

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

RECICLAGEM POR INJEÇÃO E NOVA CROMAGEM DE PEÇAS EM ABS
CROMADAS REFUGADAS

TAISE RANZAN

JOINVILLE - SC

2018

TAISE RANZAN

**RECICLAGEM POR INJEÇÃO E NOVA CROMAGEM DE PEÇAS EM ABS
CROMADAS REFUGADAS**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Orientadora: Prof^a Dra Noeli Sellin

Coorientadora: Prof^a Dra Ana Paula Kurek

Joinville

2018

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

R214r	<p>Ranzan, Taise Reciclagem por injeção e nova cromagem de peças em ABS cromadas refugadas/ Taise Ranzan ; orientadora Dra. Noeli Sellin ; coorientadora Dra. Ana Paula Kurek. – Joinville: UNIVILLE, 2018.</p> <p>88 p.: il. ; 30 cm</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)</p> <p>1. Acrilonitrila butadieno estireno. 2. Eletrometalurgia. 3. Metais - Decapagem. 4. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). I. Sellin, Noeli (orient.). II. Kurek, Ana Paula (coorient.). III. Título.</p> <p>CDD 669.9</p>
-------	---

Termo de Aprovação

“Reciclagem por Injeção e nova Cromagem de Peças em ABS Cromadas Refugadas”

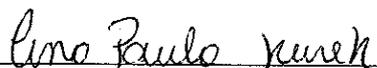
por

Taise Ranzan

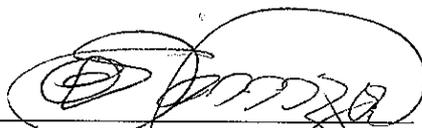
Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Prof. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)

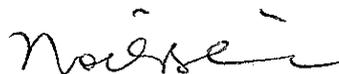


Prof. Dra. Ana Paula Kurek
Coorientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Ozair Souza
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Ana Paula Kurek
Coorientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Palova Santos Balzer
(UNISOCIESC)



Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
(UNIVILLE)

Joinville, 09 de julho de 2018.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que mais amo: minha mãe Casilda e meu pai Gilmar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por mais esta vitória em minha vida, pelo seu amor por mim, me guiando no caminho correto com fé e sabedoria.

Às Professoras Doutoras Ana Paula Kurek e Noeli Sellin pela orientação e dedicação ao longo de toda trajetória.

Às alunas Giulia Herbst e Isabel N. Cardoso por todo esforço e parceria na realização deste trabalho.

À Empresa Sigmacrom, que cedeu suas instalações para a realização deste trabalho.

À UNIVILLE, ao SENAI, à UFSC e à UNISOCIESC pelas oportunidades de realização de ensaios experimentais e infraestruturas oferecidas.

À empresa TIGRE, pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos meus pais Casilda Agostini Ranzan e Gilmar Ranzan, obrigada pela confiança, pelo incentivo, por toda educação que vocês me deram. Vocês são meu maior exemplo de dignidade.

EPÍGRAFE

“Valeu a pena? Tudo vale a pena se a alma não é pequena. Quem quer passar além do bojador tem que passar além da dor. Deus ao mar o perigo e o abismo deu, mas nele é que espelhou o céu.”

Fernando Pessoa

RESUMO

No processo de cromagem de peças em terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), o controle inadequado das condições operacionais gera alto índice de refugo, devido aos defeitos visuais na superfície e deposição inadequada da camada metálica. Nas galvanicas, as peças refugadas são decapadas por processo químico ou eletrolítico, para remoção das camadas metálicas (cobre, níquel e cromo) e enviadas para aterro industrial ou recicladas aplicando o material na fabricação de novas peças que não exigem as mesmas propriedades do ABS virgem. O ABS apresenta degradação muito lenta no meio ambiente e ocupa grandes áreas em aterros. Visando ampliar a reciclagem, neste trabalho, peças cromadas refugadas foram decapadas, trituradas e desumidificadas e peças em ABS virgem, ABS decapado e misturas de ABS virgem com ABS decapado nas concentrações de 10, 20, 30 e 50 % foram injetadas. Após a injeção, as peças foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânico (DMA), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – reflexão total atenuada (FTIR/ATR), índice de fluidez, resistência à tração, resistência ao impacto e dureza. As peças injetadas foram também cromadas e avaliadas por inspeção visual, testes de adesão, resistência a fluidos, corrosão por exposição à névoa salina cuproacética e envelhecimento acelerado com radiação ultravioleta (UV). As peças injetadas não apresentaram defeitos visuais, porém houve um escurecimento gradativo com o aumento da concentração de ABS decapado. Os espectros de FTIR/ATR confirmam a estrutura química do ABS, porém para as amostras com ABS decapado, observou-se pico referente ao grupo carbonila. Para as amostras com menor incorporação de ABS decapado houve pouca influência do índice de fluidez. O comportamento térmico das amostras foi similar, com apenas um estágio de degradação. A temperatura de transição vítrea das fases SAN e PB apresentaram pouca variação. Com o aumento do percentual de ABS decapado, o módulo de perda diminuiu para até 11 % e o módulo de armazenamento aumentou para até 12 % para a fase PB, enquanto que para a fase SAN, houve um aumento, menos intenso, dessas duas propriedades. As amostras com 50 % de ABS decapado e o ABS decapado apresentaram aumento no alongamento na ruptura. Com o aumento de ABS decapado, a resistência ao impacto diminuiu gradativamente, cerca de 31,5 %, porém, não houve variação na dureza. Após a cromagem, todas as peças foram aprovadas na inspeção visual e nos testes de adesão. No ensaio de corrosão, somente a amostra com ABS decapado foi reprovada devido à oxidação. Conforme as propriedades avaliadas, peças injetadas com menores proporções de ABS decapado podem ser aplicadas para fabricação de peças técnicas, porém, é indicado verificar previamente quais as propriedades desejadas para as mesmas em função de sua aplicação. Por outro lado, em peças que não exigem acabamento funcional, ou seja, para acabamento estético, o ABS decapado pode ser usado sem qualquer restrição, visto que as peças cromadas produzidas com esse material não apresentaram deslocamento da camada metálica.

Palavras-chave: acrilonitrila-butadieno-estireno; cromagem; decapagem química; reciclagem.

ABSTRACT

In the chrome plating of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer parts, improper control of the operating conditions results in high scrap rate due to visual surface defects and inadequate deposition of the metal layer. In the case of galvanic applications, the scrap pieces are stripped by chemical or electrolytic process to remove the metallic layers (copper, nickel and chromium) and sent to industrial landfills or recycled by applying the material in the manufacture of new parts that do not require the same properties as the virgin ABS. ABS is very slow degradation in the environment and occupies large areas in landfills. In order to increase the recycling, in this work, chrome pieces were removed, pickled, crushed and dehumidified and pieces in virgin ABS, pickled ABS and blends of virgin ABS with pickled ABS at 10, 20, 30 and 50% concentrations were injected. After the injection, the samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic-mechanical analysis (DMA), Fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflection (FTIR / ATR), index flowability, tensile strength, impact strength and hardness. The injected parts were also chromed and evaluated by visual inspection, adhesion tests, resistance to fluids, corrosion by exposure to cuproacetic saline mist and accelerated aging with ultraviolet (UV) radiation. The injected parts did not present visual defects, but there was a gradual darkening with the increase of the pickled ABS concentration. The FTIR / ATR spectra confirm the chemical structure of the ABS, but for the samples with pickled ABS, a peak was observed regarding the carbonyl group. For the samples with lower incorporation of pickled ABS, there was little influence of the melt flow index. The thermal behavior of the samples was similar, with only one stage of degradation. The glass transition temperature of the SAN and PB phases showed little variation. With the increase of the percentage of pickled ABS, the loss modulus decreased to 11 % and the storage modulus increased to up to 12 % for the PB phase, whereas for the SAN phase there was a less intense increase of these two properties. Samples with 50 % pickled ABS and pickled ABS showed increased elongation at break. With the increase of pickled ABS, the impact resistance gradually decreased, about 31,5 %, however, there was no variation in the hardness. After the chrome plating, all parts were approved for visual inspection and adhesion tests. In the corrosion test, only the sample with pickled ABS failed due to oxidation. According to the properties evaluated, injected parts with lower proportions of pickled ABS can be applied for the manufacture of technical parts, however, it is indicated to check in advance the desired properties for the same depending on their application. On the other hand, in parts that do not require functional finishing, that is, for aesthetic finish, the pickled ABS can be used without any restriction, since the chrome pieces produced with this material did not present displacement of the metallic layer.

Keywords: acrylonitrile-butadiene-styrene; chrome plating; chemical stripping; recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural dos monômeros do ABS.	20
Figura 2 - Triângulo de propriedades dos três monômeros do ABS.....	23
Figura 3 - Fluxograma representativo das etapas do pré-tratamento químico do ABS.	29
Figura 4 - Foto ilustrativa da peça em ABS cromado utilizada no estudo.	37
Figura 5 - Tipo de defeitos: (a) camada incompleta, (b) manchas e (c) risco.....	38
Figura 6 - Fluxograma representativo das etapas empregadas no presente estudo.	38
Figura 7 - Peça (a) antes e (b) após a da decapagem química.....	39
Figura 8 - Foto ilustrativa da peça injetada.....	41
Figura 9 - Durômetro de bancada utilizado para realização do ensaio de dureza....	44
Figura 10 - Peças cromadas em contato com algodão embebido com fluido combustível (gasolina).....	47
Figura 11 – Fotos dos grânulos de (a) ABSv e (b) ABSd, moído e desumidificado. .	50
Figura 12 - Espectros FTIR/ATR das amostras de ABS virgem desumidificado e do ABS virgem desumidificado e imerso em ácido nítrico.....	51
Figura 13 - Fotos das amostras injetadas com (a) ABSv, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 ABSv/ABSd e (f) ABSd.	53
Figura 14 - Espectros FTIR/ATR das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.	54
Figura 15 - Índice de fluidez das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.	56
Figura 16 - Curvas de TGA e DTG das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.	57
Figura 17 - Curvas de DSC das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.	59
Figura 18 – Tensão máxima (a), alongamento na ruptura (b), módulo de elasticidade (c) das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.	61
Figura 19 - Resistência ao impacto das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.	63

Figura 20 - Dureza das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd	64
Figura 21 - Módulo de perda (E'') (a) e do módulo de armazenamento (E') (b) das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.....	66
Figura 22 - Foto das amostras injetadas e cromadas com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado.....	68
Figura 23 - Foto da amostra com ABS decapado cromada após o teste de adesão - corte em grade.	69
Figura 24 - Foto das amostras com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o teste de choque térmico.	70
Figura 25 - Foto das amostras com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o teste de adesão – corte com serra.....	71
Figura 26 - Foto das amostras cromadas com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o ensaio de ciclo térmico.	71
Figura 27 - Foto das amostras com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o ensaio de ciclo térmico e teste de adesão por corte em grade.	72
Figura 28 - Foto das amostras com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado após o teste com o fluido álcool etílico.	73
Figura 29 – Foto da amostra injetada com ABS decapado após o ensaio de corrosão por exposição à névoa salina cuproacética.....	74
Figura 30 - Foto das amostras cromadas com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o ensaio de envelhecimento acelerado e avaliadas por meio do ensaio de tração.	75

Figura 31 - Tensão máxima (a), alongamento na ruptura (b) e módulo de elasticidade (c) das amostras cromadas de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd antes e após o envelhecimento acelerado (UV).....	76
Anexo III – Resistência ao impacto das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.	89
Anexo IV – Dureza das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades do polímero ABS Terluran® GP-35.....	23
Tabela 2 - Parâmetros de processamento do ABS da marca Terluran® GP35.	26
Tabela 3 - Parâmetros do processo de injeção do ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado e o ABS decapado.	40
Tabela 4 – Principais picos observados nos espectros FTIR/ATR do ABS virgem desumidificado e do ABS virgem desumidificado e imerso em ácido nítrico, as regiões nos quais aparecem e grupos químicos correspondentes, segundo dados de literatura.	51
Tabela 5 – Principais picos observados nos espectros FTIR/ATR do ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd, as regiões nos quais aparecem e grupos químicos correspondentes, segundo dados de literatura.	54
Tabela 6 – Temperaturas inicial, final e máxima de degradação térmica e percentual de resíduo obtidos das curvas de TGA e DTG das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.	58
Tabela 7 - Temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.	59
Tabela 8 – Propriedades obtidas do módulo de perda (E'') e do módulo de armazenamento (E') das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.	67
Anexo I – Índice de fluidez das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.	88
Anexo II – Tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.	
Anexo V – Tensão máxima e alongamento na ruptura das amostras cromadas de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd antes e após o envelhecimento acelerado (UV).	90

LISTA DE SIGLAS

ABS – Terpolímero (acrilonitrila-butadieno-estireno)
ABSd – Acrilonitrila-butadieno-estireno decapado
ABSv – Acrilonitrila-butadieno-estireno virgem
ASTM - *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
BR – Polibutadieno
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
DMA - Análise dinâmico-mecânico
DTG – Termogravimetria derivada
FTIR/ATR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – reflexão total atenuada
ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional de Normalização)
NBR – Borracha de acrilonitrila-butadieno
PC – Policarbonato
PC/ABS – Blenda de policarbonato com terpolímero (acrilonitrila-butadieno-estireno)
PB – Polibutadieno
PE – Polietileno
PP – Polipropileno
PVC – Poli (cloreto de vinila)
PSU - Polissulfona
PPO/PSAI - Blenda de polióxido de fenileno e poliestireno de alto impacto
PA - Poliaminas
SAN – Copolímero (estireno-acrilonitrila)
SBR – borracha de butadieno-estireno
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA - Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 TERPOLÍMERO ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)	20
3.1.1 Obtenção dos monômeros	20
3.1.2 Polimerização do ABS.....	22
3.1.3 Propriedades do ABS.....	22
3.1.4 Aplicação do ABS.....	24
3.1.5 Degradação do ABS.....	24
3.1.6 Processo de injeção do ABS	26
3.2 METALIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	27
3.2.1 Cromagem de ABS por eletrodeposição	28
3.2.1.1 Pré-tratamento químico	28
3.2.1.2 Tratamento eletrolítico.....	31
3.3 DECAPAGEM QUÍMICA DE PEÇAS CROMADAS.....	31
3.4 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	33
3.4.1 Estudos sobre a reciclagem do ABS	34
4 METODOLOGIA	37
4.1 OBTENÇÃO DAS PEÇAS EM ABS	37
4.2 REPROCESSAMENTO POR INJEÇÃO	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ABS INJETADAS	41
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR/ATR)	41
4.3.2 Índice de fluidez.....	41
4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)	42
4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	42

4.3.5 Ensaio mecânicos.....	42
4.3.5.1 Resistência à tração	43
4.3.5.2 Resistência ao impacto	43
4.3.5.3 Dureza.....	43
4.3.6 Análise dinâmico-mecânico (DMA).....	44
4.4 CROMAGEM DAS PEÇAS INJETADAS	44
4.4.1 Avaliação da qualidade da deposição metálica nas peças cromadas	45
4.4.1.1 Inspeção visual.....	45
4.4.1.2 Testes de adesão	45
4.4.1.3 Resistência a fluidos.....	47
4.4.1.4 Corrosão por exposição à névoa salina cuproacética	48
4.4.1.5 Envelhecimento acelerado em ultravioleta (UV).....	48
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 AVALIAÇÃO VISUAL E DA ESTRUTURA QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ABS DECAPADO MOÍDO E DESUMIDIFICADO.....	50
5.2 AVALIAÇÃO VISUAL E ESTRUTURA QUÍMICA DAS AMOSTRAS INJETADAS	52
5.3 AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DAS PEÇAS INJETADAS.....	56
5.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS PEÇAS INJETADAS	57
5.4.1 Análise termogravimétrica (TG).....	57
5.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	58
5.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PEÇAS INJETADAS ..	60
5.5.1 Resistência à tração	60
5.5.2 Resistência ao impacto	62
5.5.3 Dureza.....	64
5.6 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	65
5.7 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA DEPOSIÇÃO METÁLICA NAS PEÇAS INJETADAS.....	68
5.7.1 Inspeção visual.....	68
5.7.2 Adesão	69
5.7.2.1 Corte em grade.....	69
5.7.2.2 Choque térmico	69
5.7.2.3 Corte com serra.....	70

5.7.2.4 Ciclo térmico.....	71
5.7.3 Resistência a fluidos.....	72
5.7.4 Corrosão por exposição à névoa salina cuproacética	73
5.7.5 Envelhecimento acelerado ao ultravioleta (UV).....	74
CONCLUSÃO	78
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS.....	81
ANEXOS	88

1 INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é um tipo de tratamento de superfície muito utilizado, principalmente, na área automotiva (KUREK, 2014). É definida como um processo pelo qual uma determinada superfície é recoberta por metais, com o intuito de torná-la mais resistente à corrosão, atritos e esforços, proporcionando-lhe mais durabilidade ou melhorando seu aspecto estético. O processo de cromagem em polímeros foi desenvolvido nos anos 60 e teve seu auge na década seguinte. Hoje, o polímero ganha espaço sobre o aço nos mais diversos segmentos, como peças de sanitários, eletroeletrônicos, de material de construção e embalagens para cosméticos, entre outros (KUREK et al., 2015).

A aplicação de polímeros no processo de cromagem é de suma importância no ramo industrial, com o intuito de reduzir custos e peso final do produto. Entre os polímeros de engenharia, o terpolímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) é um dos materiais mais utilizados nos processos de cromagem, por ser viável tecnicamente e economicamente (BOLDIZAR e MÖLLER, 2003; TEIXEIRA e SANTINI, 2005).

O ABS apresenta grande aplicação em diversos setores da indústria transformadora, como o de automóveis (peças para interiores e para-choques), produtos eletrônicos (computadores, telefones fixos e celulares), eletrodomésticos (frigoríficos, micro-ondas, aspiradores), peças para área da construção civil (acabamentos de torneiras, registros, válvulas, chuveiros) e até mesmo em brinquedos. O ABS tem excelentes propriedades mecânicas, químicas, ópticas, fácil processabilidade e baixo custo (BOLDIZAR e MÖLLER, 2003; TEIXEIRA e SANTINI, 2005).

