

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE SBR DA INDÚSTRIA DE CALÇADOS EM MISTURAS COM POLIESTIRENO – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E DO COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES

Ewerton de Oliveira Teotônio Bezerra (1); Carlos Bruno Barreto Luna (1); Divânia Ferreira da Silva (2); Edcleide Maria Araújo (3)

^{1,2,3}*Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-90. E-mail: ewerton.teotonio@hotmail.com; brunobarretodemaufcg@hotmail.com.*

Blendas poliméricas é uma mistura física de pelo menos dois polímeros e/ou copolímeros com o intuito de obter propriedades desejadas. O objetivo deste trabalho foi preparar blendas de poliestireno (PS) com resíduos de borracha de estireno-butadieno (SBRr), sendo avaliado o efeito da concentração do resíduo e do compatibilizante estireno-butadieno-estireno (SBS) com 5% em peso. As misturas inicialmente foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e, posteriormente, os grânulos extrudados foram moldados por injeção. Estas foram analisadas por ensaios de impacto e temperatura de deflexão térmica (HDT). As propriedades de impacto mostraram melhorias mediante aumento do teor de SBRr, principalmente para as blendas compatibilizadas. A temperatura de deflexão térmica não decaiu muito, sendo, portanto, interessante do ponto de vista tecnológico. Sabe-se que 40% do resíduo de SBRr é reaproveitado no processo de produção e 60% incinerado. Sendo assim, a alternativa de reaproveitamento do resíduo industrial de SBRr em composições com até 50%, mostrou-se ser viável em misturas com o PS, resultando em materiais com diferentes propriedades do componente puro. Portanto, estas blendas representam uma boa perspectiva de aplicação destes rejeitos industriais na tenacificação do PS, pois além, de aumentar sua propriedade de impacto reduz-se boa parte dos rejeitos que seriam incinerados.

Palavras-Chave: Poliestireno, blendas poliméricas, compatibilizante, propriedades, meio ambiente.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento na segunda metade do século XX foi profundamente marcado pelo surgimento dos materiais poliméricos, os quais constituem atualmente boa parte dos materiais utilizados pelo homem (LUNA et al., 2014). Um considerável investimento em pesquisa tem sido feito nos últimos anos com o objetivo de se obter novos materiais poliméricos para aplicações industriais (ZHANG et al., 2013). A ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros (com estrutura química diferenciada) e pela modificação de polímeros já existentes. Neste último caso, têm-se como exemplos os copolímeros, os compósitos, as blendas poliméricas e, principalmente, os aditivos (ZHANG et al., 2007).

As blendas poliméricas é uma das estratégias atuais de desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferentes daquelas dos polímeros puros, além de apresentar baixo custo, quando comparado à síntese de novos polímeros (KURIAKOSE e MANJOORAN, 1999). A possibilidade de alterar as propriedades de um polímero por meio da simples adição mecânica de outros polímeros com custos menores do que os de alterar o processo de polimerização sem realizar reações químicas adicionais ou sintetizar um novo polímero, torna a blenda uma estratégia bastante atrativa para a indústria (UTRACKI, 1982). Assim, as blendas poliméricas poderá reduzir o preço de um polímero de engenharia de alto custo, melhorar a processabilidade de um polímero com alta

temperatura de escoamento ou sensível ao calor, bem como promover a tenacificação de polímeros frágeis (SANCHEZ et al, 2000).

A tenacificação é um dos parâmetros mais importantes que determina se um dado polímero pode ser usado como material de engenharia. Assim, a tenacidade é frequentemente utilizada como um fator de decisão na seleção de materiais. O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico, facilmente sintetizado, processado e reciclado. É relativamente resistente à degradação, entretanto, possui baixa resistência ao impacto. Para certas aplicações, o PS necessita ser tenacificado e a principal técnica utilizada pelas indústrias de polímeros para contornar sua sua fragilidade, tem sido o reforço com borracha (GILBERT e DONALD, 1986).

Atualmente, grandes quantidades de borrachas são consumidas mundialmente no setor calçadista, bem como na fabricação de pneus. Por outro lado, as indústrias de calçados e pneus geram uma grande quantidade de rejeitos de borrachas. Os resíduos de borracha oriundos das indústrias de calçados e de pneus são fonte de poluição ambiental e desperdício de matéria-prima com boas propriedades e alto valor agregado. Sabe-se que estes materiais apresentam resistência relativamente alta a agentes biológicos e às intempéries, causando assim sérios problemas à comunidade em geral quando descartados no meio ambiente. Tanto os aspectos econômicos quanto a poluição ambiental são justificativas para que se evidenciem esforços no sentido de promover o reaproveitamento destes materiais poliméricos (SILVA et al., 2014). Portanto, uma alternativa em potencial para reaproveitar os resíduos de borracha é no processo de tenacificação do PS.

