

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DO USO DE ARGILAS EM POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) RECICLADO

Maria Natália Castanho¹, Thiago B. Consul¹, Lilian B. S. Banhos², Jane M. F. de Paiva^{1,2}*

1) Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM-So - UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba.

2) Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção – PPGE-So - Departamento de Engenharia de Produção – UFSCar - Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba. *E-mail: jane@ufscar.br

Recibido: Septiembre 2023; Aceptado: Octubre 2023

RESUMO

O Poliestireno de alto impacto (PSAI) é um dos polímeros de engenharia mais utilizados na fabricação de equipamentos eletrônicos devido à sua alta absorção de impactos mecânicos. Assim, a reciclagem do HIPS é importante para moldar novos materiais, como os compósitos. Neste contexto, foram moldadas placas de compósitos de HIPS reciclado de equipamentos eletrônicos descartados, com adição de quatro tipos distintos de argilas: duas sem organofilização (TecmasGeo e CloisiteNa) e duas organofílicas (Claytone40 e Cloisite15A). As moldagens foram realizadas utilizando dois métodos: compressão a quente, em prensa hidráulica, e extrusão seguida de compressão a quente. Ensaios mecânicos de flexão e tração dos compósitos com as argilas TecmasGeo e CloisiteNa, apresentaram melhores resultados nas propriedades mecânicas, e as argilas Cloisite15A e Claytone40 tornaram os compósitos mais frágeis mecanicamente. As análises por termogravimetria revelaram alterações nas curvas dos compósitos para temperaturas mais elevadas devido à maior interação da matriz polimérica com as argilas organofílicas e maior estabilidade térmica. Nas análises de DSC não foram observadas variações nas temperaturas relacionadas ao polibutadieno e poliestireno do HIPS reciclado, e respectivos compósitos. Resultados indicaram que as argilas podem ser utilizadas como agentes deslizantes no reprocesso do HIPS, facilitando a moldagem dos compósitos com HIPS reciclado.

Palabras Clave: PSAI, resíduo eletroeletrônico, reciclagem, compósito, argila.

ABSTRACT

High Impact Polystyrene (HIPS) is one of the most used engineering polymers in electronic equipment due to its high absorption of mechanical impacts. Thus, the recycling of HIPS to mold new materials such as composites becomes important. In this context, HIPS composite plates recycled from discarded electronic equipment were molded, with the addition of four different types of clays: two without organophilization (TecmasGeo and CloisiteNa) and two organophilic (Claytone40 and Cloisite15A). The mouldings were carried out using two methods: hot compression, in a hydraulic press, and extrusion followed by hot compression. Flexural and tensile tests of the composites with the TecmasGeo and CloisiteNa clays showed better results in mechanical properties, and the Cloisite15A and Claytone40 clays made the composites more mechanically fragile. Thermogravimetric analysis revealed changes in the curves of the composites at higher temperatures due to the greater interaction of the polymer matrix with the organophilic clays and greater thermal stability. In the DSC analyses, no variations in temperatures related to polybutadiene and polystyrene from recycled HIPS, and respective composites, were observed. Results indicated that clays can be used as sliding agents in the reprocessing of HIPS, facilitating the moulding of composites with recycled HIPS.

Keywords: HIPS, electronic waste, recycling, composite, clay.

1. INTRODUÇÃO

O descarte adequado de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) possibilita a reciclagem dos materiais que os compõem, os quais passam a ser denominados de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

(REEE). Assim, o termo REEE é amplo e pode abranger uma série de itens domésticos comuns descartados, pequenos eletrodomésticos, como liquidificadores, cafeteiras, sanduicheiras, relógios digitais, controles remotos, diversos equipamentos de informática, como computadores, leitores de discos rígidos, roteadores, teclados, *mouses*, *smartphones*, fones de ouvido, impressoras, dispositivos de áudio, entre outros [1]. De acordo com o relatório Global E-waste Monitor 2020 da ONU, em 2019 foram geradas 53,6 milhões de toneladas métricas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) em todo o mundo, refletindo um aumento de 21% em um período de apenas cinco anos [2]. Os polímeros utilizados na fabricação de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) possuem propriedades específicas e qualidade superiores aos polímeros utilizados em embalagens descartáveis. Assim, devido a este alto valor agregado, torna-se interessante a reciclagem desses tipos de polímeros [3], como o ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno), HIPS (Poliestireno de Alto Impacto) e PC/ABS (Policarbonato/Acrilonitrila Butadieno Estireno). Em relação aos polímeros presentes, estes três tipos de polímeros correspondem a aproximadamente 50% dos materiais poliméricos reciclados dos EEE. Especificamente, o HIPS corresponde em média por 20% de uso nos EEE [4], e a principal característica do HIPS é sua alta tenacidade, não presente no poliestireno (PS) puro, o que permite ao HIPS competir com o ABS e outros polímeros de maior resistência ao impacto [5]. Essa característica ocorre no HIPS devido à presença de cadeias elastoméricas que absorvem a energia do impacto, proporcionando maior tenacidade ao polímero [5,6].

Sabe-se que os materiais poliméricos reciclados tendem a apresentar propriedades mecânicas alteradas, e com a adição de reforços ou cargas há a obtenção de um compósito viável economicamente e adequado para uso em determinadas áreas ou produtos específicos [7]. Baseando-se nisso, o uso das argilas se destaca por serem materiais de baixa densidade que podem ser utilizadas em baixas porcentagens que variam entre 1 e 5% em massa, não afetando a massa final e o custo do compósito [8]. O uso das argilas pode auxiliar no reprocessamento dos polímeros, atuando como um agente deslizante, facilitando a reciclagem, e isso ocorre devido ao aumento da viscosidade durante a fusão do polímero e ao formar ligações, aumentando a massa molar do polímero [9]. Outra possível

aplicabilidade das argilas é como um retardante de chama, ambientalmente correto [10]. Assim, é interessante o uso de argilas porque essas podem dificultar a difusão do oxigênio na estrutura de polímeros como o HIPS, que são inflamáveis [11].

