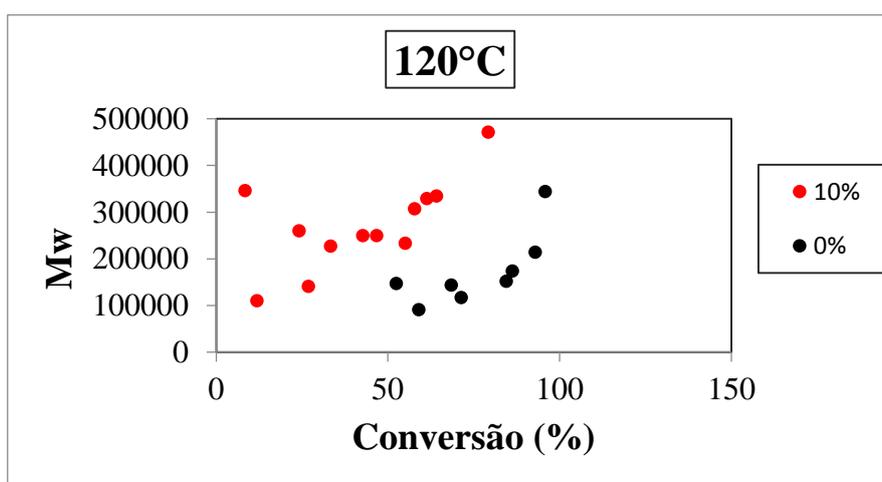


Figura C 12. Comparação de Mw entre as reações sem e com 10 % de carga a 120 °C.

Apêndice D

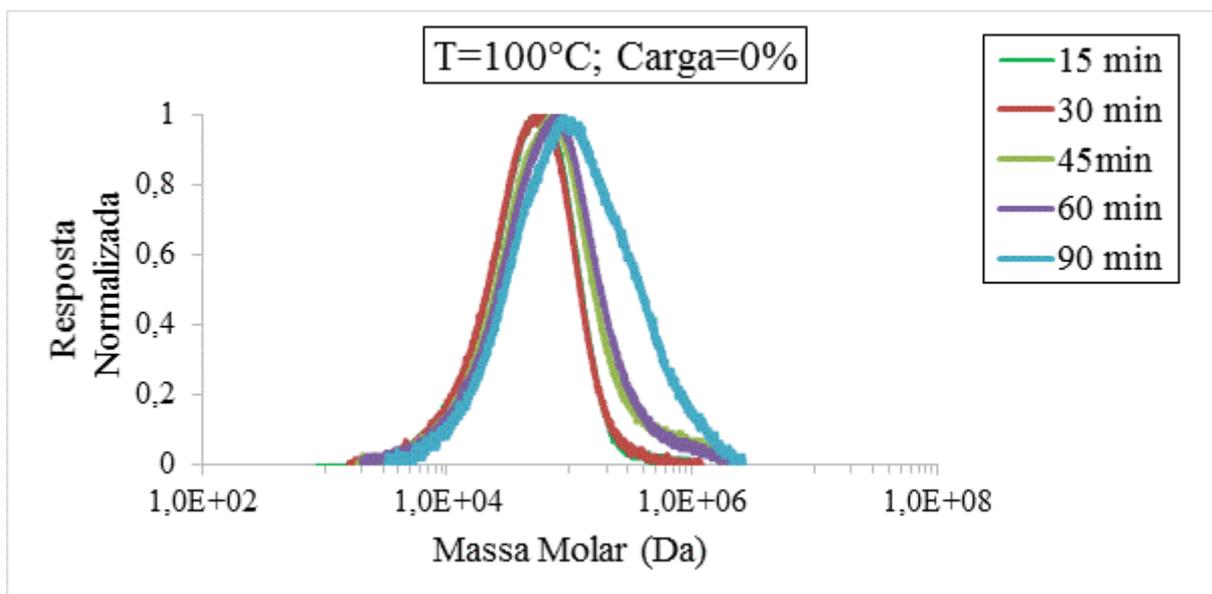


Figura D1. Distribuição de massa molar para a reação feita a 100 °C e com 0 % de carga.