Na cromagem de peças em ABS, é gerado em torno de 10 % de refugo, devido aos defeitos encontrados na camada metálica depositada. Geralmente, as peças refugadas são decapadas por processo químico ou eletrolítico e destinadas para aplicações em peças que exijam propriedades inferiores às do ABS virgem ou descartadas em aterro industrial e/ou comercializadas como sucata (FOLDES, 1973; CLARKE, 2012).

Estudos sobre a reciclagem do ABS mostram que ocorre redução das propriedades mecânicas e amarelamento das peças em função da degradação

térmica e oxidativa, porém dependendo da concentração de material reciclado empregado, esta redução não é tão significativa, possibilitando sua reutilização para a fabricação de peças técnicas de menor valor agregado. Peças com até 20 % de material reciclado misturado com ABS virgem, podem apresentar desempenho similar ao do ABS virgem (KLEIN, 2009).

O impacto ambiental gerado pelo acúmulo de polímeros em aterros e lixões é elevado, uma vez que esses materiais levam muito tempo para se degradarem. A preocupação com esse problema na era da conscientização ambiental tem direcionado a comunidade científica e tecnológica para o desenvolvimento de processos e métodos, como a reciclagem de resíduos e tratamentos de efluentes, para aproveitar de uma maneira mais conveniente os recursos naturais e diminuir a poluição (MOLL, 2017).

Os polímeros reciclados são muitas vezes incompatíveis com os correspondentes materiais virgens, pois possíveis mudanças em suas características e propriedades podem ocorrer durante a vida útil e/ou durante a reciclagem (SCAFFARO et al., 2012).

Visando contribuir com estudos na área e ampliar a reciclagem do ABS, neste trabalho, peças em ABS cromadas e refugadas foram decapadas quimicamente, trituradas e injetadas com concentrações de 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 de ABS virgem/ABS decapado (ABSv/ABSd), ABS decapado (ABSd) e ABS virgem (ABSv) para comparativo. Para avaliar a influência do material decapado nas propriedades térmicas, químicas e mecânicas das peças injetadas, foi realizada a caracterização das mesmas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – reflexão total atenuada (FTIR/ATR), índice de fluidez, resistência à tração, resistência ao impacto, dureza e análise dinâmico-mecânico (DMA). As peças foram, então, cromadas pelo processo convencional e a qualidade da deposição metálica foi avaliada por inspeção visual, testes de adesão, envelhecimento acelerado por exposição ao ultravioleta (UV), resistência a fluidos e ensaio de corrosão por exposição à névoa salina cupro-acética.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a reciclagem de peças em ABS cromadas refugadas por injeção e nova cromagem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

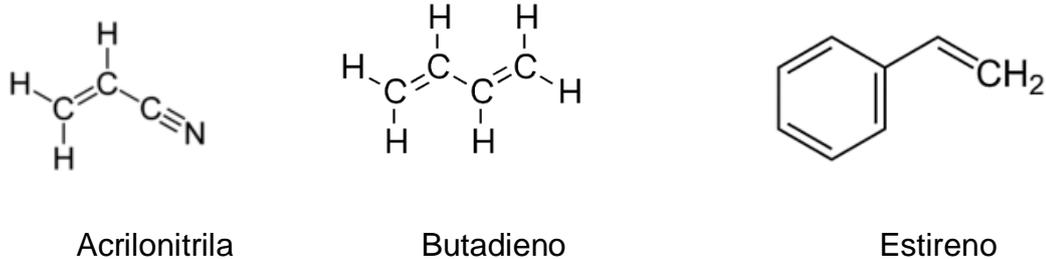
- a) promover a remoção da camada metálica pelo processo convencional de decapagem química;
- b) produzir peças em ABS virgem, ABS decapado e misturas com 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 de ABSv/ABSd pelo processo de injeção;
- c) avaliar a influência do material decapado nas propriedades químicas, térmicas e mecânicas das peças injetadas;
- d) efetuar a cromagem das peças injetadas pelo processo convencional;
- e) avaliar a qualidade da camada metálica das peças por inspeção visual, testes de adesão, ensaio de corrosão por exposição à névoa salina cupro-acética, resistência a fluídos e envelhecimento acelerado (UV).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 TERPOLÍMERO ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)

O ABS é um termoplástico muito utilizado na indústria moderna e é formado por três tipos de monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno. A partir da variação da proporção destes monômeros pode-se obter vários tipos de resina de ABS para atender uma variedade de aplicações. Na Figura 1, está apresentada a fórmula estrutural dos monômeros do ABS.

Figura 1 - Fórmula estrutural dos monômeros do ABS.



Fonte: MANO e MENDES (1999).

3.1.1 Obtenção dos monômeros

Acrilonitrila

A obtenção da acrilonitrila é feita por meio da amonoxidação do propileno e a sua reação ocorre entre o propileno, a amônia e o oxigênio na presença de um catalisador, em uma faixa de temperatura de 375-560 °C e à pressão atmosférica, conforme mostrado na reação 1 (WIEBECK e HARADA, 2005).



Butadieno

O butadieno pode ser obtido através de três métodos: pela desidrogenação catalítica do butano, pela desidrogenação catalítica de diálcoois e pela desidrogenação e desidratação simultânea do álcool etílico. O 1,3-butadieno é um produto químico muito reativo. À temperatura ambiente, é um gás com ponto de ebulição de $-4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BAIFUS, 2010).

A desidrogenação catalítica do butano ocorre sob temperaturas de $600\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sob pressões baixas, na presença de vapor de H_2O e catalisador, sendo constituído de alumina e óxido de cromo (WIEBECK e HARADA, 2005). A desidrogenação catalítica de diálcoois é feita na presença de Al_2O_3 e aquecimento. A desidrogenação e desidratação simultânea do álcool são realizadas na presença de óxidos metálicos como Al_2O_3 , ZnO , MgO ou CaO (WIEBECK e HARADA, 2005).

Estireno

Segundo Wiebeck e Harada (2005), o estireno é obtido pela desidrogenação do etilbenzeno. O benzeno reage com o etileno na presença de diferentes catalisadores, sendo o cloreto de alumínio anidro, o mais utilizado. A reação é endotérmica, na qual o aumento de volume acompanha a desidrogenação. A desidrogenação do etilbenzeno formando o estireno é realizada na fase gasosa e na presença de catalisadores, constituídos de óxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro ou de magnésio. Esta reação produz “estireno bruto”, que consiste, aproximadamente, de 37 % de estireno, 61 % de etilbenzeno e 2 % de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno e tolueno). A purificação é bastante difícil já que o ponto de ebulição do estireno ($145\text{ }^{\circ}\text{C}$) é somente $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ acima do etilbenzeno. Para uma destilação bem-sucedida, é necessário fornecer os inibidores apropriados para o estireno e fazer usos de colunas de destilação especialmente concebidos sob vácuo parcial.

3.1.2 Polimerização do ABS

As resinas de ABS são obtidas da copolimerização da acrilonitrila (termoplástico amorfo), butadieno (elastômero) e estireno (termoplástico amorfo). A síntese inicia-se com a polimerização do butadieno em polibutadieno. Em seguida, são adicionados ao reator o estireno e a acrilonitrila, que se copolimerizam, resultando o estireno-acrilonitrila. A fusão da mistura (polibutadieno mais estireno-acrilonitrila) é realizada e obtém-se então o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno. Este processo de polimerização é mais conhecido como polimerização por enxerto, pois resulta num copolímero cuja cadeia principal é formada por estireno-acrilonitrila com ramificações de estireno-butadieno. As técnicas de polimerização empregadas na obtenção do ABS são polimerização em suspensão e em massa (LANDI, 2003).

3.1.3 Propriedades do ABS

Conforme descrito anteriormente, o ABS é composto por monômeros cujos homopolímeros têm natureza elastomérica e termoplástica e exibe excelente tenacidade, boa estabilidade dimensional e facilidade de moldagem por injeção, por apresentar boa fluidez (KLEIN, 2009).

As propriedades do ABS são consequência das concentrações de cada um dos três monômeros, acrilonitrila, butadieno e estireno (LANDI, 2003). No caso do ABS usado no processo de cromagem, as concentrações são normalmente de 22 % de acrilonitrila, 15 % de butadieno e 63 % de estireno (PEY-CHI YEN, 1995).

Na Figura 2, estão apresentadas as principais propriedades conferidas por cada componente ao ABS. Quanto maior a concentração de acrilonitrila, maior a resistência química do material. Geralmente, o ABS é resistente a soluções alcalinas, ácidos orgânicos, ácidos minerais diluídos e algumas soluções salinas. Pode reagir com hidrocarbonetos aromáticos, acetona, éteres, ésteres, hidrocarbonetos clorados (WIEBECK e HARADA, 2005).

A rigidez molecular do estireno proveniente do anel benzênico pendente à cadeia principal é responsável pelo módulo de flexão do ABS, enquanto, o butadieno exerce uma forte influência na resistência ao impacto (CYCOLAC, 2000).

Figura 2 - Triângulo de propriedades dos três monômeros do ABS.



Fonte: WIEBECK e HARADA (2005).

Na Tabela 1 estão apresentadas algumas das principais propriedades do ABS Terluran® GP-35.

Tabela 1 - Principais propriedades do polímero ABS Terluran® GP-35.

Propriedades	Unidades	ABS GP-35
Tensão nominal na ruptura	%	12
Módulo de elasticidade	MPa	2300
Alongamento na ruptura	MPa	44
Resistência ao impacto Izod (método A)	J/m	240
Densidade	Kg/m ³	1040
Índice de fluidez	cm ³ /10 min	34
Temperatura Vicat	°C	112
Temperatura de processamento	°C	220
Temperatura do cilindro	°C	220-260
Dureza no recorte da esfera	MPa	99

Fonte: ACTIVAS (2016).

O ABS possui alta dureza, contração de moldagem elevada, boas propriedades dielétricas, resistência ao calor e é considerado um polímero reciclável (LANDI, 2003). Segundo Brydson (2000), o ABS destinado ao uso geral pode ser adequado para determinados tipos de aplicações que resistam a intempéries, porém uma prolongada exposição conduz à mudança de coloração e à redução de brilho, resistência ao impacto e ductilidade.

3.1.4 Aplicação do ABS

O ABS é comercialmente vantajoso por apresentar excelente combinação de propriedades químicas, térmicas e mecânicas, conforme descrito anteriormente. É utilizado em produtos eletrodomésticos (caixas de televisores, monitores e teclados para computador, cortadores de gramas, furadeira, liquidificadores, batedeira), embalagens de alimentos, carcaças de telefones, porta-retratos, na indústria automobilística (carcaças de retrovisores e faróis, acabamentos internos e externos, grades frontais, painel, entre outros), itens de segurança e estéticos (componentes para banheiros e cozinhas como torneiras, registros, válvulas), secadores de cabelo, ventiladores, troféus, entre outros (FELISBERTI et al., 1999; SANTINI, 2000; SANCHEZ et al., 2003).

Sua boa interação interfacial permite acabamentos como a pintura, processamento com pigmento (peças de cores diferentes), metalização, cromagem entre outros, aliando a estes as características inerentes dos materiais metálicos e aplicações decorativas (KUREK et al., 2015).

3.1.5 Degradação do ABS

Existem diversas definições para degradação de materiais poliméricos, pode-se entender este fato por reações físicas e químicas que alteram as propriedades do material. A foto-oxidação, por exemplo, é um processo de degradação muito comum, afetadas pela luz solar (natural) ou por lâmpadas incandescentes ou fluorescentes (luz artificial). A termo-oxidação pode ocorrer quando o material polimérico é submetido a uma temperatura elevada na presença de oxigênio atmosférico ou outros elementos oxidantes (KLEIN, 2009).

De acordo com Rabello (2000), uma das principais fontes causadoras de degradação de polímeros é a radiação ultravioleta.

O ABS é um material polimérico que apresenta baixa resistência ao envelhecimento natural sob radiação solar (e/ou temperaturas elevadas) devido a susceptibilidade a degradação termo-oxidativa e foto-oxidativa das duplas ligações presentes na cadeia do componente de polibutadieno (BRYDSON, 2000).

De acordo com os autores Felisberti et al. (1999), a foto-oxidação do ABS leva a cisão da cadeia do componente elastomérico e deteriora as propriedades elásticas nessa fase, reduzindo a resistência ao impacto e aumentando a viscosidade do material.

Segundo Sanchez et al. (2003) na avaliação da degradação térmica e foto-oxidativa do ABS para fins de reciclagem, no ensaio de envelhecimento térmico (ASTM D794), a matriz SAN (acrilonitrila-estireno) foi mais afetada que a fase BR (elastomérica), mas para o método ASTM G24, que combina calor e radiação, a fase BR é inicialmente mais afetada e para tempos maiores, a degradação da matriz torna-se mais significativa. A degradação térmica e foto-oxidativa afeta também a temperatura de transição vítrea (T_g) das fases elastomérica e termoplástica, pois é na região da T_g que se concentra o maior potencial de absorção e dissipação de energia mecânica.

O anel benzênico do estireno é responsável pela degradação e descoloração, pois o estireno pode sofrer reação de cloração, hidrogenação, nitração e sulfonação (CYCOLAC, 2000).

Os autores Moradi et al. (2014) estudaram o reprocessamento por injeção do ABS em cinco ciclos com misturas de 20, 35 e 50 % de material reciclado e avaliaram as propriedades mecânicas do material. Os autores constataram que à medida que os ciclos de reprocessamento aumentavam, as forças finais de tração e flexão também aumentavam (cerca de 9 %) e a mistura com 50 % apresentou menor encolhimento, enquanto as melhores propriedades mecânicas foram alcançadas pela mistura de 20 %. Conforme mencionado anteriormente, os autores confirmam a degradação do ABS pela cisão das ligações do componente polibutadieno.

Tiganis et al. (2002) também investigaram a reciclagem do ABS por injeção e avaliaram a degradação térmica acelerada devido ao envelhecimento a temperaturas maiores de 80 °C. Os autores confirmam que a degradação, após o envelhecimento, ocorre na superfície do ABS numa profundidade de aproximadamente 0,08 mm, devido à cisão da cadeia polibutadieno e ao aumento na temperatura de transição vítrea nesta fase, avaliados por FTIR e análise dinâmica mecânica, respectivamente. A fase SAN também apresentou degradação, principalmente, contribuindo na diminuição da resistência ao impacto.

3.1.6 Processo de injeção do ABS

A moldagem por injeção é um processo moderno no campo da transformação. É um processo intermitente, conhecido como “ciclo de injeção” (MANRICH, 2005).

Neste processo, o funil de alimentação da injetora é preenchido pelo polímero, o qual é aquecido e transportado até o preenchimento do molde. Em seguida, é resfriado para então ocorrer a moldagem da peça (MANRICH, 2005).

Na injeção do ABS, o monitoramento das condições de processo como temperatura de fusão dos *pellets* de resina de ABS, velocidade de injeção, temperatura de injeção e outras, são de suma importância para obter peças uniformes (SANTINI, 2000). Na Tabela 2 estão apresentados alguns parâmetros empregados no processamento do ABS.

Tabela 2 - Parâmetros de processamento do ABS da marca Terluran® GP35.

Propriedades avaliadas	ABS
Contração no molde (%)	0,0055 a 1,40
Pressão de injeção (MPa)	61 a 100
Temperatura na zona de alimentação (°C)	174 a 246
Temperatura na zona central (°C)	204 a 247
Temperatura no bico de injeção (°C)	208 a 260
Temperatura da massa fundida (°C)	225 a 247
Temperatura do molde (°C)	50 a 80

Fonte: CAETANO (2012).

Segundo Reig et al. (2008), os parâmetros de processo aplicados na injeção de peças em ABS, bem como as temperaturas utilizadas, atingem diretamente as propriedades do material. Por exemplo, aumentando o número de ciclos para o ABS de baixa densidade, ocorre a degradação térmica e oxidativa do polímero.

O processo de injeção do ABS é complexo e exige monitoramento. Máquinas injetoras antigas e moldes mal projetados ocasionam peças com defeitos apresentando manchas, peças incompletas, chuviscos, bolhas, entre outros defeitos. No caso de peças em ABS que serão tratadas superficialmente por cromagem, uma injeção mal sucedida prejudica o acabamento e as peças podem apresentar riscos, bolhas, manchas e camada incompleta (KUREK, 2008).

Após a injeção das peças, a inspeção visual deve ser cuidadosa: as peças devem ser manuseadas minuciosamente a fim de prevenir manchas, impressões digitais e outras contaminações orgânicas causadas por óleos ou graxas e devem ser embaladas quando estiverem frias. Recomenda-se o uso de embalagens expandidas e sacos de polietileno para evitar riscos, escoriações ou marcas indesejáveis. Todo o processo de inspeção da qualidade é muito importante, principalmente para peças que irão ser cromadas (KUREK, 2008).

3.2 METALIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Dentre os polímeros, os mais conhecidos e que já são utilizados para fabricação de peças metalizadas são o ABS, o polipropileno (PP), a uréiaformaldeído, a polissulfona (PSU), a blenda de polióxido de fenileno/poliestireno de alto impacto (PPO/PSAI), as poliamidas (PA) e o policarbonato (PC) (AGARWAL e VOLKERS, 2008; BOS, 2018). Destes, o ABS é um dos mais empregados na fabricação de componentes cromados, devido às suas excelentes propriedades, que variam de acordo com o percentual dos monômeros utilizados na sua síntese, conforme descrito anteriormente.

Misturas do ABS com outros materiais poliméricos, como por exemplo, o PC, PP, PA, entre outros, foram desenvolvidas e vêm sendo cada vez mais utilizadas na produção de peças cromadas (BOS e FELS, 2012), principalmente, em aplicações que requerem resistência à temperatura e ao impacto, e que mantenham suas características durante o processamento e revestimento (AGARWAL e VOLKERS, 2008).