Dentre as argilas utilizadas como carga pode-se destacar a bentonita que possui, principalmente, o argilomineral montmorilonítico em sua estrutura química [12]. No entanto, para a argila interagir efetivamente com os polímeros, geralmente, é necessário um tratamento químico por meio de trocas catiônicas, o qual favorece a interação da argila com o polímero e recebe o nome de organofilização [10-11, 13]. Nessa troca, os cátions de sódio são substituídos por cátions de sais quaternários de amônio com facilidade por serem monovalentes. Esses sais possuem massa molar superior aos cátions de sódio, expandindo as camadas da estrutura argilosa, tornando a argila organofílica [14-15].

Neste contexto, o presente estudo visou estudar os efeitos de argilas nas propriedades mecânicas de compósitos contendo o polímero HIPS reciclado, utilizando quatro tipos distintos de argilas bentonitas: sem organofilização (TecmasGeo e CloisiteNa) e as organofílicas (Claytone40 e Cloisite15A). Dessa forma, as moldagens dos compósitos com HIPS (reciclado) e as argilas, foram realizadas pela fusão do polímero pelo método de compressão a quente, e pelo processo de extrusão do polímero com argilas, seguido por compressão a quente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais. Foram utilizados polímeros HIPS reciclados em formato de *pellets*, provenientes de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) coletados, separados e processados pela empresa Sintronic (Sorocaba - SP). Foram utilizados três lotes de HIPS reciclados durante a pesquisa. A principal diferença entre os lotes foi a coloração (branco, cinza e preto) dos polímeros HIPS reciclados.

No preparo dos compósitos foram utilizados quatro tipos distintos de argilas:

- TecmasGeo – Argila sem tratamento, concentração de 75% de bentonita.
- CloisiteNa – Argila sem tratamento, concentração de bentonita acima de 97%.

- Cloisite15A – Bentonita tratada com sal de amônio quaternário.
- Claytone40 – Bentonita tratada com sal de amônio quaternário.

2.2. Moldagem dos polímeros reciclados. A partir dos HIPS reciclados (*pellets*) foram moldados novos materiais, por compressão a quente, em moldes metálicos de liga de alumínio, com dimensões de 160mm x 180mm x 5 mm, e de 127mm x 250 mm x 3 mm, acoplados em uma prensa hidráulica (marca Marconi, modelo MA098 A/E), com aquecimento e pressão. Os moldes foram limpos com acetona, e aplicadas duas camadas de desmoldante à base de cera de carnaúba. O processo de moldagem foi realizado com aquecimento do molde até a temperatura de 210°C, temperatura próxima à temperatura de fusão do HIPS, e manteve-se na temperatura de moldagem por 30 minutos, com força de moldagem de 6 toneladas na prensa hidráulica.

2.3. Moldagem dos compósitos. Para a moldagem dos compósitos foram utilizados os 4 tipos de argilas bentonitas citadas anteriormente. Em cada placa moldada foram utilizadas a quantidade de 2,5% em massa de argila. No processo de moldagem dos compósitos foram utilizados dois procedimentos:

- Adição manual das argilas: os *pellets* de HIPS reciclados e as argilas foram misturadas manualmente e vertidos nos moldes metálicos. Na sequência, os moldes foram acoplados à prensa hidráulica para a realização da moldagem por compressão a quente dos compósitos, a 210°C por 30 minutos, com força de moldagem de 6 toneladas, com o preparo anterior do molde como já citado anteriormente.

- Extrusão do polímero com as argilas: o HIPS reciclado (*pellets*) foi processado juntamente com as respectivas argilas em uma extrusora dupla rosca da marca AX plásticos, modelo: AX DR 16:40, na temperatura máxima de 210°C para obter-se uma mistura de compósito no formato de *pellets*. Após extrusão, os compósitos foram aquecidos em uma estufa a 90°C por 2 horas para reduzir a umidade e, posteriormente, realizar as respectivas moldagens das placas por compressão a quente, a 210°C por 30 minutos, com força de moldagem de 6 toneladas.

2.4. Ensaio de flexão. Para a realização dos ensaios de flexão, foram cortados 12 corpos de prova de cada tipo de compósito, nas medidas 127,0 x 12,7 x 5,0 mm, conforme a norma ASTM D790 de

ensaio de flexão em três pontos. Os ensaios foram realizados em equipamento da marca EMIC, modelo DL 10000, célula de carga de 2500 N, distância entre apoios de 82,0 mm e velocidade de ensaio de 2,2 mm/min.

2.5. Ensaio de tração. Para os ensaios de tração, foram cortados 12 corpos de prova de cada compósito, nas dimensões de 25,0 x 250,0 x 3,0 mm, conforme norma ASTM D3039, utilizada para ensaios de tração de compósito. Os ensaios de tração foram realizados em equipamento da marca EMIC, modelo DL 30000N, com célula de carga de 20kN e velocidade de ensaio de 5mm/min.

2.6. Ensaio de impacto Izod. Para os ensaios de impacto, foram cortados 12 corpos de prova de cada compósito, com medidas de 63,5 x 12,7 x 3,0 mm, e entalhados em 2,54 mm no formato “V”. Foi utilizado o martelo de 1J conforme a norma ASTM D256, método Izod, em um equipamento da marca Instron Ceast, modelo 9050.