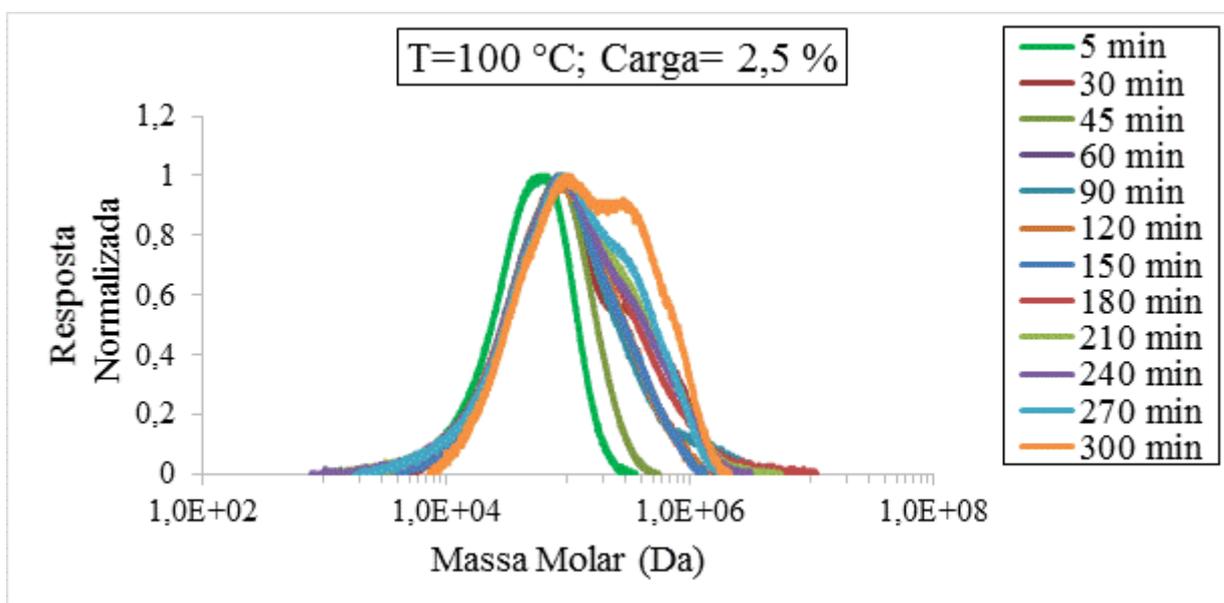


Figura D2. Distribuição de massa molar para a reação feita a 100 °C e com 2,5 % de carga.