As técnicas mais conhecidas para revestimentos metálicos em polímeros são a metalização por evaporação a vácuo (BRUYN et al., 2013; DUGUET et al., 2013) e a deposição eletrolítica, também conhecida como eletrodeposição (McCASKIE, 2006; KUREK, 2014). Novas tecnologias vêm sendo estudadas para substituir esses processos, a técnica por plasma é uma delas (RASTOMJEE et al., 1998; ABENOJAR et al., 2009). O plasma garante uma elevada adesão e permite uma diversidade de acabamento ou revestimentos coloridos (FIGUEROA, 2017).

O processo eletrolítico é o mais comum e neste, as peças podem ser revestidas por camadas de cádmio, cobre, níquel, estanho, ouro, prata, cromo, zinco, entre

outros, mediante processos químicos ou eletrolíticos (PASQUALINI, 2004). Estes revestimentos são aplicados visando evitar corrosão, acabamento decorativo ou funcional, resistência ao desgaste, mudança no coeficiente de atrito e nas propriedades elétricas da superfície, prevenir a carbonização, entre outros (PASQUALINI, 2004).

3.2.1 Cromagem de ABS por eletrodeposição

A maior parte dos polímeros apresenta superfície quimicamente inerte, não porosa e com baixa energia livre superficial, o que dificulta sua adesão a outras substâncias, como por exemplo, os metais (SELLIN, 2002).

Desta forma, para proporcionar e garantir uma boa adesão metal-polímero, inicialmente, é realizado um pré-tratamento químico na superfície do polímero, depois é depositada quimicamente uma camada condutora sobre a mesma, que servirá de base para as camadas metálicas seguintes e, por fim, ocorre o tratamento eletrolítico, para deposição de cobre, níquel e cromo (KUREK et al., 2016).

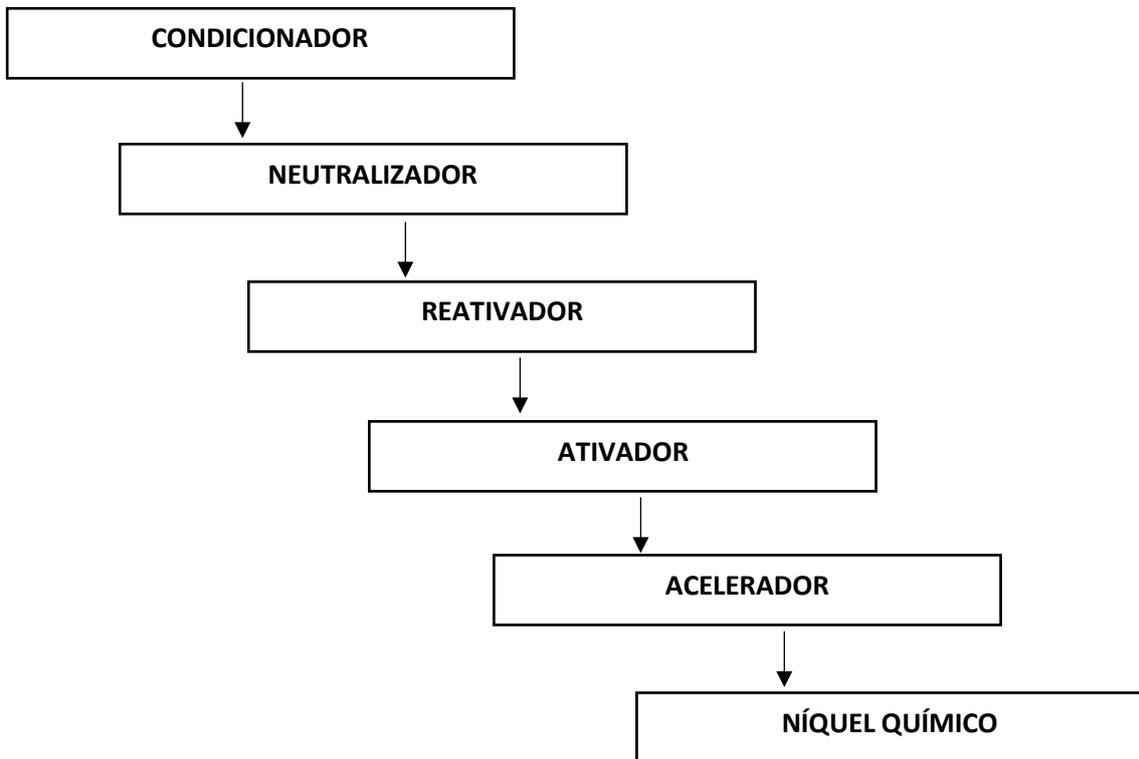
A seguir são apresentadas as duas etapas principais do processo de cromagem convencional de peças em ABS, o pré-tratamento químico e o tratamento eletrolítico.

3.2.1.1 Pré-tratamento químico

Conforme Santini (2000), a superfície do polímero deve ser quimicamente modificada, para que o metal seja ligado aos grupos polares e hidrofílicos desta superfície, como as carbonilas ($-C=O$) e as carboxilas ($-COOH$).

As etapas referente a este processo estão apresentadas no fluxograma da Figura 3 e descritas a seguir.

Figura 3 - Fluxograma representativo das etapas do pré-tratamento químico do ABS.



Fonte: MANDICH e KRULIK (1993).

Banho Condicionador

Os condicionadores são soluções fortemente oxidantes, que promovem microporosidade e alteram quimicamente a superfície do material polimérico moldado. O banho de condicionamento é a fase mais importante de todo o processo, responsável pela excelente adesão metal/polímero (BOS, 2018).

O banho condicionador, geralmente empregado pelas galvanicas é composto por soluções de ácido crômico e ácido sulfúrico, denominada solução sulfocrômica (KUREK et al., 2018). Segundo Teixeira e Santini (2005), o tempo ideal de imersão no banho condicionador de peças em ABS é em torno de 10 a 15 min, em temperatura de 60 a 65 °C, para proporcionar bons resultados de adesão. Normalmente, são empregadas soluções contendo 400 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico. Essa etapa exige que o tempo de imersão e a temperatura da solução sejam cuidadosamente controlados para que não ocorra degradação química do material (CHUN et al., 2006).

Banho Neutralizador

Após a etapa de condicionamento, as peças são submetidas a banhos de enxágue e, em seguida, a um banho neutralizador. Neste banho, um agente redutor, como íons ferrosos, remove traços de cromo que restaram da etapa anterior. A retirada desses traços ou contaminantes é importante para evitar uma deposição química de níquel de forma incorreta (KULICH et al., 1993).

Banho Reativador

A pré-ativação consiste em novamente preparar a superfície para absorver o ativador. A peça é imersa por aproximadamente um minuto em uma solução do tipo ácida, normalmente ácido clorídrico, em uma concentração de 25 % (KUREK, 2014).

Banho Ativador

As lavagens e o banho condicionador são responsáveis por promover a porosidade na superfície das peças, após essas etapas as peças são imersas em soluções, usualmente coloidais, que deixam um filme catalítico sobre a superfície penetrando nos poros formados na etapa de condicionamento. O banho ativador é mantido a temperatura ambiente, com tempo de imersão de 3 a 6 min (KUREK, 2014).

Este banho, de cor marrom escura, é formado um filme catalítico de paládio e estanho, ativando a peça para receber as primeiras camadas metálicas (níquel químico). Este banho cobre os poros criados pelo condicionador (TAKASHI et al., 1999).

Banho Acelerador

As peças são imersas em um banho acelerador, usualmente formado por ácidos, deixando a camada catalítica ativa para deposição de níquel químico. O principal objetivo é a remoção do estanho da etapa anterior. Após o banho acelerador a uma temperatura de 40 °C por 3 min, as peças seguem por novas lavagens (TEIXEIRA e SANTINI, 2005).

Banho Níquel Químico

A deposição química de níquel ocorre por soluções de sais de níquel, além de agentes redutores e estabilizadores. Quando a reação inicia, o níquel age como catalisador e cobre toda superfície do polímero, tornando-a condutora (FERREIRA, 2016).

3.2.1.2 Tratamento eletrolítico

Após a deposição química, as peças seguem para os banhos eletrolíticos, onde são aplicados acabamentos dos mais variados tipos, como: cobre, níquel (brilhante, acetinado e fumê), cromo decorativo, metais preciosos, entre outros, essa eletrodeposição dependerá das exigências quanto à aplicação das peças (SILLOS, 2012).

A reação eletrolítica é um processo químico heterogêneo (entre o sólido e a solução eletrolítica), envolvendo a transferência de carga de um eletrodo, geralmente, um metal ou semicondutor. Essa transferência pode ser por meio catódico. No caso de peças cromadas utilizadas em ambientes internos sem exposição a intempéries, as camadas metálicas podem ser de 20, 10 e 0,25 μ de cobre, níquel e cromo, respectivamente (SILLOS, 2005).

O banho de cobre ajudará contra impactos e deflexões que a peça venha a sofrer, o níquel tem por finalidade nivelar as imperfeições da peça, permitindo que a deposição posterior apresente excelente acabamento e a camada de cromo aumentará a resistência à corrosão, protegendo a peça e melhorando o aspecto visual final (MOLL, 2017).

3.3 DECAPAGEM QUÍMICA DE PEÇAS CROMADAS

As peças em ABS cromadas podem apresentar defeitos ao longo do processo produtivo, sendo reprovadas pelo controle de qualidade (BAIFUS, 2010). Segundo Moll (2017), o defeito mais decorrente da etapa de cromagem é por camada incompleta (19 %), seguido de riscos, mancha d'água, porosidade, oxidação e bolhas. Estes defeitos são superficiais, ocorrendo apenas na camada cromada, não

interferindo no material da peça injetada, sendo ocasionados devido ao manuseio inadequado das peças nos banhos, falha operacional, contaminação dos banhos, armazenamento em caixas que contêm resíduos de produtos químicos e falta de manutenção (troca) dos banhos de enxague.

Para a reutilização das peças refugadas algumas empresas galvânicas fazem a remoção da camada metálica e submetem as peças a uma nova cromagem, este processo é aplicado apenas para peças com defeitos de cromagem (BAIFUS, 2010; KUREK et al., 2018).

A decapagem pode ser realizada por processos mecânicos (esmerilhamento, específico para peças metálicas), por imersão em soluções químicas ou por processo eletrolítico (CIETTO, 2016; MOLL, 2017).

O tipo e tempo de desmetalização são determinados pelo tamanho do produto, quantidade e formato da peça, bem como pela espessura da camada metálica. Peças de espessura fina e em grande quantidade, ou peças de fixação difícil são desmetalizadas através do processo químico (FOLDES, 1973).

No processo de decapagem por imersão em soluções químicas, podem ser utilizados diversos tipos de ácidos. No caso do ABS, a indústria emprega o ácido nítrico para a remoção das camadas metálicas de cobre e níquel e o ácido clorídrico para a camada de cromo, ambos em temperatura ambiente.

Alguns eletrólitos decapantes com diversas finalidades também são empregados, tais como: hidróxido de sódio que dissolve chumbo, cromo, zinco, cobre, latão, níquel; e hidróxido de sódio com cianeto de sódio que dissolve bronze, ouro, cobre, latão, prata, estanho, ferro, aço, níquel. A remoção da camada de níquel também pode ser efetuada por via eletrolítica, empregando uma solução composta por nitrato, brometo, cianeto e acetato. A camada de cromo também pode ser removida por via eletrolítica em meio fortemente alcalino com aditivos (OLIVIER, 2006).

O número de decapagens efetuado numa peça também deve ser controlado. Em um estudo sobre defeitos de peças cromadas, realizado por Moll (2017), peças em ABS submetidas a mais de duas decapagens e com tempo de imersão acima 30 min e reprocessadas na cromagem, foram reprovadas nos testes de adesão. A decapagem nestas condições ocasionou remoção de grande parte dos componentes da superfície do ABS, principalmente, do butadieno, influenciando negativamente na

qualidade de uma nova deposição metálica. Segundo o autor, ocorreu um aumento da rugosidade superficial, porém, os poros formados apresentaram grandes diâmetros e com baixa amplitude, dificultando o ancoramento mecânico. O autor sugere apenas uma decapagem química, com tempos de imersão de 10 min em ácido clorídrico e de 20 min em ácido nítrico.

3.4 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Portanto, a reciclagem de forma sistemática é uma das soluções mais viáveis para minimizar o impacto causado pelos polímeros ao meio ambiente.

O aumento de resíduos plásticos é atribuído a um crescimento exponencial da população. A sua reutilização ou reciclagem é a solução. Reutilização é o processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua alteração biológica, física ou físico-química, enquanto a reciclagem é o processo de modificação dos resíduos sólidos que envolve a mudança de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos (OLIVEIRA, 2015).

Segundo Paoli e Spinacé (2005), a reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às dos produtos originais produzidos com polímeros virgens. A reciclagem secundária é caracterizada pela conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem. A reciclagem terciária consiste no processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos. A reciclagem quaternária baseia-se no processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada. A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo.

A reciclagem mecânica pode ser viabilizada por meio do reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, etc. Para este fim são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: 1) separação do resíduo polimérico, 2) moagem, 3) lavagem, 4) secagem, 5) reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado (OLIVEIRA, 2015).

Nos resíduos gerados em processos industriais é quase nula a quantidade de impurezas, mas nos resíduos pós-consumo são necessários cuidados na separação. A maneira mais utilizada para a separação dos resíduos poliméricos é a diferença de densidade, em que os resíduos são imersos em tanques com água (OLIVEIRA, 2015).

Após a separação, os resíduos poliméricos são enviados ao processo de moagem por meio de facas rotativas e em seguida lavados e secos. Nessa fase, os polímeros estão preparados para o reprocessamento na fabricação de novos produtos. Porém, para garantir as propriedades mecânicas do produto deve-se utilizar até 30% dos resíduos poliméricos em substituição ao material virgem, evitando a deterioração dos produtos fabricados (OLIVEIRA, 2015).

A reciclagem química ocorre por meio de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), ou por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperaturas, gaseificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos). A reciclagem mecânica é utilizada no Brasil devido a vários fatores como custo de mão-de-obra, baixo investimento para instalação de uma planta de reciclagem, grande volume de polímero pós-consumo, etc. (PAOLI e SPINACÉ, 2005).

3.4.1 Estudos sobre a reciclagem do ABS

Conforme descrito por Mao et al. (2016), peças em ABS normalmente são coprocessadas e recicladas para aplicações que exigem propriedades inferiores quando comparadas com a resina virgem ou enviadas para aterros industriais ou comercializadas como sucata. O autor cita que o descarte em aterros é o método mais comum, gerando prejuízos econômicos e ambientais.

A reciclagem torna-se importante para diminuir o volume de material depositado em aterros, conseqüentemente, sendo benéfico para o meio ambiente, pois reduz a

utilização de recursos naturais como o petróleo na fabricação da resina virgem (WANG et al., 2007).

Moll (2017) avaliou a reciclagem de peças em ABS cromadas e refugadas por meio da decapagem química da camada metálica e nova cromagem e concluiu que é possível a produção de peças cromadas após a decapagem, mantendo os padrões de qualidade.

Baifus (2010) propôs uma alternativa de reutilização do ABS cromado e decapado, a partir da preparação de misturas deste material com o elastômero de polibutadieno (BR), empregando diferentes composições, 90/10, 80/20 e 70/30. A incorporação de BR no ABS decapado na composição 80/20 apresentou boa resistência ao impacto, demonstrando ser tecnicamente viável para aplicações comuns do ABS.

Ranjbar e Salari (2008) estudaram o reprocessamento e a vida útil do ABS e caracterizaram as amostras por ensaios de tração, impacto e espectrofotometria de cor. O reprocessamento e o envelhecimento termo-oxidativo ocasionaram redução na resistência ao impacto (no primeiro ciclo, de aproximadamente 40 kJ/m² para 34,5 kJ/m²), aumento na rigidez do material observado por um aumento no módulo de tensão de aproximadamente 0,05 GPa e amarelamento das peças. De acordo com os autores, estas alterações estão relacionadas às modificações químicas na estrutura do ABS. A fase borrachosa (polibutadieno) demonstrou ser o ponto de iniciação da degradação.

O reprocessamento do ABS, em cinco ciclos, com misturas de 20, 35 e 50% de material reciclado foi avaliado por Moradi et al. (2014) e os resultados demonstraram certa ruptura nas ligações do polibutadieno, com o aumento do número de ciclos. A viscosidade apresentou diminuição (cerca de 10%), conforme aumento do material reciclado. A mistura de 20% de ABS reciclado com 80% do polímero virgem foi a melhor condição para a reciclagem, estando de acordo com as composições mais aplicáveis.

Para a utilização de polímeros reciclados, as concentrações devem ser adequadas e, em alguns casos, apenas pequenas quantidades são toleradas nas misturas sem ocasionar mudanças significativas no desempenho global do material em função da aplicação a que se destina.

Pesquisas relacionadas à reciclagem do ABS e ao processo de cromagem são amplamente aperfeiçoadas. Porém, estudos que envolvem a decapagem química e a reciclagem por meio de nova cromagem e injeção das peças decapadas são escassos quando o interesse é reciclar para obter novas peças cromadas, embora exista uma necessidade muito grande em reaproveitar estes materiais por parte das indústrias galvânicas.