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

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

2.9. Análises de Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise por termogravimetria (TG) foi realizada conforme norma ASTM D6370, com amostras de aproximadamente 10 mg do HIPS reciclado e dos compósitos extrusados, em cadinhos de teflon, razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em um intervalo de temperatura de 30 a 800°C, com atmosfera

de nitrogênio, fluxo de 50 mL.min⁻¹, em um analisador termogravimétrico da marca Mettler Toledo, modelo TGA1.

2.10. Análise estatística. A partir dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos foram realizadas análises estatísticas com o *software* Assistat, versão 7.7, 2017. Também foi utilizado o método estatístico de Tukey, que avalia múltiplas comparações, no qual as variáveis obtidas são separadas em grupos por semelhança estatística, facilitando a visualização das diferenças nos resultados dos materiais avaliados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Ensaios de flexão. Os valores dos resultados das propriedades dos compósitos relacionados à resistência máxima, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade em flexão estão nas Tabelas 1 e 2, para facilitar a comparação entre os dados dos compósitos com argila dispersa manualmente e dos compósitos extrusados, respectivamente.

Tabela 1: Comparativo das propriedades mecânicas dos ensaios de flexão dos HIPS reciclados e dos compósitos em que as argilas foram dispersas manualmente.

Material	Resistência Máxima (MPa)*	Deformação até ruptura (%)*	Módulo de Elasticidade (MPa)*
HIPS Lote 1	38,99 ± 0,56 a	7,15 ± 0,57 b	2081,98 ± 56,96 a
HIPS Lote 2	38,47 ± 1,05 a	6,87 ± 0,68 b	2090,10 ± 73,95 a
HIPS + TecmasGeo	30,70 ± 4,05 b	16,12 ± 6,12 a	1841,56 ± 109,62 b
HIPS + CloisiteNa	31,56 ± 1,39 b	15,06 ± 2,70 a	1894,67 ± 136,41 b
HIPS + Cloisite15A	18,43 ± 4,57 d	5,64 ± 1,92 b	1842,51 ± 181,59 b
HIPS + Claytone 40	26,96 ± 3,20 c	9,02 ± 2,79 b	1881,55 ± 70,91 b

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

Comparando os ensaios do HIPS reciclados sem argila (Tabela 1), pode ser notada que, praticamente, não ocorre variação dos resultados das propriedades mecânicas, considerando os materiais dos lotes 1, 2 e 3. Considerando os resultados dos compósitos contendo argila misturada manualmente (Tabela

1), os valores mais elevados para resistência máxima em flexão e deformação até a ruptura ocorreram no compósito contendo argila TecmasGeo (38,99 MPa \pm 0,56). No caso, ocorreu decréscimo de 21,3% da resistência máxima à flexão, enquanto a deformação aumentou em 125,5% em comparação ao HIPS reciclado. No entanto, o compósito HIPS com Cloisite15A apresentou resultados inferiores (18,43MPa \pm 4,57) às demais amostras, reduzindo em 53,3% a capacidade de resistência máxima em flexão, mas manteve a deformação até a ruptura próxima à do HIPS reciclado sem argila.

Tabela 2: Comparativo das propriedades mecânicas dos ensaios de flexão dos HIPS reciclados e dos respectivos compósitos obtidos por extrusão.

Material	Resistência Máxima (MPa)*	Deformação até ruptura (%)*	Módulo de Elasticidade (MPa)*
HIPS Lote 3	37,10 \pm 0,83 a	8,42 \pm 0,80 a	2158,2 \pm 66,79 ab
HIPS + TecmasGeo	38,10 \pm 0,72 a	6,71 \pm 0,47 b	2229,71 \pm 64,10 a
HIPS + CloisiteNa	36,98 \pm 0,57 a	5,97 \pm 0,62 c	2150,32 \pm 59,38 ab
HIPS + Cloisite15A	33,23 \pm 1,09 b	2,72 \pm 0,45 d	2100,36 \pm 107,81 b
HIPS + Claytone40	32,99 \pm 3,13 b	2,71 \pm 0,39 d	2174,79 \pm 152,38 ab

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

Em relação aos resultados dos ensaios de flexão dos compósitos contendo as argilas organofílicas (Tabela 1), pode ser observada a redução de algumas propriedades mecânicas, que podem estar relacionadas à formação de nova estrutura, resultante da interação entre o elastômero e a argila organofílica, afetando a elasticidade do material que, por consequência, afetará a ductilidade e tenacidade [10].

Em relação aos materiais extrusados (Tabela 2), os compósitos contendo as argilas não tratadas (TecmasGeo e CloisiteNa) apresentaram valores próximos de resistência máxima e módulo de elasticidade. No entanto, os compósitos extrusados contendo as argilas organofílicas, Cloisite 15A e Claytone40 (Tabela 2), apresentaram valores inferiores de resistência máxima em flexão, indicando que as argilas tratadas não interagem com a mesma intensidade com a fase elastomérica, como as

argilas não tratadas. Assim, as argilas organofílicas apresentaram mais as funções de carga e de agente deslizando [10] na moldagem dos compósitos.

Em relação ao módulo de elasticidade nota-se que conforme a tensão máxima de flexão aumentou, o módulo diminuiu apenas nos compósitos misturados manualmente antes da moldagem por compressão (Tabela 1), isso não ocorreu nos compósitos extrusados que apresentaram melhor dispersão da argila no polímero. Além disso, a estrutura da argila, com o comprimento da cadeia carbônica dos compostos utilizados para sua organofilização, podem afetar as propriedades mecânicas do compósito devido à maior interação com o polímero, como observado nos resultados dos compósitos com argilas organofílicas [16].