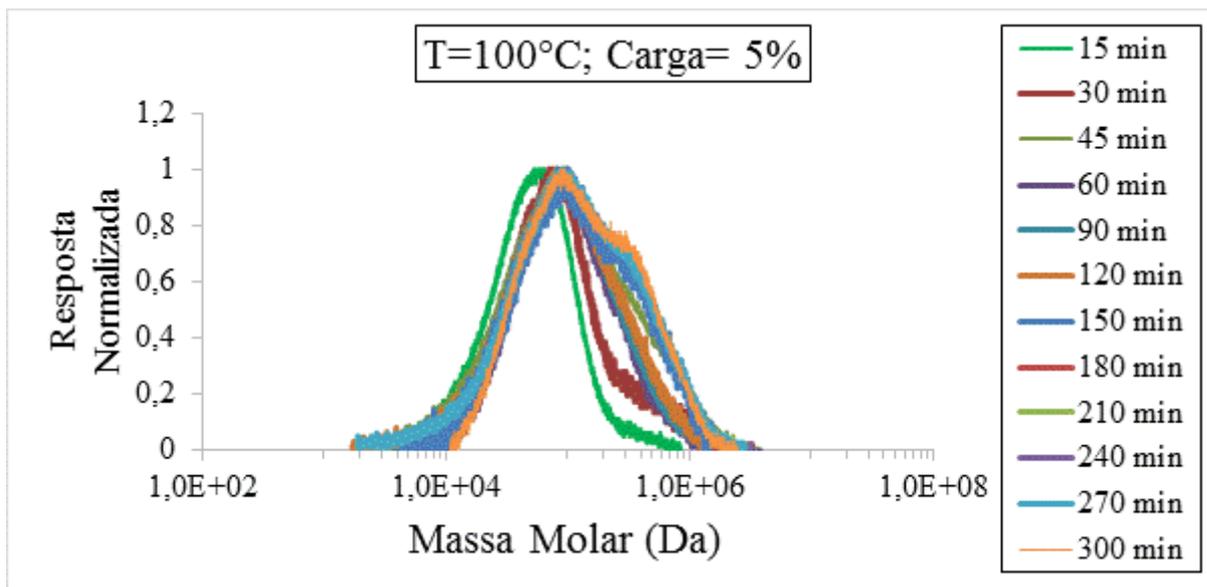


Figura D3. Distribuição de massa molar para a reação feita a 100 °C e com 5 % de carga.

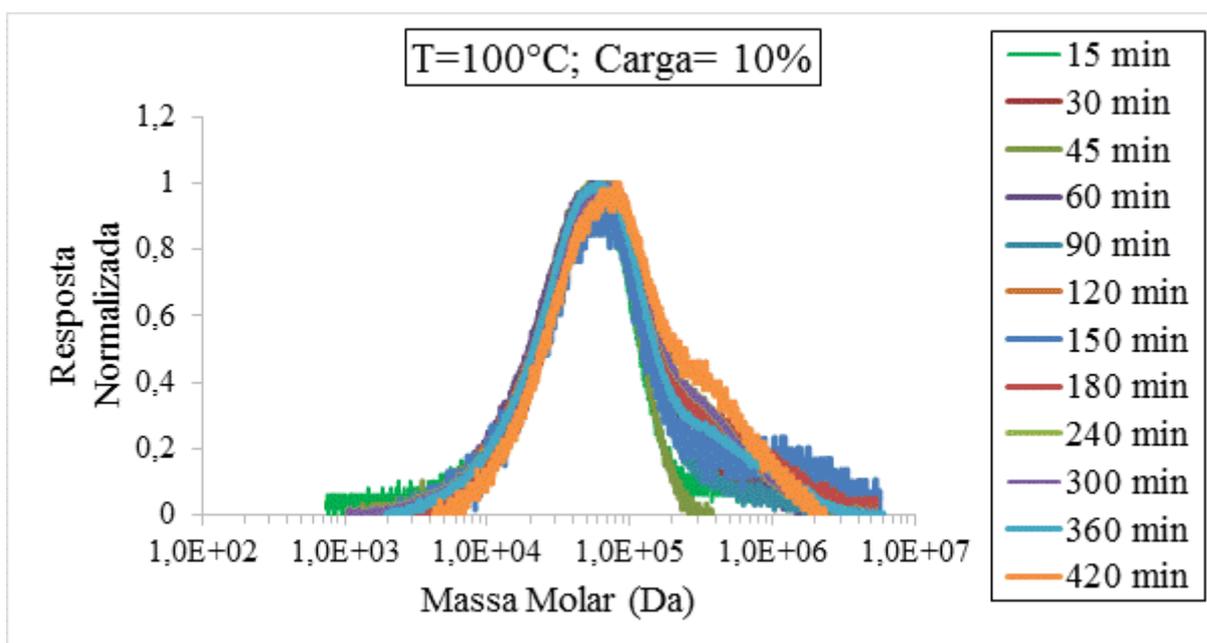


Figura D4. Distribuição de massa molar para a reação feita a 100 °C e com 10 % de carga.