Entretanto, a maioria das blendas de poliestireno/borracha é imiscível, ou seja, existe segregação entre suas fases. A incompatibilidade entre os pares poliméricos é responsável pelas baixas propriedades mecânicas da maioria dessas blendas, devido à fraca interação interfacial entre as fases. Um dos grandes objetos de estudo nessa área é a busca por compatibilidade nesses sistemas, inicialmente incompatíveis, aumentando as possibilidades de mistura dos componentes em diversos graus e morfologias (MÉLO et al., 1999). Geralmente um agente compatibilizante é adicionado à mistura polimérica a fim de melhorar a adesão interfacial. No caso de copolímeros em bloco, uma boa adesão entre os segmentos dos blocos do copolímero com as fases matricial e dispersa, melhora a transferência de tensão entre essas fases, resultando na melhoria das propriedades interfaciais com consequente diminuição da separação e do tamanho da fase dispersa (MATHUR e NAUMAN, 1999).

Alguns estudos sobre o desenvolvimento de blendas de PS/resíduos de borrachas já foram relatados na literatura.

Nos estudos de ARAÚJO et al. (1997), os autores adicionaram resíduos de borracha, provenientes de indústrias de calçados e de pneus ao PS visando tenacificá-lo. As misturas foram realizadas em extrusora de rosca dupla e a moldagem feita por compressão e por injeção. Os efeitos da concentração (5-25% em peso) e granulometria (1200 a 180 μm) dos resíduos nas propriedades mecânicas destas blendas foram avaliados e as suas superfícies de fratura examinadas. Ficou evidenciado que a resistência à tração tende a diminuir e a resistência ao impacto aumentar conforme o teor de borracha aumenta e a granulometria diminui. As amostras obtidas pelo processo de injeção apresentaram maior uniformidade e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito do teor da concentração do resíduo de borracha, bem como do compatibilizante SBS na proporção de 5% em peso, visando à obtenção de materiais com propriedades superiores ao PS.

METODOLOGIA

Materiais

Como matriz polimérica foi utilizada o poliestireno cristal (PS) sob o código 158K Q611, IF= 4,5 g/10 min na forma de grânulos, fabricado pela Unigel S.A.

Foi utilizado como fase dispersa um resíduo de borracha de calçado (SBR), proveniente da indústria de calçados São Paulo Alpargatas S.A. da região de Campina Grande/PB.

Foi utilizado como compatibilizante o copolímero tribloco linear estireno-butadieno-estireno (SBS), sob o código Kraton D1101B, contendo 31% de poliestireno, na forma de grânulos, adquirido da Activas S.A.

Preparação das blendas

As misturas binárias PS/SBR foram preparadas nas proporções de 70/30, 60/40 e 50/50%, e as ternárias PS/SBR/SBS nas proporções de 67,5/27,5/5; 57,5/37,5/5 e 47,5/47,5/5% em peso. A fase dispersa passou em uma peneira ABNT N° 40 (0,420 mm).

As misturas foram processadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional da Coperion ZSK 18 mm com temperatura de 190°C nas zonas 1 e 2, e 200°C nas demais zonas; velocidade de 250 rpm e taxa de alimentação de 4kg/h. Os grânulos extrusados foram secos, em uma estufa a vácuo com temperatura de 60°C durante 48 horas.

Após a secagem, os grânulos extrusados foram moldados por injeção na forma de corpos de prova para ensaios de impacto (ASTM D256), tração (ASTM D638) e HDT (ASTM D648). Os corpos de prova foram moldados numa temperatura de 180°C na zona 1 e 190°C na zona 2, tendo um ciclo de injeção de 25 s e temperatura do molde de -40°C.

Técnicas de Caracterização

O ensaio de impacto Izod foi realizado em 10 corpos de prova entalhados segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5,5 J operando com martelo de 2,75 J em temperatura ambiente.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida, conforme a norma ASTM D648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, com uma tensão de 1,82 MPa, taxa de aquecimento de 120°C/h (método A). A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de seis amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica medida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resistência ao Impacto

A Figura 1 apresenta os valores de resistência ao impacto do PS, blendas binárias, ternárias e a tendência destas com o aumento do teor de elastômero.