3.2. Ensaio de Tração. Os valores das propriedades dos compósitos relacionados à resistência máxima, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade obtidos no ensaio de tração estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Comparativo das propriedades mecânicas do ensaio de tração entre o HIPS reciclado e compósitos em que as argilas foram dispersas manualmente.

Material	Resistência à tração (MPa)*	Deformação até ruptura (%)*	Módulo de elasticidade (MPa)*
HIPSr Lote 1	13,38 ± 0,60 ab	1,87 ± 0,48 a	1407,88 ± 86,32 ab
HIPSr Lote 2	12,74 ± 0,51 ab	1,85 ± 0,63 a	1355,52 ± 55,65 b
HIPS + TecmasGeo	14,25 ± 2,02 a	1,32 ± 0,19 b	1444,10 ± 78,69 ab
HIPS + CloisiteNa	11,46 ± 4,06 ab	1,17 ± 0,20 b	1477,58 ± 97,56 a
HIPS + Cloisite15A	10,91 ± 2,64 b	1,02 ± 0,26 b	1391,51 ± 113,36 ab
HIPS + Claytone40	10,88 ± 2,00 b	1,05 ± 0,14 b	1414,45 ± 107,93 ab

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

Em relação aos compósitos com argilas misturadas manualmente e adicionadas no molde (Tabela 3), apenas a argila TecmasGeo elevou a resistência máxima à tração (14,25MPa ± 2,02) em relação ao material reciclado sem cargas. O compósito com argila CloisiteNa, que também não foi organofilizada e possui concentração de bentonita natural elevada, apresentaram valores similares de

resistência à tração ($11,46\text{MPa} \pm 4,06$) do HIPS reciclado. Em relação aos compósitos com argilas organofílicas (Cloisite15A e Claytone40), obteve-se valores médios de resistência à tração inferiores aos compósitos com argilas não organofílicas ($10,91\text{MPa} \pm 2,64$ e $10,88\text{MPa} \pm 2,00$).

Tabela 4: Comparativo das propriedades mecânicas do ensaio de tração entre o HIPS reciclado e compósitos extrusados com argila.

Material	Resistência à tração (MPa)*	Deformação até ruptura (%)*	Módulo de elasticidade (MPa)*
HIPSr Lote 3	$15,81 \pm 0,83$ b	$1,50 \pm 0,11$ b	$1543,27 \pm 70,58$ a
HIPS + TecmasGeo	$17,62 \pm 2,96$ ab	$1,79 \pm 0,34$ a	$1544,32 \pm 47,53$ a
HIPS + CloisiteNa	$17,97 \pm 0,88$ a	$1,80 \pm 0,17$ a	$1554,39 \pm 68,87$ a
HIPS + Cloisite15A	$15,66 \pm 1,24$ b	$1,38 \pm 0,21$ b	$1519,57 \pm 51,84$ a
HIPS + Claytone40	$15,71 \pm 0,56$ b	$1,47 \pm 0,07$ b	$1512,78 \pm 52,24$ a

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

Os valores da deformação até a ruptura dos compósitos com argila adicionada manualmente (Tabela 3), foram inferiores ao HIPS reciclado. A presença das cargas argilosas, independente do tratamento afetou negativamente a deformação máxima. O HIPS reciclado e os compósitos extrusados com argilas organofilizadas são semelhantes estatisticamente, e com aumento na deformação máxima nos compósitos com argilas sem tratamento. Enquanto o módulo de elasticidade não apresentou alteração significativa para nenhuma das variáveis. Istrate e Chen [17] tiveram resultados semelhantes em testes feitos com poliestireno (PS) e polietileno (PE) reciclado extrusados com argila, o alongamento na ruptura mostrou reduções de valores em comparação com o polímero puro reciclado para PS e PE, independentemente da argila utilizada ser tratada ou não.

A redução da resistência à tração máxima e da deformação até a ruptura para compósitos com argilas organofilizadas adicionadas manualmente no molde (Tabela 3) é intensificada em comparação ao HIPS reciclado sem argila. Mas isso não ocorre quando o compósito é preparado ao adicionar a argila no processo de extrusão (Tabela 4), o qual proporciona maior dispersão e interação com o polímero

[17]. É possível que ocorra mudança da morfologia devido a interação polímero/argila afetando a elasticidade da fase elastomérica que, por consequência, irá afetar diretamente a ductilidade e tenacidade do material [10].

3.3. Ensaio de Impacto. Na Tabela 5 estão os resultados de resistência ao impacto do HIPS e compósitos contendo argilas misturadas manualmente e adicionadas para a moldagem de compressão a quente. E, na Tabela 6, estão apresentados os resultados dos ensaios de impacto dos compósitos preparados utilizando o processo de extrusão para misturar as argilas antes da moldagem.

De acordo com os resultados dos ensaios, é possível observar que o HIPS reciclado possui resistência ao impacto relativamente próxima à do HIPS virgem citado na literatura com, aproximadamente, 110 J/m [18].

Tabela 5: Comparativo dos ensaios de impacto Izod do HIPS reciclado com os compósitos contendo diversos tipos de argila adicionadas manualmente.

Material	Resistências ao Impacto	
	J/m	kJ/m ² *
HIPSr Lote 1	88,5 ± 7,0	7,0 ± 0,3 ab
HIPSr Lote 2	98,9 ± 13,4	7,8 ± 1,0 a
HIPS + TecmasGeo	90,8 ± 7,8	6,9 ± 0,6 ab
HIPS + CloisiteNa	76,8 ± 17,0	5,6 ± 1,3 bc
HIPS + Cloisite15A	65,6 ± 14,7	5,4 ± 1,2 c
HIPS + Claytone40	68,6 ± 18,7	5,4 ± 1,5 c

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

No geral, pode-se considerar que a adição de argila no HIPS reciclado ocasionou decréscimo na resistência ao impacto em quase todos os compósitos (Tabelas 5 e 6). A condição na qual ocorreu resistência ao impacto similar ao do HIPS reciclado, foi para o compósito contendo argila TecmasGeo (90,8MPa ± 7,8, Tabela 5). No caso dos compósitos contendo argila Cloisite15A e Claytone40, houve redução de cerca 34% na resistência ao impacto, em relação ao HIPS reciclado sem adição de argila.