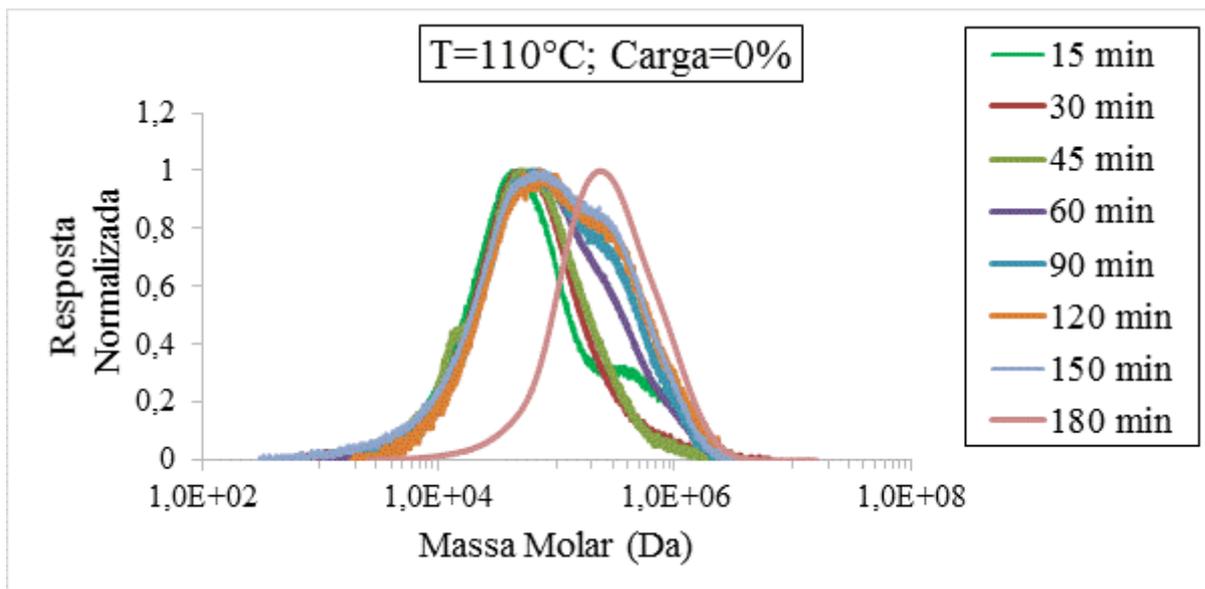


Figura D5. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 0 % de carga.

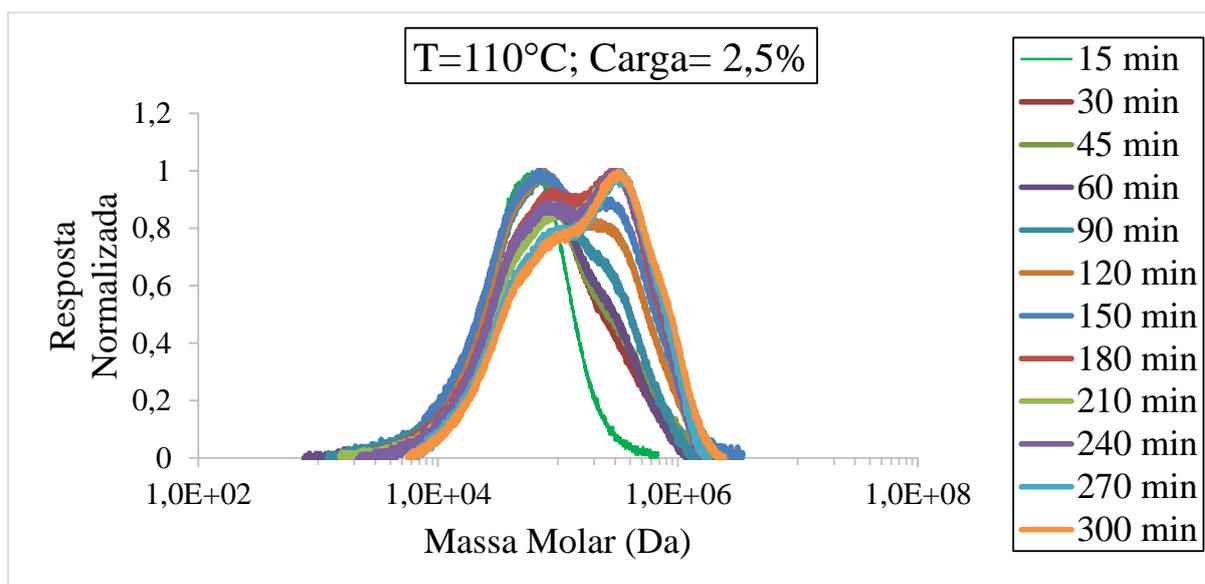


Figura D6. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 2,5 % de carga.