4 METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO DAS PEÇAS EM ABS

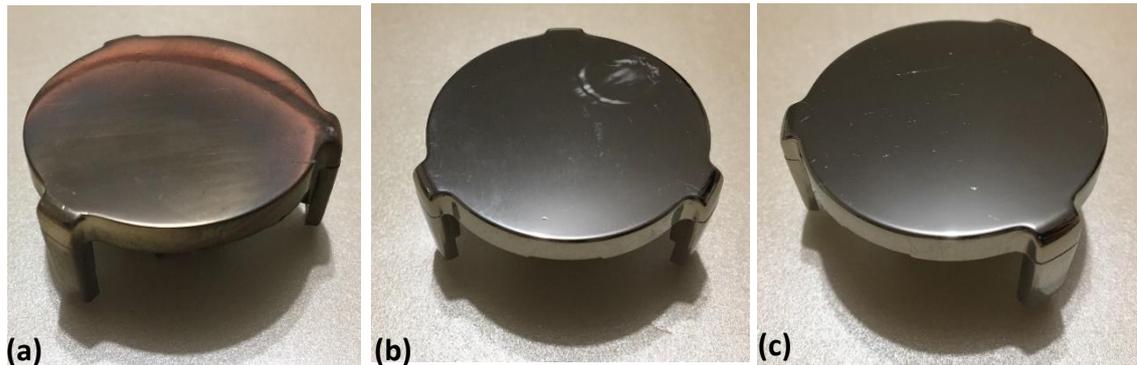
As peças avaliadas neste trabalho são conhecidas comercialmente por “volante” ou “capa de proteção”, utilizadas como acabamento para registros de encanamentos hidráulicos, conforme Figura 4. Essas peças foram produzidas por injeção da resina ABS (marca Terluran® GP-35) e cromadas na empresa Sigmacrom Indústria e Comercio de Artefatos de Plásticos Eireli, localizada em Araquari (SC).

Figura 4 - Foto ilustrativa da peça em ABS cromado utilizada no estudo.



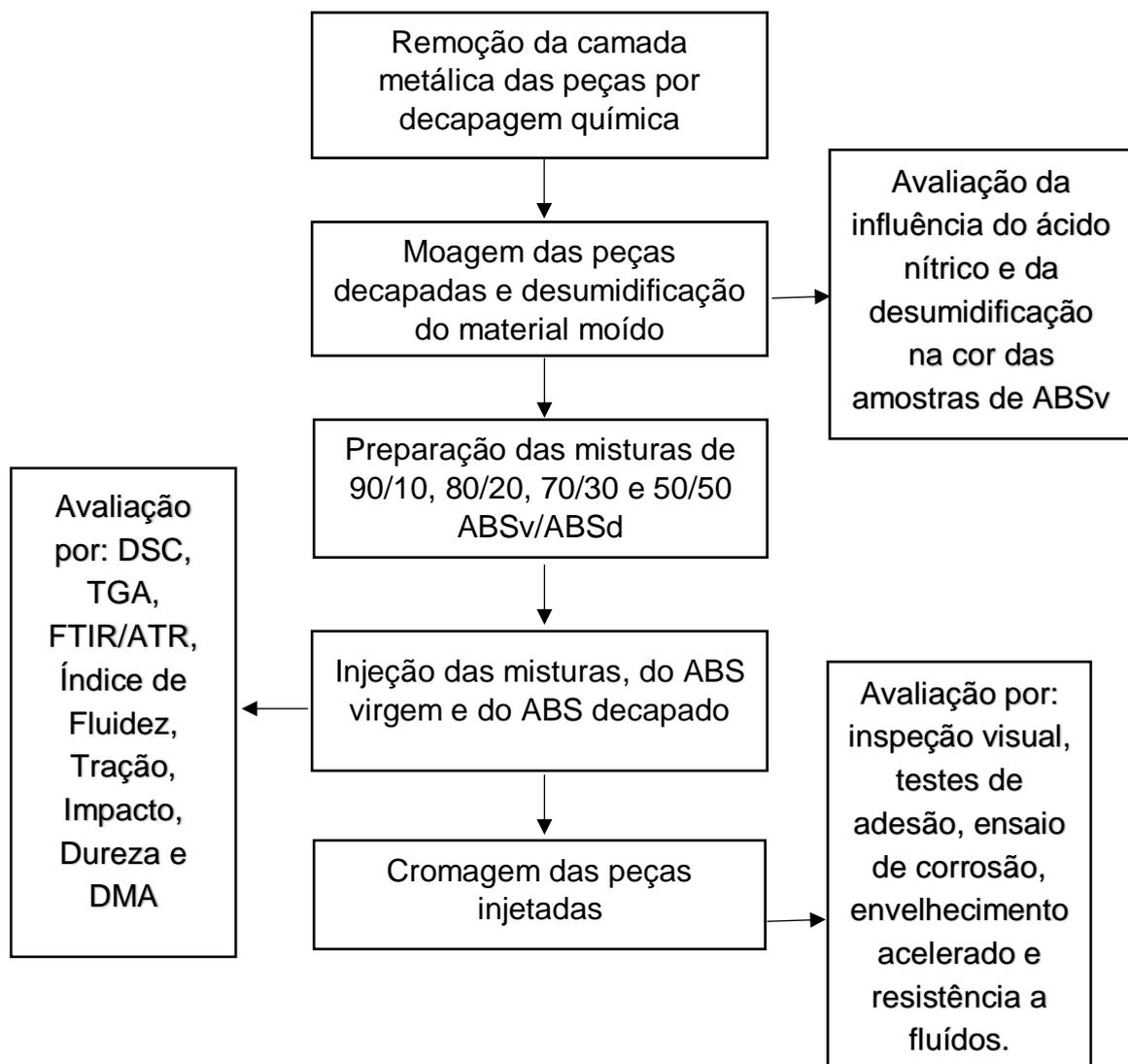
Após a injeção e cromagem, as peças foram submetidas à inspeção visual, segundo a norma ASTM B604-91 (2008), empregada pelo controle de qualidade da empresa, e as peças que apresentaram os defeitos como: riscos, aspereza, deposição incompleta da camada metálica, manchas, batidas, bolhas entre outros, foram utilizadas neste trabalho, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Tipo de defeitos: (a) camada incompleta, (b) manchas e (c) risco



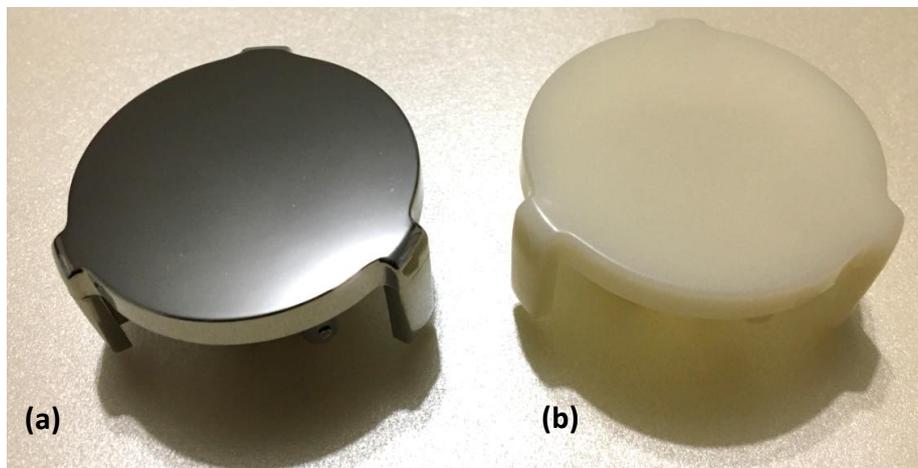
Após a seleção das peças com defeito, foram realizadas as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 6, as quais estão descritas posteriormente.

Figura 6 - Fluxograma representativo das etapas empregadas no presente estudo.



As peças em ABS refugadas foram decapadas quimicamente por imersão em ácidos clorídrico (33 % de pureza) por 10 min e ácido nítrico (53 % de pureza) por 20 min, lavadas com água destilada e secas ao ar livre. Os ácidos foram adquiridos da empresa Buschle & Lepper (Joinville/SC). A etapa de decapagem (reagentes, concentrações, temperatura e tempo de imersão) foi realizada baseando-se no estudo de Moll (2017). Na Figura 7 estão apresentadas as peças antes e após a decapagem química.

Figura 7 - Peça (a) antes e (b) após a da decapagem química.



As peças decapadas foram moídas em moinho de facas motorizado (Rone, modelo SFB 3310). O material moído foi desumidificado a 70 °C por 4 h em um desumidificador (Ineal, modelo AI-5/ 1L). A desumidificação foi empregada para garantir que o material apresentasse umidade adequada durante a etapa de injeção, para não ocasionar a formação de “bolhas” nas peças produzidas.

Após a desumidificação do ABS decapado moído, foi observado um amarelecimento da sua superfície. Em função disto, para avaliar a influência da imersão em ácido nítrico e do aquecimento (desumidificação) na mudança de coloração, grânulos de ABS virgem foram submetidos a dois ensaios diferentes: (1) ABS virgem desumidificado por 4 h a 80 °C e (2) ABS virgem imerso em ácido nítrico por 30 min e desumidificado em estufa por 4 h a 80 °C;

Após a aplicação destes ensaios, as amostras foram avaliadas por inspeção visual para avaliar as alterações na coloração e por FTIR/ATR, para análise dos grupos químicos presentes. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro

(Perkin Elmer, modelo Frontier FTIR) equipado com acessório ATR, com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). A faixa de análise foi de 600 a 4000 cm^{-1} , ângulo de incidência de 45° e resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

4.2 REPROCESSAMENTO POR INJEÇÃO

As amostras preparadas com ABS virgem (marca Terluran® GP-35), ABS decapado e misturas de ABS virgem/ABS decapado (ABSv/ABSd) foram injetadas, na empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli (Araquari/SC). A máquina utilizada foi uma injetora da marca Romi, modelo Prática 130, N° de Série 015-004224-447 e com pressão hidráulica máxima de 175 bar, cedida pela mesma empresa.

Os parâmetros de injeção empregados foram os mesmos para todas as amostras injetadas, sendo apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros do processo de injeção do ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado e o ABS decapado.

Parâmetros de injeção		
Pressão de injeção (bar)		63
Pressão de recalque (bar)		65
Tempo de injeção (s)		46
Tempo de resfriamento (s)		25
Temperaturas (°C)	Zona de alimentação	250
	Zona central	260
	Bico de injeção	235
	Massa fundida	230

Para o reprocessamento por injeção, a empresa Sigmacrom forneceu um molde, com duas cavidades. As peças injetadas neste molde são comercialmente denominadas de “friso” e usualmente aplicadas em automóveis como peças decorativas, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Foto ilustrativa da peça injetada.



4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ABS INJETADAS

As amostras de ABS injetadas com diferentes proporções de ABSv/ABSd, ABS decapado e ABS virgem foram caracterizadas por análises químicas, térmicas e mecânicas visando avaliar as alterações ocasionadas pela incorporação do material decapado. Os resultados foram comparados com os da amostra de ABS virgem.

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR/ATR)

Esta análise foi empregada para avaliação dos grupos químicos presentes nas amostras. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro (Perkin Elmer, modelo Frontier FTIR) equipado com acessório ATR, com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). A faixa de análise foi de 600 a 4000 cm^{-1} , ângulo de incidência de 45° e resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

4.3.2 Índice de fluidez

O índice de fluidez foi empregado para avaliar o fluxo máximo do material fundido, ou seja, a velocidade de escoamento, por meio de uma pequena matriz. A unidade usual do índice de fluidez é g/10 min, que apresenta a quantidade de massa extrudada em 10 min.

O ensaio de índice de fluidez foi realizado no SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Norte (Joinville/SC) segundo a norma ASTM D1238 (2000), sob temperatura de 220 °C, em triplicata, utilizando um viscosímetro marca *Instron*, modelo MF 10.000.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a perda de massa das amostras em função da temperatura. Os resultados foram obtidos usando um analisador térmico TGA Q50 (*TA Instruments*), faixa de aquecimento de 25 a 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera inerte de N₂ a 40 mL/min. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Esta técnica foi empregada para avaliação dos eventos térmicos das amostras. As curvas de DSC foram obtidas em um módulo calorimétrico exploratório diferencial (*TA Instruments*, modelo Q20), equipado com um sistema de resfriamento do tipo LNCA (nitrogênio líquido), equipamento pertencente ao Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min em atmosfera inerte de N₂ a 50 mL/min. O gradiente de temperatura utilizado foi de - 90 a 200 °C, com isoterma de 1 min seguido de resfriamento a - 90 °C com isoterma de 1 min e reaquecimento a 200 °C.

4.3.5 Ensaio mecânicos

Os corpos de prova para o ensaio de tração, resistência ao impacto e dureza foram produzidos em uma injetora monorosca da marca Otto 150 ton cedida pela empresa Tigre (Joinville/SC). Para injeção dos corpos de prova foram seguidos os seguintes parâmetros: temperatura de injeção de 190 °C, pressão de injeção de 15 bar, tempo de resfriamento de 25 s e tempo de ciclo de 47,8 s em um molde com 6 cavidades.

4.3.5.1 Resistência à tração

Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de resistência à tração em Máquina Universal de Ensaio Mecânicos (EMIC, modelo DL-10.000), segundo a norma ASTM D638 (2014), com célula de carga de 500 Kgf e velocidade de deslocamento de 25 mm/min. Os resultados foram obtidos a partir dos valores médios e estimativa de desvio-padrão de cinco corpos de prova para cada amostra. Os ensaios foram realizados no CAMEGI (Centro de Aplicações Mecânicas e Gestão Industrial) da Universidade da Região de Joinville – Univille.

4.3.5.2 Resistência ao impacto

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência ao impacto, seguindo a norma ASTM D256 (2010), método A *Izod* com entalhe em “V” de 3 mm de profundidade, com um pêndulo dotado de energia nominal de 2 J, utilizando o equipamento da marca Microtest.

Foram analisadas cinco amostras de cada mistura de ABSv/ABSd, ABS virgem e ABS decapado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da UNISOCIESC (Joinville/SC).

4.3.5.3 Dureza

A dureza é calculada a partir da profundidade da impressão produzida no material em estudo, sob a ação de uma determinada carga. O ensaio de dureza (*Shore D*) foi realizado segundo a norma ASTM D2240 (2015), utilizando um peso de 5 kg por 10 s em um durômetro da marca Wulstest, modelo SD 300, conforme mostrado na Figura 9. Para este ensaio foram analisadas 5 amostras de cada mistura de ABSv/ABSd, ABS virgem e ABS decapado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da UNISOCIESC (Joinville/SC).

Figura 9 - Durômetro de bancada utilizado para realização do ensaio de dureza.



4.3.6 Análise dinâmico-mecânico (DMA)

O DMA é uma técnica de caracterização que se baseia no comportamento viscoelástico dos polímeros detectando seus processos de relaxação (dissipação e absorção de energia). O equipamento utilizado foi o Q800 da *TA instruments* localizado no *CIMJECT* (Laboratório de Projeto e Fabricação de Componentes Plásticos Injetados) do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. O equipamento utiliza uma garra para ensaios em flexão em dois pontos denominado *single cantilever*. O gradiente de temperatura adotado variou entre -120 a 120 °C em uma escala de aquecimento de 3 °C/min, em frequência de 1 Hz e deformação máxima de 0,5 %.

4.4 CROMAGEM DAS PEÇAS INJETADAS

Após a injeção, as peças foram cromadas pelo processo convencional a partir das seguintes etapas: banho condicionador, neutralizador, reativador, ativador paládio, acelerado (pós-ativador) e níquel químico para o pré tratamento e em seguida, foram depositadas camadas metálicas de cobre ácido, níquel brilhante e

cromo decorativo. A cromagem foi realizada na linha de produção da empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli (Araquari/SC).

4.4.1 Avaliação da qualidade da deposição metálica nas peças cromadas

Após a cromagem, as peças foram avaliadas quanto à qualidade da camada metálica por inspeção visual, testes de adesão (corte em grade, ciclo térmico e choque térmico e corte com serra), resistência a fluidos, resistência à corrosão e ensaio de envelhecimento acelerado UV.

4.4.1.1 Inspeção visual

A qualidade da deposição da camada metálica foi avaliada por inspeção visual, na empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli (Araquari/SC), analisando a presença de defeitos como: deposição incompleta do metal, riscos, bolhas, manchas, entre outros, seguindo procedimentos da norma ASTM B604-91 (2008).

4.4.1.2 Testes de adesão

Os testes de adesão por corte em grade, choque térmico e corte com serra foram realizados na empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli (Araquari/SC). Para cada ensaio foram utilizadas cinco amostras de cada mistura de ABSv/ABSd, ABS virgem e ABS decapado.

Corte em grade

O teste de adesão da camada metálica depositada foi realizado com auxílio do equipamento para corte cruzado da marca Elcometer, seguindo procedimentos da norma ASTM D3359 (2015). As amostras foram apoiadas em uma superfície plana e firme e foram realizados os cortes sobre a superfície da peça, com pressão constante, garantindo penetração da lâmina nas mesmas. Os cortes foram repetidos num ângulo de 90° em relação aos anteriores. Uma fita adesiva filamentosa (força de adesão de

15 N) foi aderida sobre os cortes cruzados e, posteriormente, removida por repuxo para avaliação da adesão.

Choque térmico

O teste de choque térmico foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 10283 (2008). As 5 amostras de cada mistura foram imersas em água, em temperatura de (70 ± 2) °C por 15 min e imediatamente transferidas para outro recipiente com água a temperatura de (10 ± 2) °C por mais 15 min. Foram realizados três ciclos alternando entre quente e frio. Para avaliação da adesão, após os três ciclos, as peças não devem apresentar descascamento ou qualquer tipo de alteração na camada metálica depositada.

Corte com serra

O teste de corte com serra foi realizado manualmente a partir do verso da peça em direção ao revestimento, de acordo com a norma DBL 8465 (2002) (DAIMLERCHRYSLER, 2002). Para avaliação, por repuxo do revestimento a camada metálica não deve apresentar descascamentos.

Ciclo térmico

O ensaio de ciclo térmico foi realizado seguindo os parâmetros empregados por empresas automotivas. Primeiramente as peças foram colocadas em um freezer (*Thermo Scientific*) a -30 °C por 90 min. Posteriormente permaneceram por 15 min em temperatura ambiente. No segundo momento, as peças foram novamente colocadas no freezer por 60 min a 80 °C e em seguida ficaram por 15 min em temperatura ambiente. Este ciclo se repetiu por três vezes e as peças foram avaliadas quanto aos defeitos na camada metálica como bolhas, manchas d'água e descascamento. Após a avaliação das peças para a obtenção do resultado do ensaio de ciclo térmico, as mesmas peças foram submetidas ao teste de adesão por corte em grade, método já citado anteriormente, esse procedimento não é normalmente realizado, mas foi

testado a fim de garantir a qualidade da adesão da camada metálica em peças injetadas com ABS decapado. A empresa que realizou o ensaio solicitou sigilo.