Essa redução pode ser relacionada à maior interação entre a fase elastomérica do polímero HIPS e a argila organofilizada, e também devido a formação de aglomerados de argila.

Tabela 6: Comparativo dos ensaios de impacto Izod do HIPS reciclado com os compósitos extrusados com diversos tipos de argila.

Material	Resistências ao Impacto	
	J/m	kJ/m ² *
HIPSr Lote 3	82,58 ± 8,07	6,50 ± 0,63 a
HIPS + TecmasGeo	63,51 ± 3,71	5,00 ± 0,29 b
HIPS + CloisiteNa	56,91 ± 6,14	4,48 ± 0,48 b
HIPS + Cloisite15A	46,93 ± 8,82	3,69 ± 0,69 c
HIPS + Claytone40	46,95 ± 5,07	3,70 ± 0,40 c

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

Ao utilizar a extrusão para tentar melhorar a dispersão da argila na matriz polimérica, as argilas TecmasGeo e CloisiteNa ocasionaram redução da resistência ao impacto dos compósitos em 23 e 31%, respectivamente, enquanto as argilas organofílicas reduziram em cerca de 43% a resistência ao impacto.

Entre as argilas utilizadas, as principais diferenças estão nos tratamentos utilizados pelos fabricantes na purificação e organofilização. As argilas Cloisite15A e Claytone40 foram organofilizadas com sais quaternários de amônio para melhorar a interação da argila com o polímero por meio da troca de cátions, expandindo o espaço entre as lamelas [10]. Os resultados de resistência ao impacto indicam que com o aumento da interação polímero/argila, pode formar um compósito até menos resistente ao impacto, pois as partículas de argila são comumente hidrofílicas, e suas interações com polímeros hidrofóbicos como o HIPS são desfavoráveis [19]. Este comportamento também foi observado por Gando et al. e Hwang et al. [10, 20], onde a argila interagiu principalmente com a fase elastomérica ou borrachosa, entre as fases PS/PB e afetou a morfologia das partículas e a elasticidade do HIPS. Assim, a redução na resistência ao impacto se tornou mais intensificada nos compósitos que foram preparados utilizando a extrusora.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 1, referente ao HIPS reciclado, é possível notar que as fraturas dos corpos de prova se apresentam relativamente uniforme, mas com alguns pontos esbranquiçados que podem ser relacionados a outros componentes (impurezas) que não foram separados no processo de reciclagem.

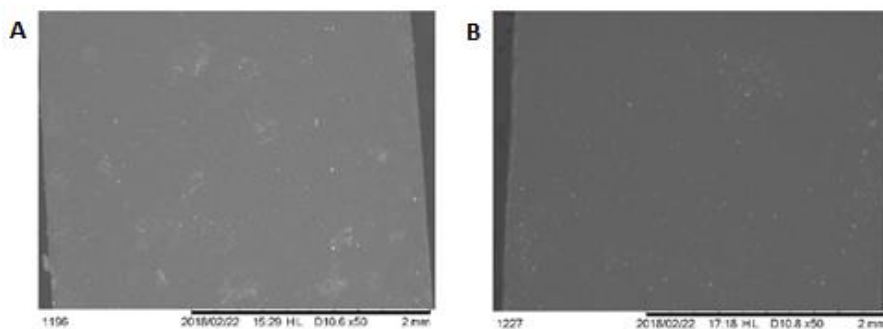


Figura 1: Imagens de MEV da fratura dos corpos de prova, após ensaio de impacto: (a) HIPS reciclado lote 1 e (b) HIPS reciclado lote 2.

Nos compósitos que as argilas foram misturadas manualmente e adicionadas diretamente no molde para a moldagem por compressão a quente, nota-se a formação de alguns aglomerados pela matriz polimérica (Figura 2) de HIPS dos compósitos.

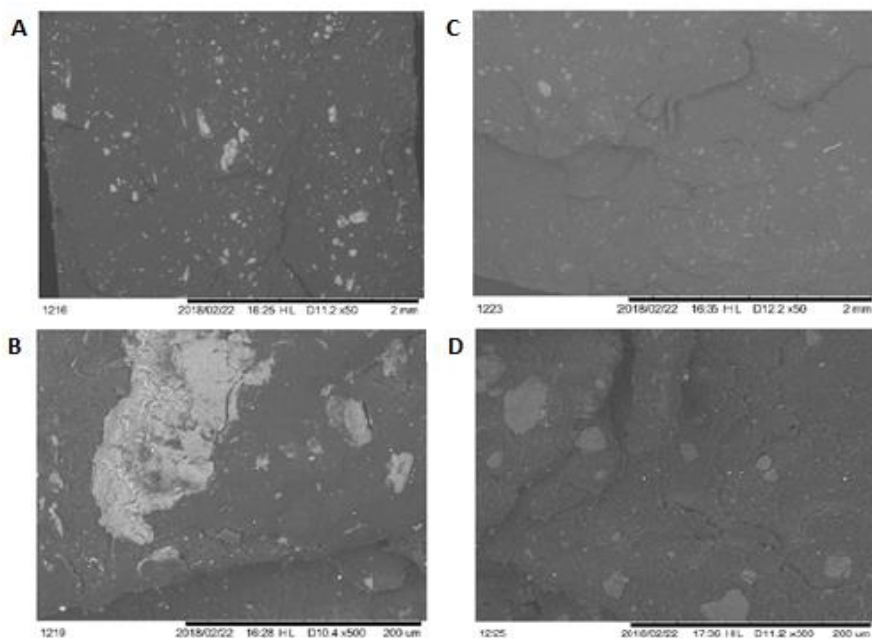


Figura 2: Imagem de MEV da fratura dos compósitos após ensaio de impacto com argila adicionada no molde: (a) CloisiteNa com aumento de 50x, (b) aumento de 500x, (c) Claytone40 com aumento de 50x e (d) aumento de 500x.