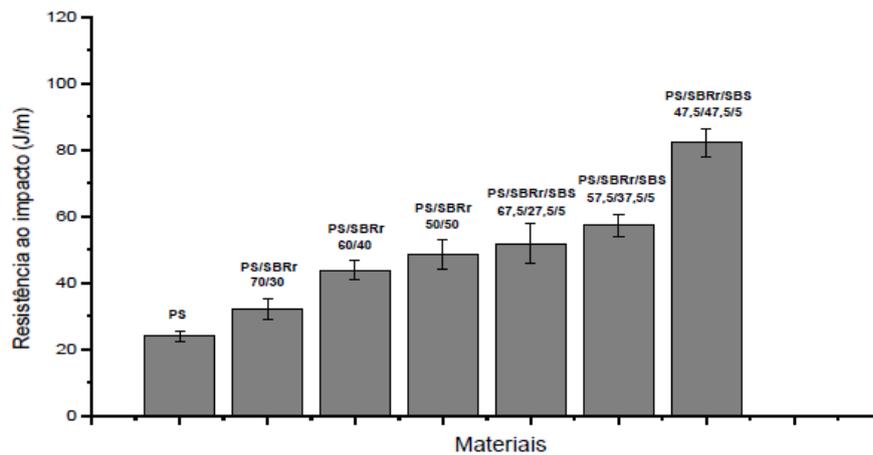


Figura 1. Resistência ao impacto do PS, das blendas binárias e ternárias.

O PS é caracterizado como um material frágil, o que pode ser confirmado pelo baixo valor na sua resistência ao impacto, em torno de 24 J/m. Observa-se na Figura 1 que a resistência ao impacto das blendas binárias PS/SBRr aumenta à medida que se adiciona um maior teor de SBRr nas misturas. Quando se aumenta o teor de elastômero nas misturas com o PS, este pode conferir ao material uma morfologia com maior número de partículas dispersas e, portanto, capaz de concentrar e dissipar melhor a energia de impacto (VERONESE, 2003).

Visando o aumento da adesão entre as fases foi adicionado às blendas PS/SBRr um teor de 5% em peso do compatibilizante SBS (ver Figura 1). A eficiência dos copolímeros em bloco na compatibilização de blendas poliméricas está relacionada com sua capacidade de reduzir a tensão interfacial entre as fases, prevenindo a coalescência das partículas que constituem a fase dispersa e melhorando a adesão entre as fases (LIBIO, 2011).

Observa-se na Figura 1 que a adição de 5% em peso de SBS nas blendas PS/SBRr resultou em uma mistura com energia de impacto superior em relação às blendas binárias, evidenciando-se que as blendas nessas composições mostraram-se compatíveis do ponto de vista tecnológico. A blenda PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%) em peso, com o maior teor de SBRr e adição do compatibilizante SBS apresentou o melhor resultado de resistência ao impacto, com um aumento de aproximadamente 240% em relação ao PS. Este aumento na resistência ao impacto pode indicar uma melhor adesão entre as fases e, portanto, maior dissipação de energia.

Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 2 apresenta os resultados de temperatura de deflexão térmica (HDT) para o PS, blendas binárias e ternárias com 5% em peso do compatibilizante SBS e a tendência destas com a variação da concentração do SBRr.

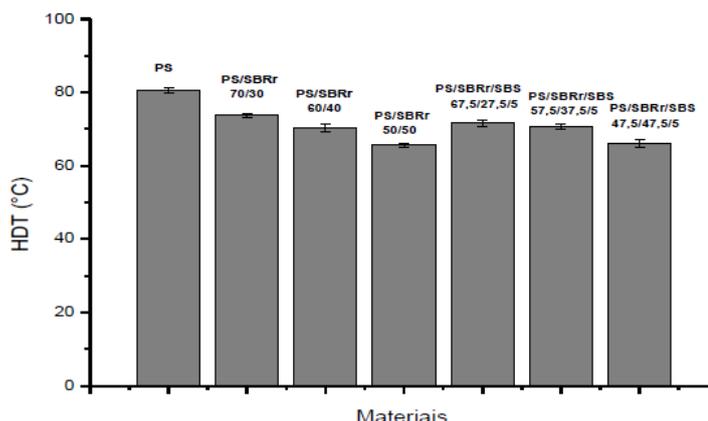


Figura 2. Temperatura de deflexão térmica do PS, blendas binárias e ternárias.

Observa-se na Figura 2 que o maior valor da HDT foi para o PS, e o menor para a blenda binária PS/SBRr (50/50%) em massa. Analisando-se os resultados fica evidenciado que todas as misturas ficaram com temperatura de deflexão térmica abaixo do PS. Isto pode ser atribuído ao fato do PS ser caracterizado como um material rígido, e possivelmente necessitando de uma maior temperatura para que o corpo de prova sofra deflexão.