4.4.1.3 Resistência a fluidos

Este ensaio determina o grau de sensibilidade da amostra quando entra em contato com diferentes fluidos. Para o ensaio, foi utilizado o método Renault D45 1837 (2008) (*Paint Coatings on Plastic Parts and Mass Staining of Colored Materials by Automotive Fluids*).

Os fluidos utilizados foram álcool etílico, fluido para limpeza de vidros (marca Veja) e fluido combustível (Gasolina comum). Foi utilizada uma amostra de cada material preparado, já cromadas. Em cada amostra, foi colocado um chumaço de algodão embebido com fluido para limpeza de vidros e outro com álcool etílico, por 30 min. Foi colocado também um chumaço de algodão embebido com fluido combustível por 3 min (conforme Figura 10). Após o período determinado houve a remoção do chumaço de algodão e evaporação natural (à temperatura ambiente por 2 h) do resíduo do líquido testado. Após o tempo de 2 h, a camada metálica foi avaliada quanto a coloração, descascamento ou manchas. Para aprovação do ensaio, as amostras não devem apresentar qualquer tipo de alteração na camada metálica. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Figura 10 - Peças cromadas em contato com algodão embebido com fluido combustível (gasolina).



4.4.1.4 Corrosão por exposição à névoa salina cuproacética

O ensaio de corrosão por exposição à névoa salina cuproacética (*Copper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray – CASS Test*) foi realizado seguindo os parâmetros da norma ASTM B368-09 (2003). Cinco amostras de cada mistura de ABSv/ABSd, ABS virgem e ABS decapado foram testadas. As amostras foram colocadas em uma câmara de vapores dispersantes (marca Equilan), com uma solução contendo cloreto de sódio, cobre e ácido acético glacial, por um período de 24 h, a 35 °C e pressão de 0,7 Kgf/cm².

4.4.1.5 Envelhecimento acelerado em ultravioleta (UV)

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado conforme a norma ASTM G154 (2016) nas peças cromadas, em equipamento de radiação UV da marca ATLAS UVTEST, por um período de 300 h de acordo com o ciclo 4 da norma, lâmpada fluorescente UVA, irradiação 0,71 W/m², comprimento de onda 310 nm com exposição de 4 h de radiação a 60 °C e 4 h de condensação a 50 °C. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada material preparado, esses corpos de prova foram avaliados por inspeção visual e por ensaio de resistência à tração, seguindo as normas ASTM B604-91 (2008) e ASTM D638 (2014), respectivamente. O ensaio foi realizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros – Sistema FIERGS (São Leopoldo/RS).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de índice de fluidez, resistências à tração e ao impacto e dureza foram submetidos à análise estatística pelo teste Q de Dixon baseado na equação 1 (RORABACHER, 1991):

$$r_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (1)$$

No teste Q de Dixon, os valores das amostras a serem analisados são organizados de forma crescente, dessa forma para calcular r_{10} , é utilizado os valores

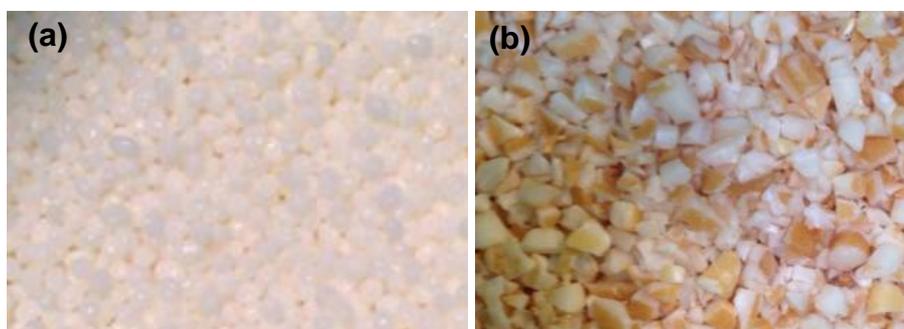
da primeira, segunda e última amostra, x_1 , x_2 e x_n . A equação (1) testa se x_1 é um valor atípico em relação às outras amostras, utilizando com precisão valores no nível de confiança de 95 % com intervalo de $3 \leq n \leq 7$ para tamanhos de amostra igual a cinco. Posteriormente, foram submetidos à análise de variância por meio do Teste de Tukey, com nível de significância de 5% (ANOVA), utilizando o programa Origin, versão 9.5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO VISUAL E DA ESTRUTURA QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ABS DECAPADO MOÍDO E DESUMIDIFICADO

Na Figura 11 estão apresentadas fotos dos grânulos de ABS virgem e do ABS decapado, triturado e desumidificado.

Figura 11 – Fotos dos grânulos de (a) ABSv e (b) ABSd, moído e desumidificado.



Verifica-se que, após a desumidificação, ocorreu o amarelamento dos grânulos de ABS decapado quando comparado com o ABS virgem, isto pode estar relacionado, à reação química entre os reagentes da solução decapante e os componentes do ABS e também, devido ao aquecimento na desumidificação. Conforme o *ABS Chemical Resistance Guide* (IPEX, 2009), o polímero ABS possui resistência química ao ácido clorídrico até 40 °C, porém, não possui resistência química ao ácido nítrico a partir de 20 °C. Na decapagem, o ácido nítrico é usado após o ácido clorídrico para remover as camadas metálicas mais próximas do polímero. Mesmo com controle do tempo de decapagem, parte dos componentes do ABS na superfície podem ser degradados e sofrer oxidação.

Para melhor entendimento da ação do ácido nítrico e do aquecimento na estrutura do ABS, na Figura 12 estão apresentados os espectros FTIR/ATR das amostras de ABS virgem desumidificado e de ABS virgem imerso em ácido nítrico e desumidificado. Na Tabela 4 estão os principais picos observados nos espectros da Figura 12, as regiões nos quais aparecem e a quais grupos químicos correspondem, sendo essas informações obtidas em literatura (SILVERSTEIN et al., 2007).

Figura 12 - Espectros FTIR/ATR das amostras de ABS virgem desumidificado e do ABS virgem desumidificado e imerso em ácido nítrico.

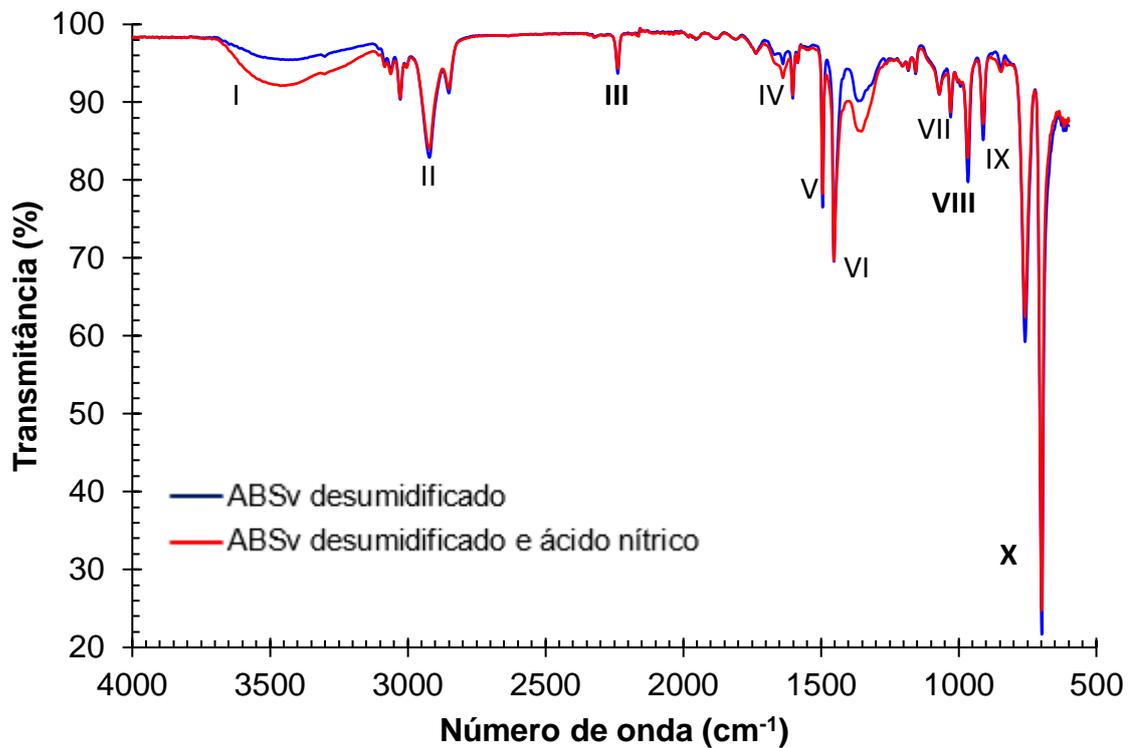


Tabela 4 – Principais picos observados nos espectros FTIR/ATR do ABS virgem desumidificado e do ABS virgem desumidificado e imerso em ácido nítrico, as regiões nos quais aparecem e grupos químicos correspondentes, segundo dados de literatura.

Ordem	Região (cm ⁻¹)	Atribuição	Grupo químico
I	3600-3000	hidroxilas	O-H
II	3000-2840	alcanos	-CH ₃
III	2240-2230	acrilonitrila	-C≡N-
IV	1700-1500	carbonila	C=O
V	1500-1400	aromáticos	C=C
VI	1385-1365	alcanos	-CH(CH ₃) ₂
VII	1250-1020	aminas	C-N
VIII	967-905	butadieno	-CH=CH-
IX	850	aromáticos	C-H
X	810-690	estireno	-CH-(C₆H₅)

Fonte: adaptado de Silverstein et al. (2007).

Observa-se nos espectros da Figura 12, que as amostras de grânulos de ABS virgem submetidas aos dois processos (desumidificação e imersão em ácido nítrico

mais desumidificação) apresentaram os mesmos picos e bandas referentes aos grupos químicos característicos dos componentes do material, descritos na Tabela 4. Porém, as intensidades dos picos e bandas foram menores para as amostras de ABS virgem imersas em ácido nítrico e desumidificada, principalmente, os relacionados ao butadieno e estireno (VIII e X). Verifica-se, também, maior intensidade dos grupos carbonilas (IV) e alcanos (VI) para essas amostras, comprovando que o ácido nítrico ocasiona a cisão de cadeias e oxidação dos componentes do ABS na superfície.

Mesmo com desumidificação após a imersão em ácido nítrico, observa-se um aumento na intensidade da banda relacionada a grupos hidroxilas (I), correspondentes às ligações de hidrogênio intramoleculares. Conforme descrito por Moll (2017), em seu estudo sobre decapagem com ácido clorídrico e nítrico de ABS cromado, estas bandas se intensificam em decorrência da umidade absorvida pelas amostras, devido à porosidade ocasionada pelos ácidos na superfície do material na decapagem.

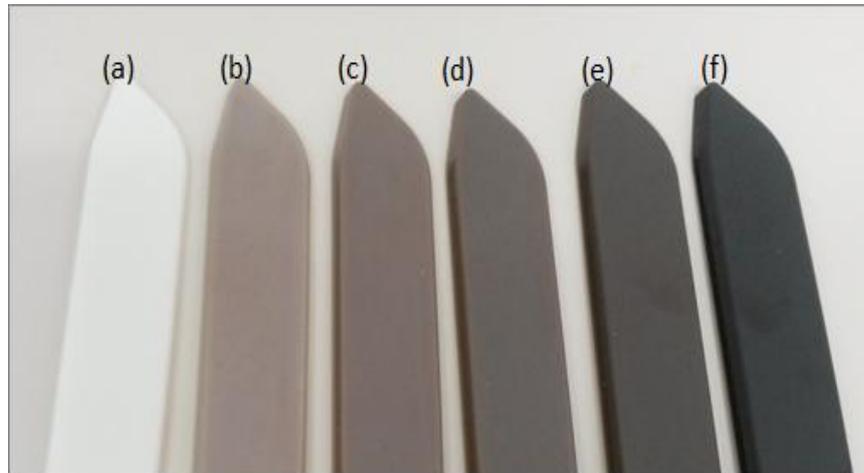
Em estudo de Kurek (2008), nos espectros de FTIR/ATR de amostras de ABS condicionadas com soluções contendo ácido nítrico a 50, 60 e 70 °C, houve alterações nos picos referentes aos componentes do ABS, sendo mais significativas no pico referente ao butadieno para a amostra submetida à temperatura mais elevada (70 °C), que apresentou diminuição.

Colom et al. (1997) avaliaram a otimização da etapa de condicionamento químico em peças de ABS, empregando o ácido nítrico em diferentes concentrações, temperaturas e tempos de imersão e verificaram que para concentrações de aproximadamente 60 % em massa de ácido nítrico ocorre um ataque muito intenso à superfície, sendo observadas com o aparecimento de uma coloração amarelada.

5.2 AVALIAÇÃO VISUAL E ESTRUTURA QUÍMICA DAS AMOSTRAS INJETADAS

Na Figura 13 estão apresentadas fotos das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

Figura 13 - Fotos das amostras injetadas com (a) ABSv, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 ABSv/ABSd e (f) ABSd.



Após o processo de injeção, todas as peças foram avaliadas por inspeção visual e não apresentaram defeitos visuais como manchas, rebarbas, riscos, chuviscos, entre outros. Porém, verifica-se pela Figura 13, que as amostras apresentaram escurecimento gradual, conforme o aumento de ABS decapado. Este fato ocorreu em função das amostras de ABS decapado, moído e desumidificado já apresentarem amarelamento antes da injeção, conforme mostrado anteriormente na Figura 11.

Segundo Albuquerque (1990) e Brydson (2000), o ABS quando exposto por muito tempo em soluções ácidas pode sofrer mudanças de coloração e de brilho, com conseqüente diminuição na resistência ao impacto e na ductilidade, propriedades estas, ocasionadas pelos componentes butadieno e estireno.

Um dos problemas encontrados na reciclagem do ABS é a sua susceptibilidade a alterações estruturais devido à degradação térmica, resultando em mudanças nas propriedades óticas, principalmente, no escurecimento das amostras (KLEIN, 2009). Geralmente, o monômero butadieno é o mais afetado pelo processo degradativo, por possuir ligações duplas de menor energia, causando alterações micro e macroscópicas. Alguns autores, explicam que a degradação é um fenômeno que ocorre preferencialmente na superfície do ABS (SANCHEZ et al., 2003; KLEIN, 2009; SANTOS et al., 2010).

Na Figura 14 estão mostrados os espectros FTIR/ATR das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd. Na Tabela 5 estão os principais picos observados nos espectros da Figura 14, as regiões nos quais

aparecem e a quais grupos químicos correspondem, sendo essas informações obtidas em literatura (SILVERSTEIN et al., 2007).

Figura 14 - Espectros FTIR/ATR das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

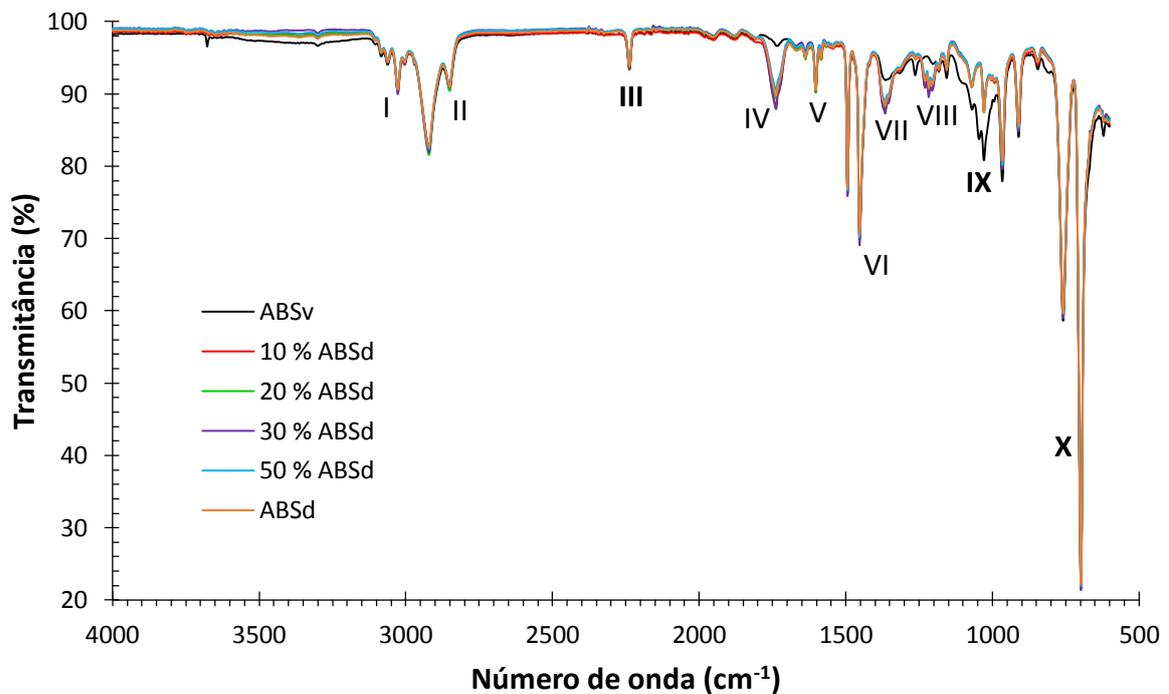


Tabela 5 – Principais picos observados nos espectros FTIR/ATR do ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd, as regiões nos quais aparecem e grupos químicos correspondentes, segundo dados de literatura.

Ordem	Região (cm ⁻¹)	Atribuição	Grupo químico
I	3100-3000	aromáticos	C-H
II	3000-2840	alcanos	-CH ₃
III	2240-2230	acrilonitrila	-C≡N-
IV	1700-1500	carbonila	C=O
V	1650-1580	amina primária	N-H
VI	1500-1400	aromáticos	C=C
VII	1385-1365	alcanos	-CH(CH ₃) ₂
VIII	1250-1020	aminas	C-N
IX	967-905	butadieno	-CH=CH-
X	810-690	estireno	-CH-(C₆H₅)

Fonte: adaptado de Silverstein et al. (2007).