Nas análises de MEV dos compósitos preparados na extrusora e depois moldados por compressão a quente (Figura 3) podem ser observadas, ainda, as presenças de aglomerados de argila e de rachaduras

na interface da fase polimérica devido ao ensaio mecânico de impacto, o que não foi notado nos HIPS reciclados sem argila.

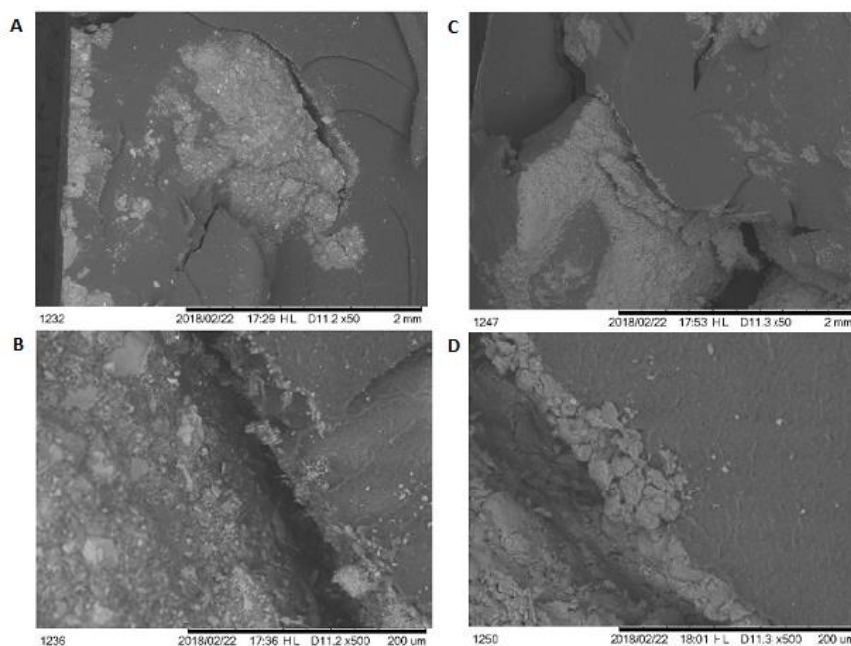


Figura 3: Imagem de MEV da fratura dos compósitos extrusados após ensaio de impacto. (a) com TecmasGeo com aumento de 50x, (b) aumento de 500x, (c) Claytone40 com aumento de 50x e (d) aumento de 500x.

A formação dos aglomerados mostrados na Figura 3, em comparação aos compósitos com argilas misturadas manualmente e adicionadas no molde (Figura 2) podem estar relacionadas à diminuição das propriedades mecânicas nos resultados dos ensaios de impacto, pois ao se utilizar as argilas organofílicas nos compósitos, possivelmente pela formação ainda de aglomerados argilosos que formaram pontos de tensão mais frágeis no material.

3.5. Ensaio de Dureza. Na Tabela 4 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de dureza Shore A de amostras do HIPS reciclado e dos compósitos contendo as argilas, preparados após moldagem por compressão e após o processo de extrusão.

Apesar da análise estatística apresentar alguns agrupamentos dos dados (Tabela 4), não é possível indicar que a presença das argilas, com ou sem tratamento de organofilização, bem como o preparo do compósito no molde ou por extrusão afetou significativamente a dureza superficial dos compósitos.

Tabela 4: Resultados obtidos no ensaio de dureza Shore A do HIPS reciclado e compósitos preparados por moldagem e extrusão.

Compósitos	Dureza - Shore A (moldagem por compressão)	Dureza - Shore A (extrusão e moldagem por compressão)
HIPSR	91,2 + 2,2 ab	94,4 + 2,4 a
TecmasGeo	93,2 + 2,2 ab	91,2 + 2,9 ab
CloisiteNa	94,2 + 2,8 a	92,7 + 3,7 a
Cloisite15A	90,6 + 6,5 ab	85,3 + 4,7 b
Claytone40	87,3 + 1,8 b	89,7 + 4,6 ab

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

Os resultados de medição de dureza obtidos estão no intervalo de 80 a 97 na escala Shore A, portanto, o HIPS reciclado e seus compósitos podem ser considerados materiais duros e muito duros pelo alto valor obtido na escala Shore A, conforme a norma ASTM D2240 [21].

3.6. Termogravimetria (TG). A Figura 4 apresenta as curvas de TG do HIPS reciclado e seus compósitos extrusados com argilas. Na tabela 6 estão os valores de algumas temperaturas de interesse e variações de massa dos materiais analisados.

Os resultados obtidos na análise por termogravimetria para os compósitos de HIPS reciclado com argila em comparação ao HIPS reciclado sem carga indicam que não houve mudança na estabilidade térmica. Os compósitos apresentaram estágio único de degradação e intervalos similares de temperatura, valores coerentes com referências bibliográficas do HIPS reciclado de Nunes *et al e Parres e Crespo* [21, 22].