Segundo GRASSI et al. (2001), a temperatura de deflexão térmica não sofre influência com a variação da maioria das variáveis, mas somente com o aumento do teor de borracha, pois é uma propriedade que depende mais significativamente da fase contínua, que é responsável pela rigidez do material. Na Figura 2, os valores da HDT das blendas binárias e ternárias corroboram com a hipótese, ou seja, o teor de elastômero influenciou a temperatura de deflexão térmica. Estas blendas tiveram uma redução da HDT com o aumento do teor de elastômero. Isso pode ser devido às blendas terem se tornado mais flexível com a presença do elastômero, necessitando, de uma menor temperatura para que o corpo de prova sofra deflexão.

CONCLUSÕES

Blendas de Poliestireno/composto de resíduo de borracha foram desenvolvidas, onde o PS foi tenacificado com rejeitos de borracha. A mistura de um polímero vítreo, neste caso o PS com um resíduo (SBRr), é uma boa alternativa para melhoramento de propriedades e obtenção de um material com propriedades específicas. Ficou evidenciado que existe uma forte correlação entre a quantidade de resíduo incorporado com as propriedades. Observou-se que a incorporação de resíduos de borracha em altas concentrações no PS aumentou significativamente a sua resistência ao impacto. Além disso, a temperatura de deflexão térmica (HDT) tende a diminuir, porém sem uma redução drástica. Devido ao fato de 40% do resíduo de SBRr ser reaproveitado no processo de produção e 60% incinerado, a alternativa de reaproveitamento do resíduo industrial SBRr em composições com até 50% deste, mostrou ser viável em misturas com o PS.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a São Paulo Alpargatas/ PB, pela concessão dos resíduos de borracha, a UFCG/ CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, E. M.; CARVALHO, L. H.; FOOK, M. V. L.; D' ALMEIDA, J. R. M. Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/resíduo de Borracha - Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. vol. 7, pp. 45- 52, 1997
- GRASSI, G. V.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos Morfológicos E Relação Estrutura Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, pp. 158-168, 2001.
- GILBERT, D. G.; DONALD, A. M. Toughening Mechanisms in High Impact Polystyrene. **Journal of Materials Science**. vol. 21, pp. 1819-1823, 1986.
- KURIAKOSE, A. P.; MANJOORAN, S. K. B. Low Cost Processing aid from oil Refinery Waste for Compounding of Styrene/Butadiene Rubber. **Plastics, Rubber and Composites**. vol. 28. pp. 296-301, 1999.
- LIBIO, I. C. **Efeito de Agentes de Compatibilização em Blendas de PS/EPDM**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2011.
- LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F; ARAÚJO, E. M. Análise do Comportamento Termomecânico, Térmico e Mecânico de Blendas de PA6/Resíduos de Borracha. **Revista de Engenharia e Tecnologia**. vol. 6, pp. 160-169, 2014.
- MATHUR, D.; NAUMAN, E. B. Impact Strength of Bulk PS/PB Blends: Compatibilization and Fracture Studies. **Journal of Applied Polymer Science**. vol. 72. pp. 1151-1164, 1999.
- MÉLO, T. J. A.; CARVALHO, L. H.; CALUMBY, R. B; BRITO, K. G. Q.; D' Almeida, J. R. M.; SPIETH, E. Propriedades Mecânicas e Morfológicas de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. vol. 10, pp. 82- 89, 2000.
- SANCHEZ, E. V.; RIBELLES, J. L. G.; PRADA, M. M.; FIGUEROA, B. R.; COLOMER, F. R. Morphology and Thermomechanical Properties of Blends os Styrene-Butadiene- Styrene Triblock Copolymer With Polystyrene and Syndiotatic Polybutadiene Homopolymers. **European Polymer Journal**. vol. 36, pp. 1893-1901, 2000.
- SILVA, D. F.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Preparation of Polyamide 6/PE-g-MA/Compound by Recycled Rubber (SBRr) Blends. **Materials Science Forum**. vol. 775-776, pp. 659-663, 2014.
- UTRACKI, L. A. Economics of polymer blends. **Polymer Engineering & Science**. vol. 22. pp. 1166-1175, 1982.
- VERONESE, V. B. **Desenvolvimento e Avaliação de Misturas de Poliestireno (PS) e Copolímero em Bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2003.
- ZHANG, C. L.; CENG, L. F.; GU, X. P.; HOPPE, S.; HU, G. H. Efficiency of Graft Copolymers as Compatibilizers for Immiscible Polymer Blends. **Polymer**. vol. 48, pp. 5940-5949, 2007.
- ZHANG, J.; CHEN, H.; ZHOU, Y.; KE, C.; LU, H. Compatibility of Waste Rubber Powder/Polystyrene Blends by the Addition of Styrene Grafted Styrene Butadiene Rubber Copolymer: Effect on Morphology and Properties. **Polymer Bulletin**. vol. 70. pp. 2829-2841, 2013.