Nos espectros da Figura 14, observa-se que todas as amostras com ABS decapado apresentaram os picos característicos dos componentes do ABS virgem, acrilonitrila em 2238 cm^{-1} (III), butadieno em 967 e 911 cm^{-1} (IX) e estireno em 698 cm^{-1} (X), conforme regiões descritas na Tabela 5. Verifica-se a diminuição na intensidade dos picos relacionados ao butadieno (IX) e do estireno (X), neste em menor intensidade. O aparecimento de picos em 1738 cm^{-1} característicos de grupos carbonilas (IV), em 1366 cm^{-1} de alcanos (VII) e em 1217 cm^{-1} de aminas (VIII), também podem ser observados. Estas alterações estão relacionadas à cisão de ligações e oxidação dos grupos químicos presentes na superfície do ABS, devido à decapagem ácida, conforme descrito anteriormente, e ao reprocessamento por injeção das amostras com ABS decapado.

A degradação do ABS pode ser considerada essencialmente a mesma que a dos seus constituintes, que começa na região do butadieno (IX) e em seguida, procede à porção de acrilonitrila-estireno (III, X) (SCAFFARO et al., 2012; SUZUKI e WILKIE, 1995).

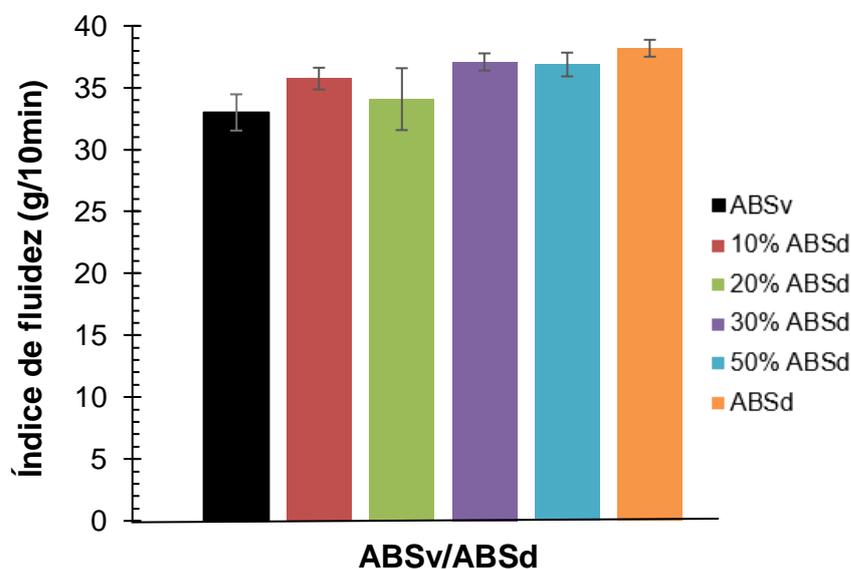
Segundo Tiganis et al. (2002), a degradação do ABS inicia na fase butadieno, nas bandas entre 966 e 911 cm^{-1} , relacionadas às ligações C=C, insaturação do grupo vinil do polibutadieno e 1,2 butadieno, respectivamente, ocasionando alterações químicas na microestrutura do polibutadieno. A etapa de iniciação envolve a criação de radicais livres e a formação de espécies oxidadas, como hidroperóxidos. A segunda etapa consiste na decomposição dos hidroperóxidos e na formação de diferentes produtos contendo grupos oxidados (carbonilas, álcoois, cetonas, aldeídos) ou outras reações que levam à formação de estruturas reticuladas estáveis, causando diminuição da mobilidade da cadeia polimérica (SCAFFARO et al., 2012; KLEIN, 2009; PAUL e BUCKNALL, 2000). No caso de uma degradação mais severa, as regiões de enxertia (graftização) do butadieno contendo carbonos terciários podem ser oxidadas, levando a danos extensos na cadeia polimérica por cisão e quebra dos enxertos de butadieno-SAN. O macroradical assim formado na fase SAN é o precursor, após isomerização, da oxidação da parte estirênica (SCAFFARO et al., 2012).

Dos espectros FTIR/ATR, observa-se que a primeira etapa da degradação do ABS é a predominante, devido à decapagem ácida ocasionar alterações na superfície do material e o ABS decapado ter sido reciclado por injeção apenas uma vez neste estudo.

5.3 AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DAS PEÇAS INJETADAS

Na Figura 15 e no Anexo I estão apresentados os resultados de índice de fluidez das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.

Figura 15 - Índice de fluidez das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.



Na análise estatística, para um nível de confiança de 95 %, pelo teste Q Dixon não é possível eliminar nenhuma amostra e pelo teste de Tukey, todas as amostras apresentaram valores de índice de fluidez significativamente iguais, exceto quando comparada a amostra de ABS virgem com a de ABS decapado. Houve pouca influência no índice de fluidez com a incorporação de ABS decapado até 50 %. A amostra de ABS virgem apresentou índice de fluidez de $33 \pm 1,47$ g/10 min e a de ABS decapado, de $38,17 \pm 0,68$ g/10 min. Esse aumento, de 15,7 %, no índice de fluidez da amostra injetada somente com ABS decapado, pode estar relacionado à cisão das ligações químicas, principalmente, do componente butadieno, devido à imersão em ácido nítrico na decapagem e à reciclagem por injeção, conforme observado nas análises de FTIR/ATR e na análise visual.

Segundo Chaves (2014), o aumento na fluidez pode ser atribuído a diversos fatores, como o material em si e o seu processamento, devido ao seu histórico térmico,

relacionado ao processo de injeção e à reciclagem. Outro ponto que pode influenciar é o processo de moagem do material, pois ao ser exposto a esforços mecânicos pode ocorrer a degradação do mesmo, devido à cisão de cadeias do polímero.

5.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS PEÇAS INJETADAS

5.4.1 Análise termogravimétrica (TG)

Na Figura 16 estão apresentadas as curvas obtidas por TGA, as curvas TG e a primeira derivada (DTG) das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado e na Tabela 6 os dados adquiridos destas curvas.

Figura 16 - Curvas de TGA e DTG das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.

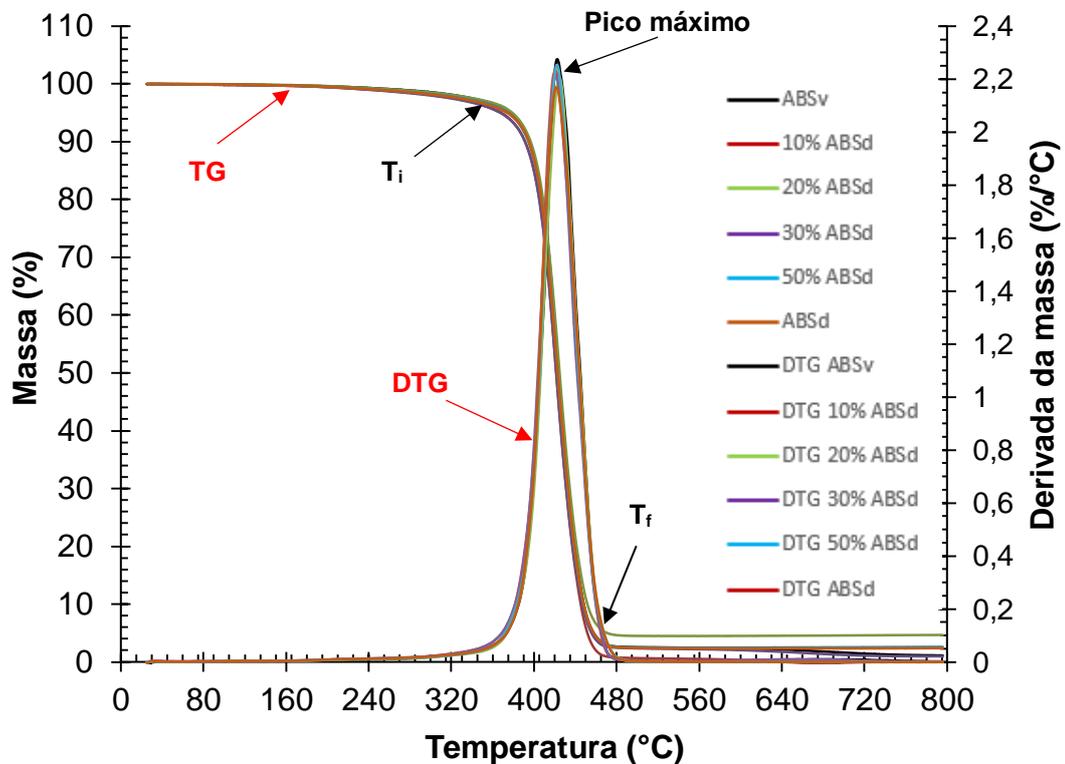


Tabela 6 – Temperaturas inicial, final e máxima de degradação térmica e percentual de resíduo obtidos das curvas de TGA e DTG das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.

Amostras	Temperatura inicial - T_i (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura do pico máximo (°C)	Temperatura final - T_f (°C)	Resíduo (%)
ABSv	366	95,8	423	474	4,21
10 % ABSd	363	95,5	418	475	4,52
20 % ABSd	365	96,4	425	474	3,57
30 % ABSd	365	95,8	421	473	4,21
50 % ABSd	363	96,4	424	475	3,57
ABSd	365	96,1	423	475	3,89

Das curvas de TGA e DTG (Figura 16), observa-se que as amostras contendo ABS decapado apresentaram similaridade no comportamento térmico quando comparadas com o ABS virgem. Todas as amostras exibiram apenas um estágio de degradação térmica. O ABS virgem apresentou início de degradação em 366 °C e término em 474 °C, com percentual de perda de massa e de resíduos, de aproximadamente 95,8 % e 4,21 %, respectivamente. As temperaturas e os demais parâmetros tiveram pouca influência com o aumento de ABS decapado.

Salcher et al. (2013) observaram por análises de TGA, que o início da degradação térmica do ABS foi em 343 °C, com término em aproximadamente 400 °C.

Diferenças nas temperaturas de degradação térmica, mesmo que de forma moderada, podem estar relacionadas à origem da resina e à cisão das principais cadeias do ABS em decorrência da degradação durante a reciclagem, conforme observado nos espectros de FTIR/ATR e resultados de índice de fluidez, descritos anteriormente. Segundo estudos de Yang et al. (2004), essas diferenças também ocorrem, devido ao material apresentar proporções entre butadieno, estireno e acrilonitrila diferentes, acelerando a degradação.

5.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 17, estão apresentadas as curvas de DSC das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado e na Tabela 7, as suas respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g).

Figura 17 - Curvas de DSC das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

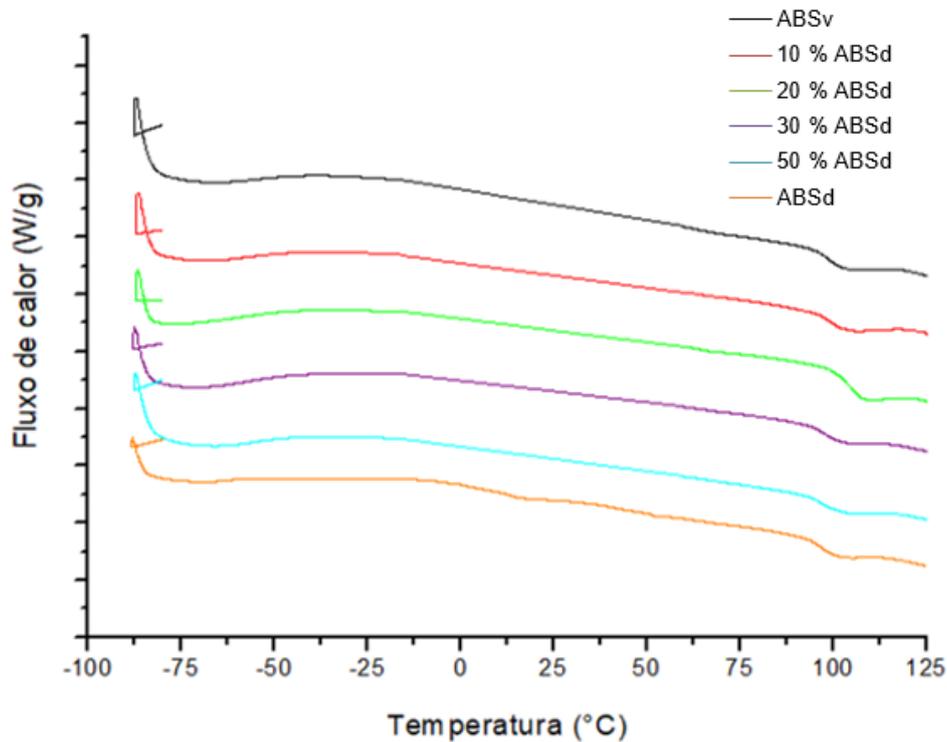


Tabela 7 - Temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.

Amostras	T_g PB (°C)	T_g SAN (°C)
ABSv	-79,42	99,95
10 % ABSd	-77,99	100,92
20 % ABSd	-82,19	100,90
30 % ABSd	-79,03	101,09
50 % ABSd	-76,18	98,14
ABSd	-80,29	99,54

Verifica-se pela Figura 17 e Tabela 7, que o ABS virgem apresentou T_g da fase PB e SAN de -79,42 °C e 99,95 °C, respectivamente. Com o aumento da incorporação de ABS decapado, não houve variação significativa na T_g da fase SAN. Enquanto, que a T_g da fase PB oscilou, apresentando leve aumento, cerca de 4 %, para a amostra com 50 % de ABS, e diminuição de cerca de 3,5 % para com 20 % de ABS decapado. Porém, considerando que essas misturas foram obtidas com material decapado e reinjetado, essas variações foram pequenas.

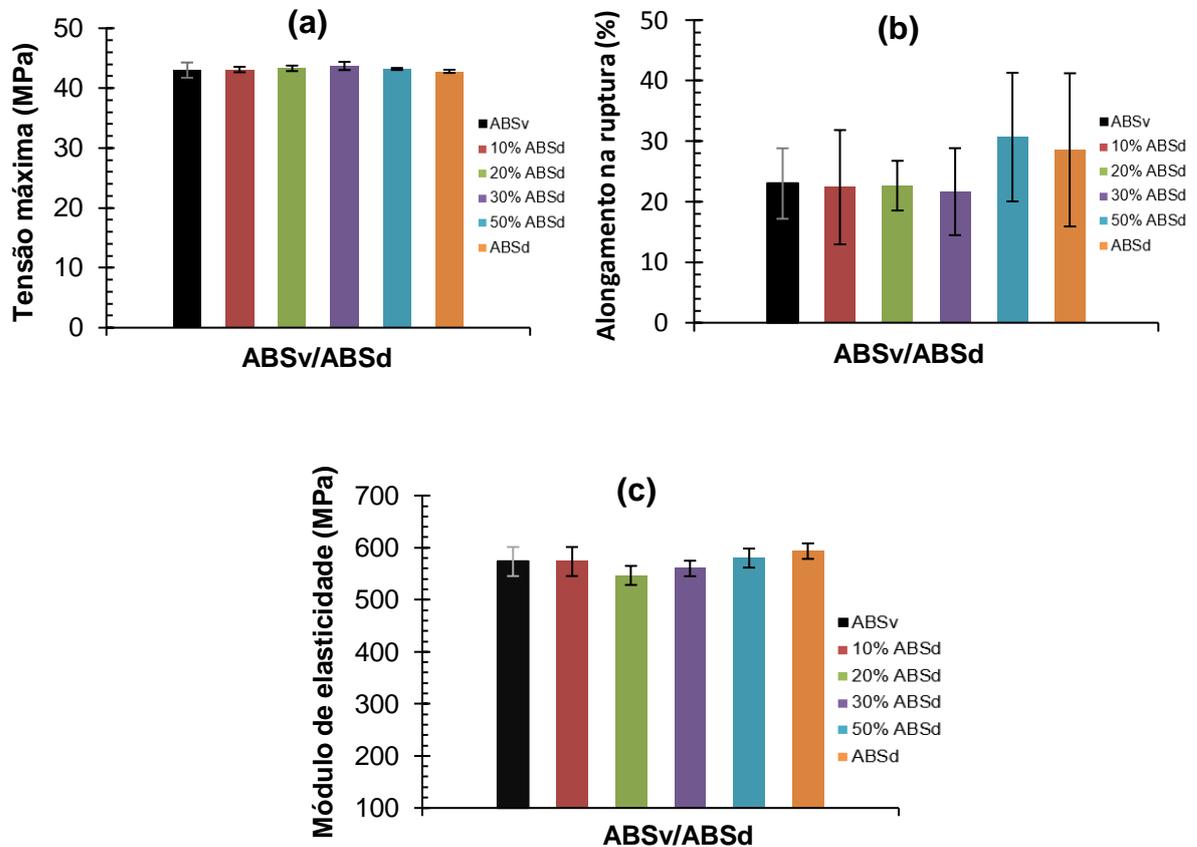
Os autores Salcher et al. (2013), desenvolveram monofilamentos de copolímero acrilonitrila butadieno estireno reciclado proveniente de lixo eletrônico para serem utilizados em máquinas com tecnologia de modelagem por fusão e deposição (FDM), este material foi extrudado em apenas um ciclo de reciclagem. Amostras de monofilamentos de ABS comercial utilizados no processo FDM foram utilizadas para fins comparativos em relação aos monofilamentos de ABS reciclado. O ABS reciclado e o ABS comercial foram caracterizadas por DSC e apresentaram T_g de 76,6 °C e 80 °C, respectivamente, referentes a fase SAN (acrilonitrila – estireno). A T_g diminuiu para o ABS reciclado cerca de 4 % e os autores descrevem que esta diminuição aumenta a mobilidade molecular da cadeia polimérica.