Quase todas as curvas dos compósitos, devido a presença da argila, foram deslocadas para temperaturas relativamente mais elevadas; o compósito contendo a argila TecmasGeo foi o que apresentou estabilidade térmica mais próxima ao HIPS reciclado sem carga. O uso de materiais inertes, como a argila, em matriz polimérica, tem função de barreira para outros componentes, ou

seja, diminui o caminho livre médio para os produtos de decomposição se difundirem através da matriz polimérica, e tende a aumentar a estabilidade térmica do polímero [22].

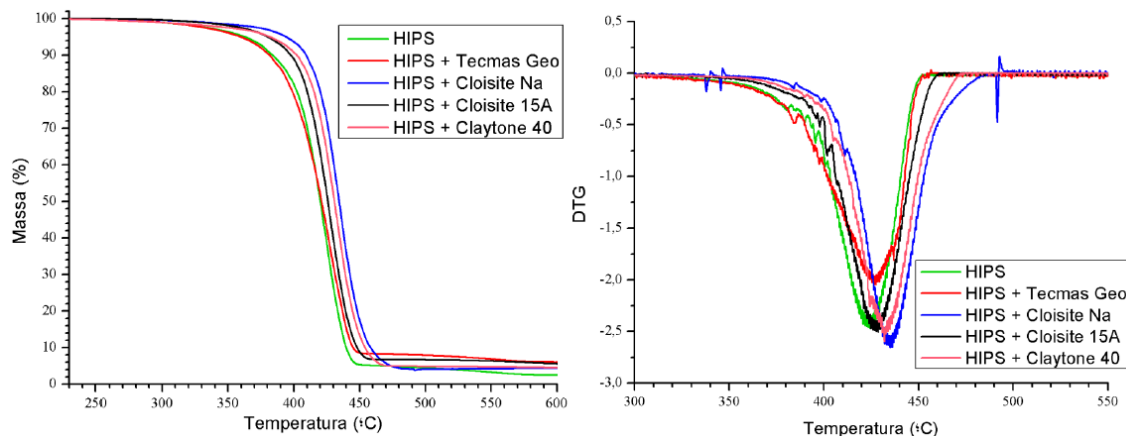


Figura 4: Gráficos das análises térmicas (a) termogravimetria e da (b) termogravimetria derivada para o HIPS reciclado e os compósitos extrusados.

Tabela 6: Resultados das análises de TG/DTG com Temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura máxima (Tmáx) do HIPS reciclado e respectivos compósitos com argilas.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
HIPS	384,18	451,33	424,33	97,57	2,42
HIPS + TecmasGeo	379,50	446,67	427,00	93,48	6,52
HIPS + CloisiteNa	401,33	461,17	435,67	95,55	4,45
HIPS + Cloisite15A	391,00	449,00	427,17	94,44	5,56
HIPS + Claytone40	399,50	457,33	432,17	96,07	3,93

Ao adicionar as argilas, as faixas de temperatura podem ser deslocadas para maiores temperaturas, indicando melhor estabilidade térmica. A melhor estabilidade térmica pode ser devido a um efeito de barreira, pela presença de camadas de argila e tactoides argilosos que retardam a volatilização dos gases produzidos na temperatura de cisão do polímero carbono-carbono [17]. A dispersão da argila também pode afetar a estabilidade térmica do compósito, devido à maior interação com a fase elastomérica, formando ligações cruzadas com o poliestireno e a argila [23].

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

3.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados de DSC obtidos no gráfico da Figura 5 indicam a presença de duas principais etapas térmicas de interesse: a temperatura de transição vítrea do estireno, principal constituinte do HIPS, que ocorre próxima da temperatura de 95°C como um processo endotérmico, e a segunda etapa térmica importante é a formação de ligações cruzadas da fase elastomérica, formada por polibutadieno no HIPS, em temperaturas próximas de 220°C, caracterizado por um processo exotérmico [21].

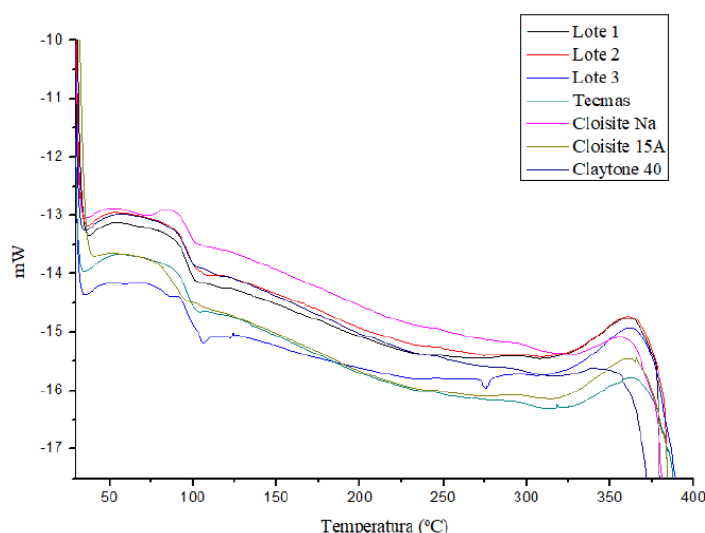


Figura 5: Gráficos das análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial do HIPS reciclado e compósitos com argila.

No caso, as ligações cruzadas são formadas a partir das ligações químicas duplas entre carbonos ao atingir temperaturas elevadas, essas reações são irreversíveis e irão modificar as propriedades mecânicas do HIPS, reduzindo sua resistência ao impacto, tornando o polímero frágil [21]. Quando comparado o HIPS reciclado sem argila (lotes 1, 2 e 3) com os compósitos contendo argila, não há mudanças nas etapas térmicas, pois as mesmas ocorrem em valores similares de temperaturas.