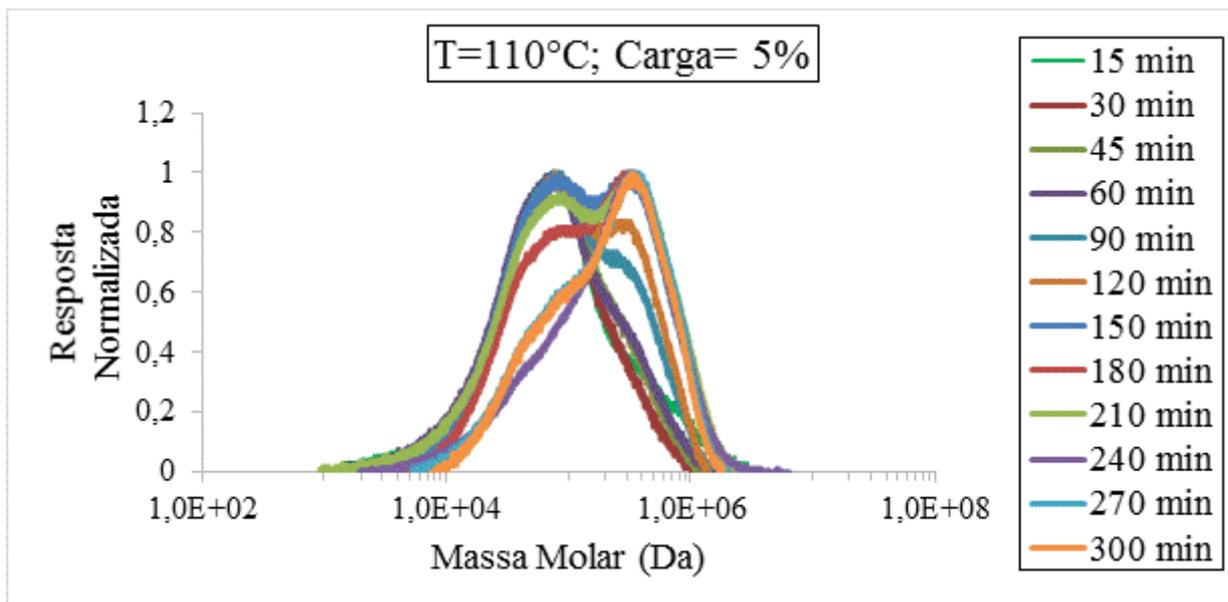


Figura D7. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 5 % de carga.