5.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PEÇAS INJETADAS

5.5 1 Resistência à tração

Na Figura 18 e no Anexo II estão apresentados os resultados dos ensaios de resistência à tração: tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado. O teste Q Dixon, realizado para as análises de (a) tensão máxima, (b) alongamento na ruptura e (c) módulo de elasticidade, mostra que não é possível eliminar nenhuma amostra para um nível de confiança de 80 % ou mais. Estatisticamente, por Tukey, nas três análises, observou-se que a média dos valores obtidos para as amostras não são significativamente diferentes entre si.

Figura 18 – Tensão máxima (a), alongamento na ruptura (b), módulo de elasticidade (c) das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.



A tensão máxima na ruptura, Figura 18 (a), representa o comportamento evolutivo da deformação elástica em função da incorporação de material decapado. O ABS virgem apresentou tensão máxima de $43,00 \pm 1,28$ MPa e com o aumento da incorporação de ABS decapado, verifica-se que as variações foram relativamente baixas nesta propriedade, menor que 1 %, sendo que a amostra injetada somente com ABS decapado o valor foi de $42,80 \pm 0,26$ MPa.

Scaffaro et al. (2012) avaliaram as propriedades mecânicas do ABS virgem e suas misturas com ABS reprocessado e verificaram que houve queda na tensão máxima no primeiro processamento, no entanto, não considerou essas variações significativas. Segundo os autores, nas amostras processadas apenas uma vez, a tensão máxima variou de 37 MPa (ABS virgem) para 33,8 MPa (ABS reprocessado), e para amostras processadas duas vezes a tensão máxima média variou de 34 MPa

(ABS virgem) para 32 MPa (ABS reprocessado), valores menores que os obtidos neste trabalho para as amostras de ABS decapado.

Observa-se na Figura 18 (b), que a amostra de ABS virgem apresentou alongamento na ruptura de $23,00 \pm 5,83$ %. Embora os valores de alongamento na ruptura das amostras sejam estatisticamente semelhantes, verifica-se uma tendência em aumentar essa propriedade para amostras injetadas com 50 % de ABS decapado e somente com ABS decapado. O aumento no alongamento na ruptura para amostras com maiores concentrações de ABS decapado corrobora com os resultados de DSC, pois a diminuição da T_g na fase SAN tem relação com a perda de rigidez do material, conseqüentemente, aumentando a mobilidade molecular, observado claramente para a amostra com 50 % de ABS decapado.

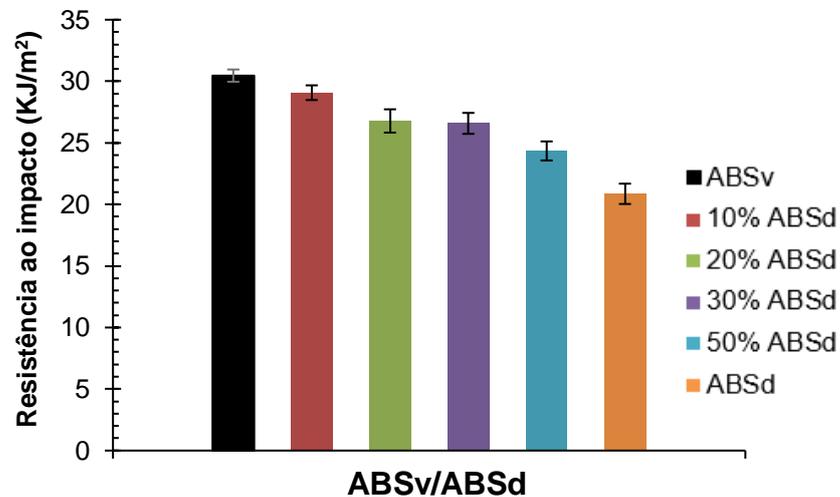
Na Figura 18 (c), observa-se que o ABS virgem apresentou módulo de elasticidade de $573,3 \pm 27,9$ MPa e que houve pouca influência da incorporação de material decapado nesta propriedade.

Moradi et al. (2014) também observaram em seus estudos pouco efeito do reprocessamento nesta propriedade, do primeiro ao quinto ciclo de reprocessamento por injeção do ABS, houve um aumento de apenas 2,5 % no módulo de elasticidade. A flutuação dos valores do módulo elástico é tão pequena quanto 0,5 % e pode ser considerada inalterada nos quatro primeiros processos. Segundo os autores, o aumento no módulo de elasticidade pode ocasionar aumento no índice de fluidez, conforme observado no presente estudo.

5.5.2 Resistência ao impacto

Na Figura 19 e no Anexo III estão apresentados os resultados de resistência ao impacto das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

Figura 19 - Resistência ao impacto das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.



Estatisticamente, para um nível de confiança de 95 %, pelo teste Q Dixon, nenhuma amostra foi eliminada e pelo teste de Tukey, observa-se que a média das amostras são significativamente diferentes entre si, exceto quando se compara a amostra de 10 % de ABS decapado com o ABS virgem e a de 30 % com a de 20 % de ABS decapado.

Observa-se na Figura 19, que a amostra de ABS virgem apresentou resistência ao impacto de $30,46 \pm 0,50$ (KJ/m²). Com o aumento da incorporação de ABS decapado, verifica-se uma tendência em diminuir a resistência ao impacto. A amostra injetada somente com ABS decapado apresentou resistência ao impacto cerca de 31,5 % menor que o ABS virgem. A amostra com 10 % de ABS decapado houve redução, porém menos significativa, cerca de 4,5 % menor que o ABS virgem.

O butadieno é o componente responsável por conferir resistência ao impacto às peças injetadas em ABS. Conforme verificado nos resultados das análises de FTIR/ATR, apresentados anteriormente, o butadieno foi o componente mais susceptível à degradação, devido à decapagem ácida e ao reprocessamento, sendo responsável pela diminuição da resistência ao impacto.

Klein (2009) avaliou a resistência ao impacto de amostras de ABS envelhecidas termicamente e expostas ao UV e também observou diminuição desta propriedade e na tenacidade do polímero. Após a exposição ao UV, o ABS processado uma vez a redução foi de aproximadamente 17 % e para o ABS processado quatro vezes a

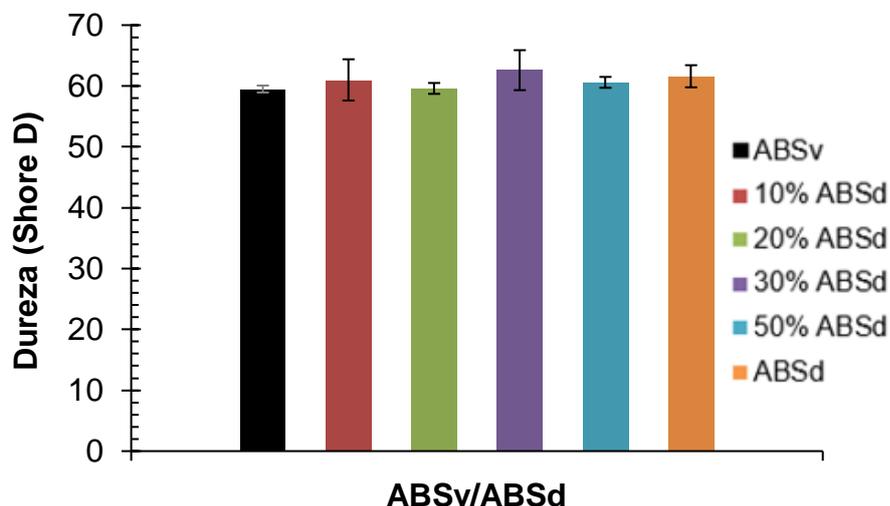
redução foi cerca de 27 %. Ainda, segundo o autor, a diminuição está diretamente ligada à degradação do componente butadieno e foi mais perceptível após a submissão das amostras ao ensaio de envelhecimento acelerado ao UV.

Felisberti et al. (1999) avaliaram a degradação do ABS após envelhecimento térmico (ASTM D794) e foto-oxidativo (ASTM G24). Nas três técnicas de avaliação citadas, houve a diminuição da resistência ao impacto, porém para o envelhecimento térmico foi mais drástico. Para o ABS após o envelhecimento foto-oxidativo (ASTM G24) no tempo de 1250 horas a diminuição da resistência ao impacto foi de aproximadamente 22 % e para o ABS após o envelhecimento térmico (ASTM D794) no tempo de 1250 horas a redução foi de aproximadamente 72 %.

5.5.3 Dureza

Na Figura 20 e no Anexo IV estão apresentados os resultados do ensaio de dureza das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

Figura 20 - Dureza das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd



Estatisticamente, em um nível de confiança de 95 %, pelo teste de Q Dixon apenas o ABS virgem teve uma amostra eliminada e pelo teste de Tukey, a média dos valores de dureza das amostras avaliadas não são significativamente diferentes entre si. Verifica-se pela Figura 20, que a amostra de ABS virgem apresentou dureza de

59 ± 1,22 Shore D e a amostra injetada somente com ABS decapado de 62 ± 1,82 Shore D.

De acordo com Arostegui et al. (2006), o teor de butadieno no ABS influencia diretamente na dureza do material. Porém, a degradação do butadieno nas amostras de ABS decapadas foi, principalmente, na superfície, não ocasionando alterações significativas nesta propriedade.

Estudos realizados por Peydro et al. (2013) mostram que quando o ABS reciclado é injetado a 220 °C, os valores de dureza permanecem praticamente constantes, revelando invariabilidade após cinco ciclos de reprocessamento. Para o primeiro ciclo, a dureza foi de 76 ± 0,35 Shore D, enquanto que para o quinto ciclo foi de 75,6 ± 0,89 Shore D. A resina ABS utilizada neste estudo apresenta composição dos monômeros diferente da resina utilizada pelos autores citados, causando diferença nos resultados de dureza já para o ABS virgem.

5.6 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

O DMA é uma técnica de caracterização que se baseia no comportamento viscoelástico dos polímeros detectando seus processos de relaxação (dissipação e absorção de energia). O ensaio fornece dados do módulo de armazenamento (E') relacionado à componente elástica, e do módulo de perda (E''), relacionado à componente plástica. O módulo de armazenamento indica a capacidade do material para armazenar energia de deformação e o módulo de perda descreve a dissipação de energia de um material quando é deformado e é uma medida de perda de energia (LI et al., 2017). Quanto mais rígido for o material maior é o E' e quanto mais flexível maior o E'' . A partir dessas variáveis é possível correlacionar com propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, dureza, avaliar miscibilidade de blendas, concentrações de componentes e tensões internas (CELSO, 2003).

A partir do estudo do comportamento dinâmico-mecânico do ABS também é possível avaliar a T_g das fases PB e SAN. De acordo com a literatura, a T_g pode ser atribuída às relaxações dos materiais e verificadas por meio das inflexões nas curvas de E' e dos picos nas curvas de E'' (MENDIETA-TABOADA et al., 2008). Neste trabalho, a T_g foi atribuída como sendo os picos nas curvas de E'' versus Temperatura.

Na Figura 21 estão apresentados os resultados do módulo de perda e do módulo de armazenamento das amostras de ABS virgem, ABS decapado com das misturas com ABS virgem e ABS decapado em função da concentração do material decapado na mistura e na Tabela 8 estão as propriedades obtidas a partir dos gráficos.

Figura 21 - Módulo de perda (E'') (a) e do módulo de armazenamento (E') (b) das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado.

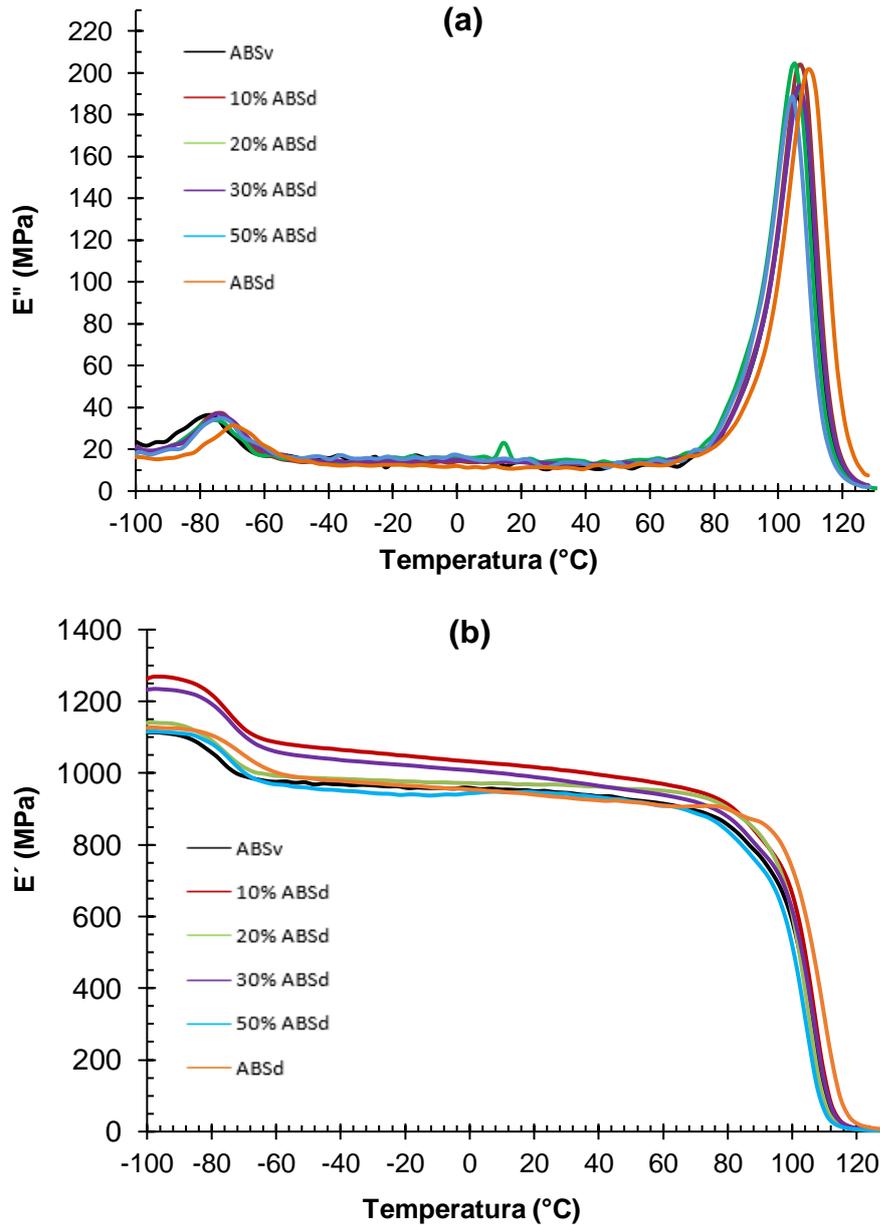


Tabela 8 – Propriedades obtidas do módulo de perda (E'') e do módulo de armazenamento (E') das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

Amostras	T_g PB (°C)	E'' PB (MPa)	T_g SAN (°C)	E'' SAN (MPa)	T_{onset} PB (°C)	E' PB (MPa)	T_{onset} SAN (°C)	E' SAN (MPa)
	(a)				(b)			
ABSv	-77	36	106	189	-86	1105	96	841
10 % ABSd	-74	37	107	204	-85	1232	96	895
20 % ABSd	-76	34	105	205	-85	1134	96	897
30 % ABSd	-75	37	107	194	-83	1226	97	853
50 % ABSd	-73	35	104	189	-82	1106	94	858
ABSd	-73	32	104	203	-84	1120	95	880

Na Figura 21 (a) observa-se duas relaxações estreitas e bem definidas relacionadas às T_g das fases do PB e SAN. As relaxações de menor intensidade são atribuídas à fase PB e de maior intensidade à fase SAN, conforme dados apresentados na Tabela 8. Normalmente, a fase PB e SAN apresentam T_g de - 80 °C e 99 °C, respectivamente (TRIANTOU et al., 2015). O ABS virgem apresentou duas inflexões na curva do módulo de perda (Figura 21a), nas temperaturas entre - 77 °C (T_g fase PB) e 106 °C (T_g fase SAN). Os valores diferem um pouco dos da literatura em função do percentual dos componentes do ABS serem diferentes.

Verifica-se, na Tabela 8, que com o aumento do percentual de ABS decapado, ocorreu um leve aumento, de até 5,2 % para o ABS decapado, nos valores de T_g da fase PB, enquanto que a T_g da fase SAN ocorreu uma leve diminuição de 1,9 %. Por ser um material totalmente reciclado as alterações não foram relevantes.

Embora tenha ocorrido oscilação dos valores apresentados na Tabela 8, houve uma tendência a diminuir o módulo de perda (para até 11 %) e a aumentar o módulo de armazenamento (para até 12 %) para a fase PB com o aumento do percentual de ABS decapado, enquanto que para a fase SAN, houve um aumento, menos intenso, dessas duas propriedades. As T_{onset} das duas fases apresentaram pouca variação em função da incorporação de material decapado.

Conforme analisado anteriormente por FTIR/ATR, na degradação da fase butadieno devido à decapagem e reproprocessamento, ocorre formação de radicais livres

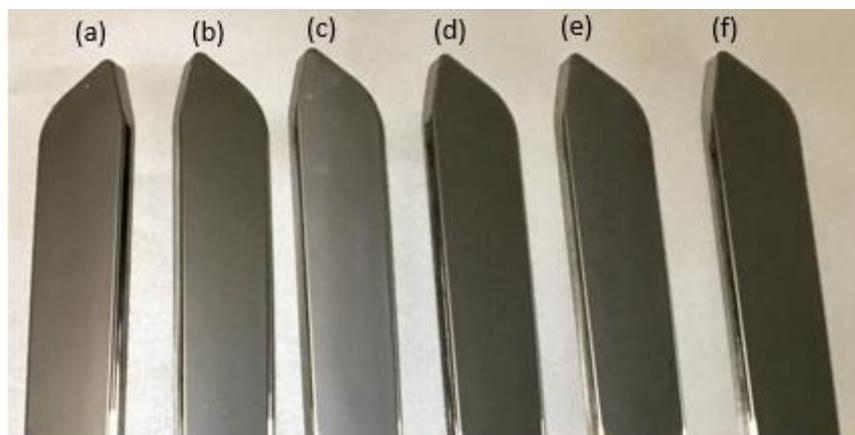
e de grupos oxidados e reações que podem levar à formação de estruturas reticuladas estáveis. Com isso, ocorre o aumento da T_g desta fase, diminuição da mobilidade da cadeia polimérica e aumento da rigidez do material, comprovado pelo aumento de E' e diminuição de E'' (KLEIN, 2009; BAI, et al., 2007).