4. CONCLUSÕES

Considerando os resultados dos ensaios mecânicos de flexão, tração e impacto dos compósitos, as argilas sem tratamento, TecmasGeo e CloisiteNa, foram as que menos afetaram as propriedades mecânicas do HIPS reciclado, enquanto as argilas organofilizadas Cloisite 15A e Claytone40 tornaram os compósitos mais frágeis. Em relação aos ensaios de dureza Shore A não foram observadas diferenças significativas nos valores de dureza superficial do HIPS reciclado em comparação aos compósitos, independente se os mesmos foram preparados por extrusão ou mistura manual da argila com o polímero no molde. A adição da argila ao HIPS causou pouca variação das temperaturas ($T_{inicial}$ e T_{final}) de degradação, mas ocorreu aumento da quantidade de resíduo dos compósitos analisados, devido as argilas serem de origem mineral. A análise de DSC indicou que as principais temperaturas referentes ao HIPS, transição vítrea do estireno e formação das ligações cruzadas do polibutadieno, estão presentes e não houve indícios de outras variações de energia devido a adição de argilas. Em relação ao métodos de moldagem, o processo de extrusão gerou uma melhor dispersão da argila no HIPS e, conseqüentemente, a redução nas propriedades mecânicas de flexão e tração dos compósitos extrusados foram menores quando comparados com os compósitos com argila dispersa manualmente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os apoios financeiros da *CAPES* – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Código 001) e do *CNPq* (processo 314814/2021-3). Os autores agradecem também à empresa *Sinctronics* pelo fornecimento dos polímeros e pela confiança na utilização dos equipamentos de extrusão, ensaio de impacto e de análises térmicas para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Fawole AFelix Orikipte OEhiobu N et al. (2023). Climate change implications of electronic waste: strategies for sustainable management. *Bulletin of the National Research Centre*. <https://doi.org/10.1186/s42269-023-01124-8>

- [2] Forti, V., Baldé, C. P., et al. (2020). *Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows, and the circular economy potential*. https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2020/11/GEM_2020_def_july1_low.pdf
- [3] Brennan, L. B.; Isaac, D. H., et al. (2002). Recycling of acrylonitrile–butadiene–styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.10833>
- [4] Beigbeder, J. Perrin, D., et al. (2013). Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. *Resources, Conservation and Recycling*. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.07.006>
- [5] Cunha, F. R., Costa, J. M., et al. (2013). Influence of reaction operation conditions on the final properties of high impact polystyrene (HIPS). *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000300015>
- [6] Peng X., Chen, J., et al. (2014). Simultaneous reinforcing and toughening of high impact polystyrene with a novel processing method of loop oscillating push–pull molding. *Materials Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.087>
- [7] Arora, A.; Choudhary, et al. (2011). Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. *Journal of Polymer Research*. <https://doi.org/10.1007/s10965-010-9481-6>
- [8] Dawood, E., Mohammed, W., et al. (2022). Performance of sustainable mortar using calcined clay, fly ash, limestone powder and reinforced with hybrid fibers. *Case Studies in Construction Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00849>
- [9] Remili, C., et al. (2011). The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene/Cloisite15A nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.005>
- [10] Gando, I., Royet, J., et al. (2015) Factors controlling the distribution of organically modified clays between polybutadiene-rich and polystyrene-rich phases in the synthesis of high impact polystyrene. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522015000100013&lng=en&nrm=iso
- [11] Liu, P., Farzana, R., et al. (2017). Lightweight expanded aggregates from the mixture of waste automotive plastics and clay. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.009>
- [12] A. Leszczyńska, J. Njuguna, et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.003>
- [13] Anadão, P.; Wiebeck, H., et al. (2011) Scenario of the Brazilian Academic Research into Nanocomposites Polymer/Clay and Trends for the Future. *Polímeros*. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000069>
- [14] Silva, I. A. J., Costa, M. R., et al. (2012). Nonionic surfactants organophilization bentonite clays aiming their use in oil base drilling fluids. *Cerâmica*. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000300007>

- [15] Zapata, P. A., Berver, C., et al. (2013). Silica/clay organo-heterostructures to promote polyethylene–clay nanocomposites by in situ polymerization. *Applied Catalysis A: General*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.012>
- [16] Bergaya, F., Jaber, M., et al. (2011). Organophilic Clay Minerals. Galimberti, M. *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*, (p 45-86), John Wiley & Sons, Inc.
- [17] Istrate, O. M., Chen, B. (2018). Structure and properties of clay/recycled plastic composites. *Applied Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.039>
- [18] Ribeiro, V. F.; Domingues, N. S. (2012). Recovering properties of recycled HIPS through incorporation of SBS triblock copolymer. *Polímeros*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.039>
- [19] Ruey, S. C., Sahrim, A., et al. (2017). Characterization of recycled thermoplastics-based nanocomposites: Polymer-clay compatibility, blending procedure, processing condition, and clay content effects. *Composites Part B: Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.057>
- [20] HWANG, S. J.; JOO, Y. L.; et al. (2008). Properties of high-impact polystyrene/organoclay nanocomposites synthesized via in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.28546>
- [21] Parres, F.; Crespo, J. E. (2011). Degradation of High-Impact Polystyrene with Processing and Its Recovery via the Addition of Styrene-Butadiene Rubber and Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Block Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.33625>
- [23] Nunes, M. A. B. S., Galvão, L. S., et al. (2016). Reprocessability of high impact polystyrene/clay nanocomposites in extrusion. *Polymer Degradation and Stability*. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.013>
- [24] Chimanowsky Jr., J. P., Soares, I. L., et al. (2014). Preparation of high-impact polystyrene nanocomposites with organoclay by melt intercalation and characterization by low-field nuclear magnetic resonance. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.11.012>