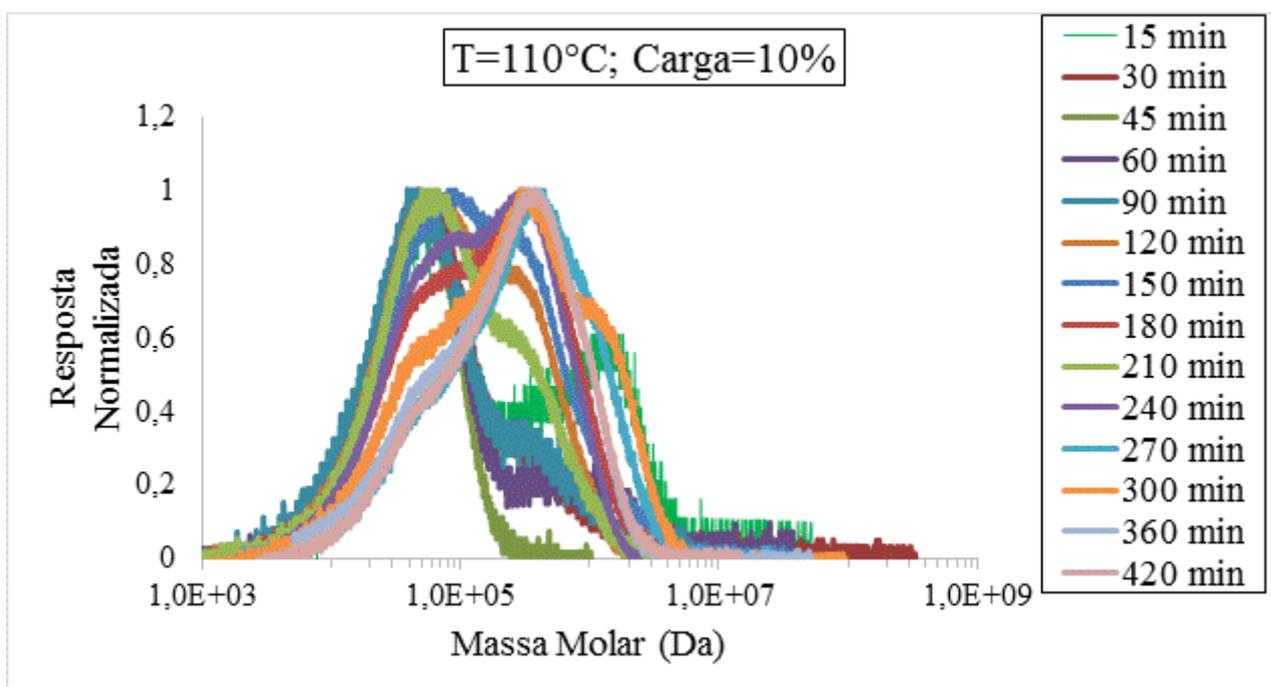


Figura D8. Distribuição de massa molar para a reação feita a 110 °C e com 10 % de carga.

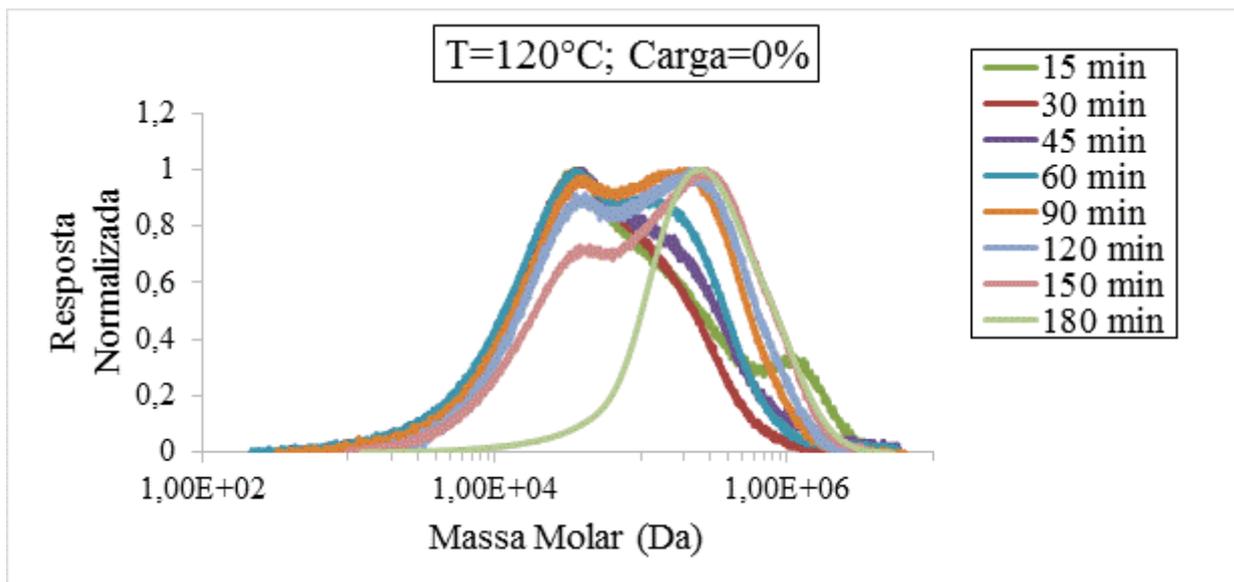


Figura D9. Distribuição de massa molar para a reação feita a 120 °C e com 0 % de carga.

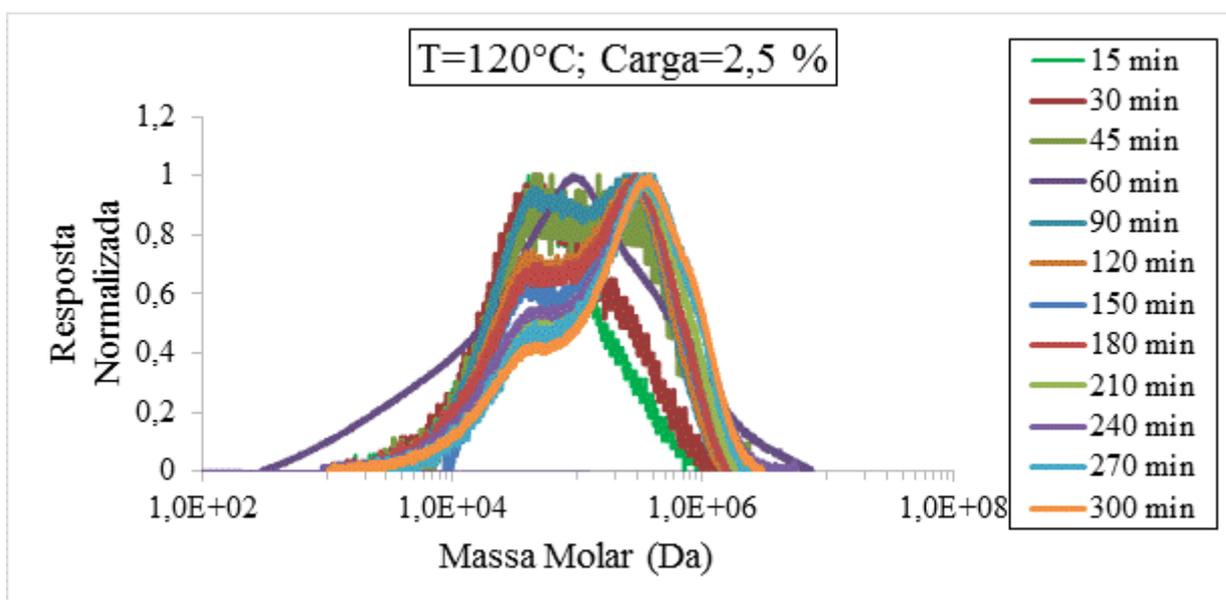


Figura D10. Distribuição de massa molar para a reação feita a 120 °C e com 2,5 % de carga.

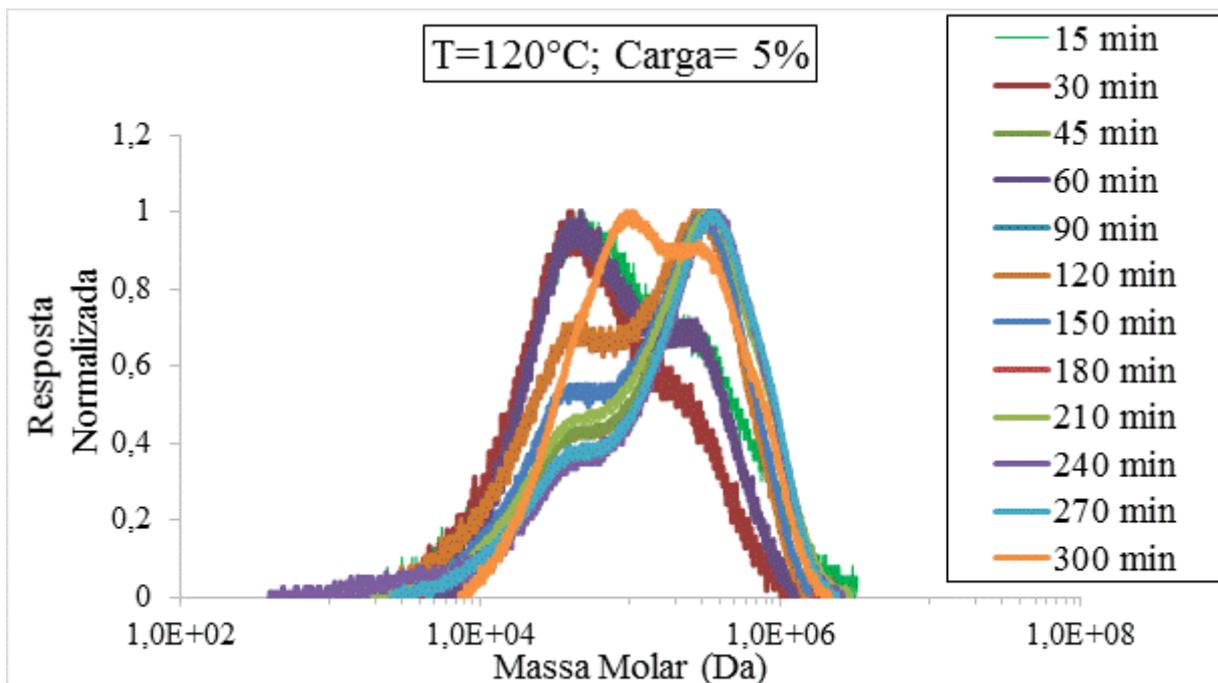


Figura D11. Distribuição de massa molar para a reação feita a 120 °C e com 5 % de carga.

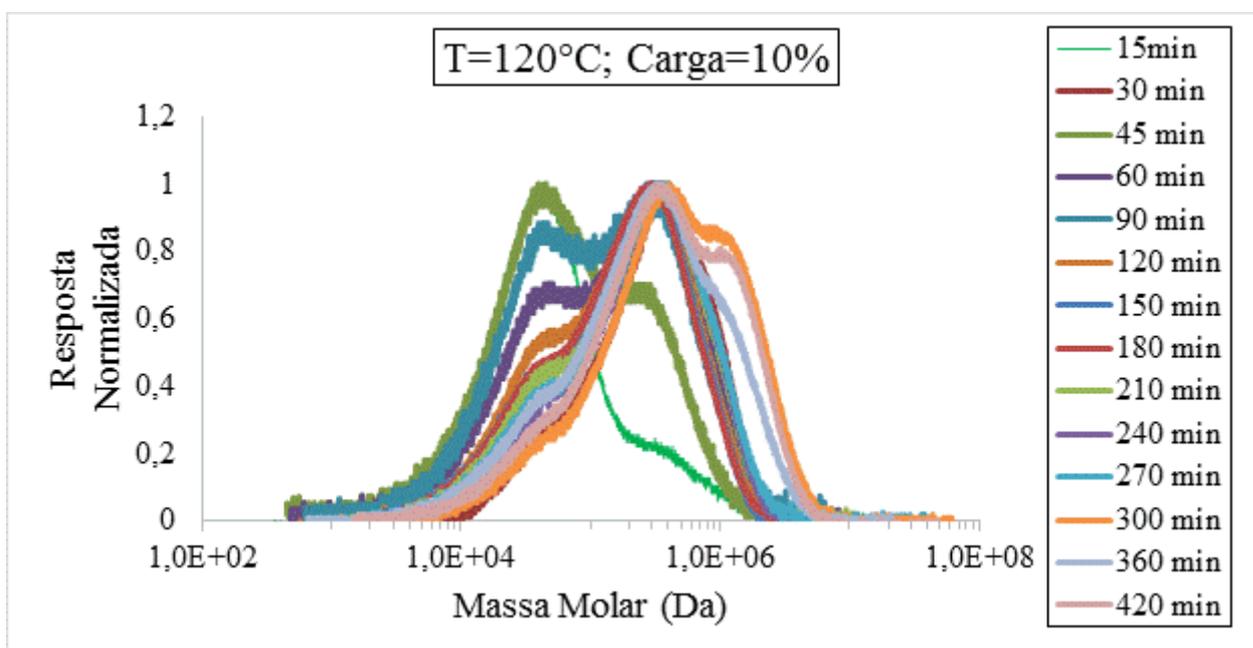


Figura D12. Distribuição de massa molar para a reação feita a 120 °C e com 10 % de carga.