5.7 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA DEPOSIÇÃO METÁLICA NAS PEÇAS INJETADAS

5.7.1 Inspeção visual

Após a cromagem, as peças foram analisadas por inspeção visual verificando a presença de defeitos, como camada incompleta, manchas, porosidade, riscos, entre outros. Na Figura 22 estão apresentadas as fotos das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado, injetadas e cromadas.

Figura 22 - Foto das amostras injetadas e cromadas com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado.



Observa-se na Figura 22, que todas as peças injetadas e cromadas não apresentaram nenhum defeito oriundo dos processos empregados. As amostras foram aprovadas com relação à qualidade da deposição da camada metálica pela análise de inspeção visual.

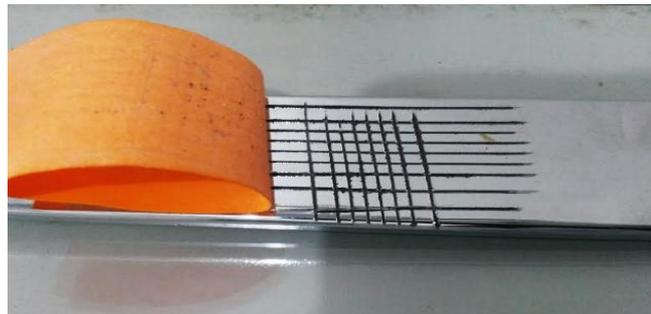
Avaliando o acabamento cromado, pode-se dizer que a alteração na coloração das peças injetadas, ou seja, o escurecimento das peças, observado na Figura 13, proveniente da adição de ABS decapado, não irá interferir no aspecto visual da peça acabada, pois a camada metálica aplicada reveste a superfície da peça.

5.7.2 Adesão

5.7.2.1 Corte em grade

Na Figura 23, está apresentada uma foto da amostra de ABS decapado, injetada e cromada, após o teste de adesão por corte em grade.

Figura 23 - Foto da amostra com ABS decapado cromada após o teste de adesão - corte em grade.



Observa-se na Figura 23, que a peça de ABS decapado, injetado e cromado não apresentou deslocamento da camada metálica no teste de adesão (corte em grade), sendo aprovada. Fotos das amostras de ABS virgem e as misturas ABSv/ABSd não foram mostradas, porém, apresentaram mesmo comportamento, sendo todas aprovadas neste ensaio.

5.7.2.2 Choque térmico

Na Figura 24 estão apresentadas as fotos das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado após a realização do ensaio de choque térmico.

Figura 24 - Foto das amostras com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o teste de choque térmico.

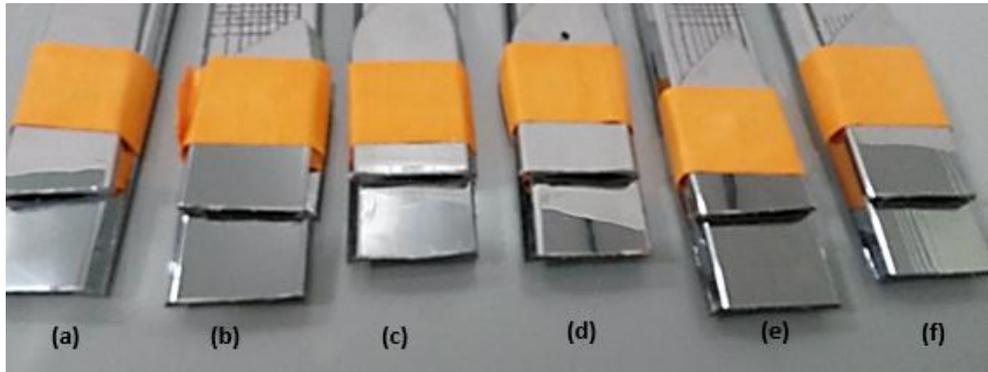


Observa-se na Figura 24, que todas as amostras foram aprovadas no ensaio de choque térmico, pois não apresentaram deslocamento, riscos, manchas, bolhas, entre outros defeitos visuais na camada metálica.

5.7.2.3 Corte com serra

Na Figura 25 podem ser visualizadas as amostras cromadas de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado submetidas ao teste de adesão por corte com serra.

Figura 25 - Foto das amostras com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o teste de adesão – corte com serra.

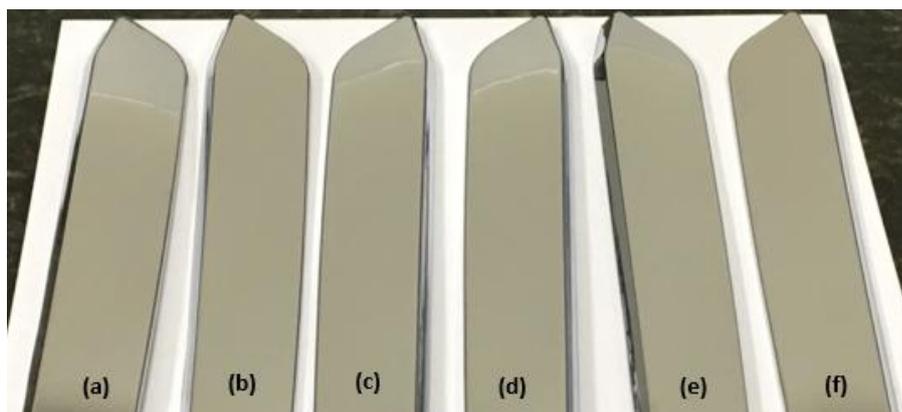


Nota-se da Figura 25, que as peças metalizadas não apresentaram deslocamento ou outras imperfeições na camada metálica, sendo aprovadas no teste de adesão por corte com serra.

5.7.2.4 Ciclo térmico

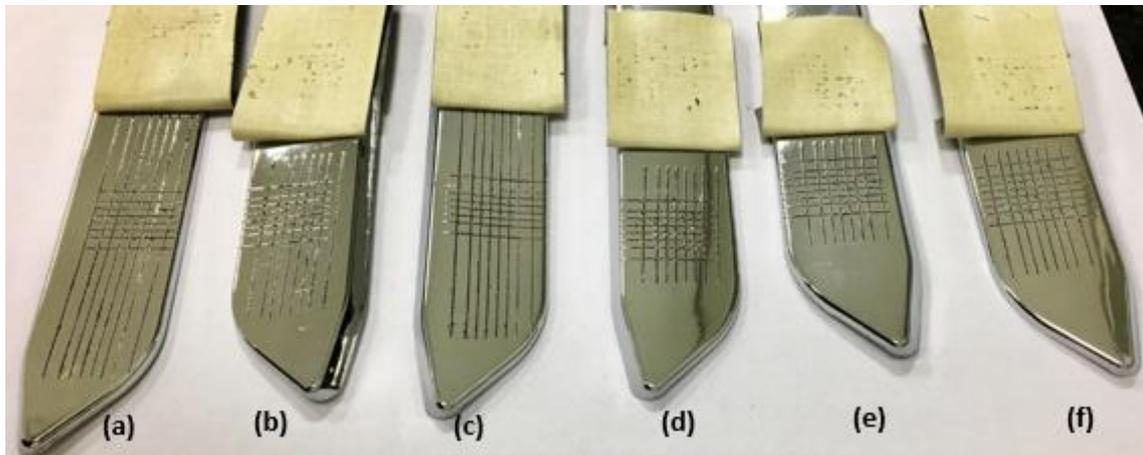
Na Figura 26 podem ser visualizadas as amostras cromadas submetidas ao ensaio de ciclo térmico.

Figura 26 - Foto das amostras cromadas com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o ensaio de ciclo térmico.



Após o ensaio de ciclo térmico, Figura 26, as amostras foram avaliadas por inspeção visual e não apresentaram manchas ou defeitos na camada metálica. Para melhor avaliação, as peças foram submetidas ao teste de adesão do tipo corte em grade, conforme mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Foto das amostras com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o ensaio de ciclo térmico e teste de adesão por corte em grade.



Verifica-se na Figura 27, que o percentual de material aderido na fita é baixo e isso ocorre para todas as amostras, comprovando assim que não houve deficiência na adesão entre a camada metálica e o polímero.

Os resultados de adesão dos diferentes métodos, descritos anteriormente, mostram que as peças produzidas com material decapado exibiram excelente adesão entre o metal e a superfície do ABS, mesmo apresentando alterações em algumas das suas características e propriedades físicas e químicas, conforme descrito anteriormente.

5.7.3 Resistência a fluidos

A resistência química da camada metálica a diferentes fluidos (álcool etílico, fluido para limpeza de vidros e gasolina) foi avaliada por inspeção visual para verificação de possíveis defeitos. Na Figura 28 podem ser visualizadas as amostras cromadas submetidas ao teste com o fluido álcool etílico, para exemplificação.

Figura 28 - Foto das amostras com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado após o teste com o fluido álcool etílico.



Observa-se na Figura 28, que as peças cromadas submetidas ao ensaio de resistência química ao álcool etílico, não apresentaram defeitos na camada metálica, como manchas, bolhas e corrosão. O resultado se mantém para os demais fluidos utilizados, indicando que não houve reações entre os fluidos e a camada metálica e que as peças apresentaram uma boa adesão da camada metálica.

5.7.4 Corrosão por exposição à névoa salina cuprocética

As amostras cromadas de ABS virgem e das misturas de ABS virgem com ABS decapado foram todas aprovadas no teste de corrosão por exposição à névoa salina cuprocética, enquanto que as amostras injetadas somente com ABS decapado foram reprovadas, cuja foto está apresentada na Figura 29.

Figura 29 – Foto da amostra injetada com ABS decapado após o ensaio de corrosão por exposição à névoa salina cuproacética.

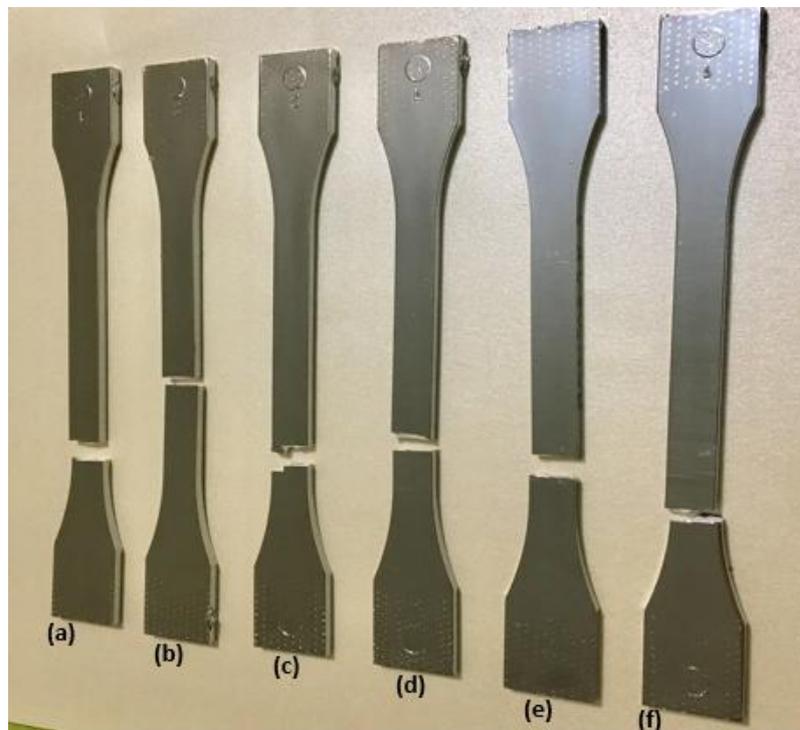


Observa-se pela Figura 29, pontos de oxidação na camada metálica depositada na superfície de uma das amostras após as 24 h de ensaio, os quais podem ser atribuídos a uma falha durante o processo de cromagem, principalmente, da camada de cromo depositada, pois o cromo é responsável pela resistência à oxidação, peças com espessura mais fina são mais suscetíveis à oxidação. A espessura da camada metálica depositada não foi medida neste trabalho. Peças cromadas utilizadas em ambientes internos que não exigem resistência à corrosão podem utilizar espessuras de camadas mais fina.

5.7.5 Envelhecimento acelerado ao ultravioleta (UV)

Na Figura 30 está apresentada a foto das amostras cromadas de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABS virgem e ABS decapado após o ensaio de envelhecimento acelerado e avaliação por meio do ensaio de tração.

Figura 30 - Foto das amostras cromadas com (a) ABS virgem; misturas de ABS virgem/ABS decapado (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 50/50 e (f) ABS decapado, após o ensaio de envelhecimento acelerado e avaliadas por meio do ensaio de tração.



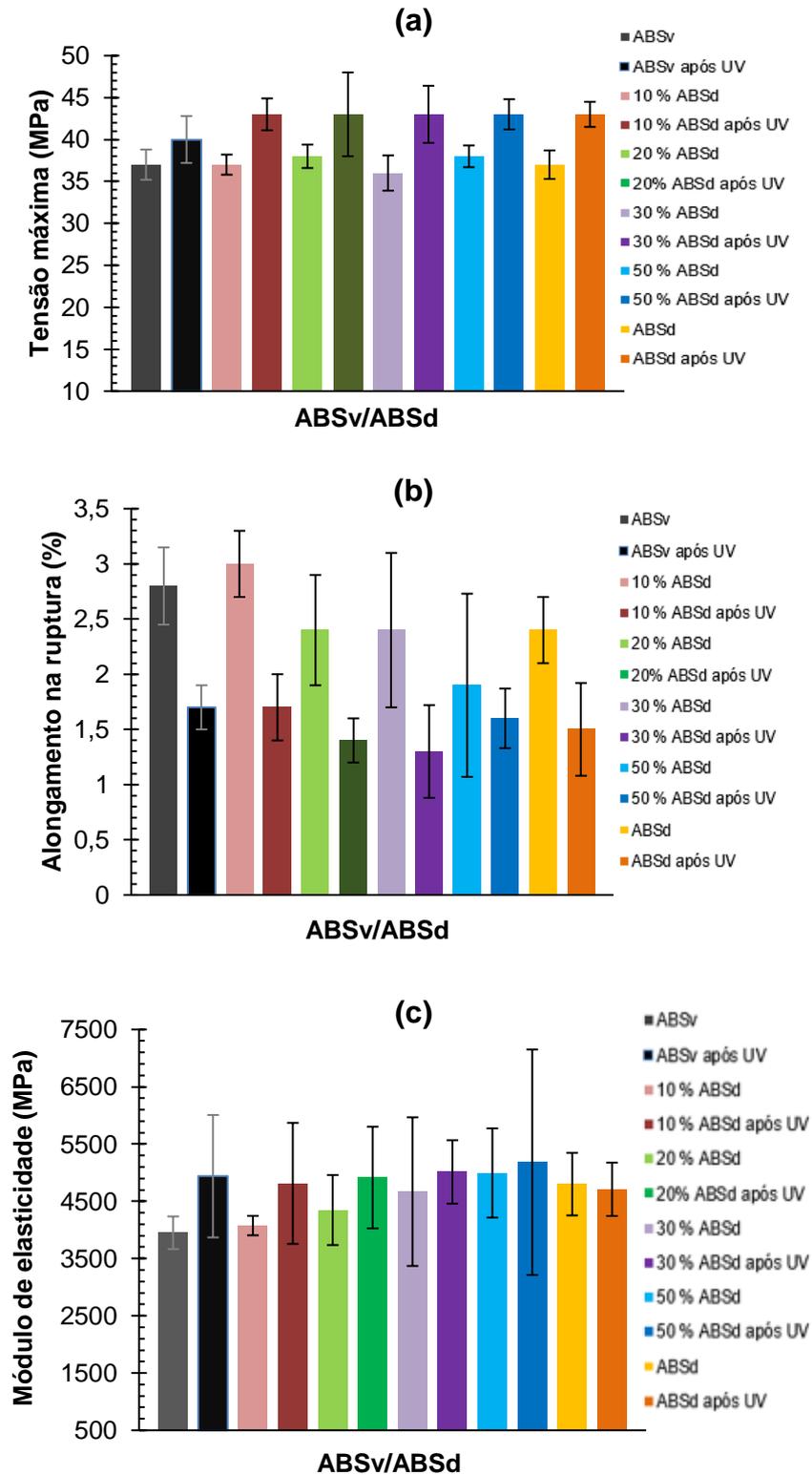
Para avaliar a estabilidade e a eficiência de um polímero é necessário submetê-lo a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil, como por exemplo, aos ensaios de envelhecimento acelerado (PAOLI, 2008).

Verifica-se na Figura 30, que as amostras cromadas não apresentaram defeitos na camada metálica após o ensaio de envelhecimento acelerado (UV), todas elas foram aprovadas neste ensaio. O perfil de ruptura, ao término do ensaio de resistência à tração, foi semelhante para todas as amostras.

Na Figura 31 e no Anexo V, estão apresentados os resultados de tensão máxima na ruptura (a), alongamento na ruptura (b) e módulo de elasticidade para as amostras cromadas antes e após o envelhecimento acelerado (UV).

Estatisticamente, pela análise de Tukey, quando as amostras cromadas são comparadas antes e após o envelhecimento acelerado (UV), os valores de tensão máxima e do alongamento na ruptura mostraram ser significativamente diferentes, para o nível de confiança de 95 %. As exceções foram para as amostras de ABS virgem e com 20 % de ABS decapado na tensão máxima e para a amostra com 50 % de ABS decapado no alongamento na ruptura. Os valores de módulo de elasticidade foram estatisticamente semelhantes para todas as amostras.

Figura 31 - Tensão máxima (a), alongamento na ruptura (b) e módulo de elasticidade (c) das amostras cromadas de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd antes e após o envelhecimento acelerado (UV).



Observa-se na Figura 31 (a), que após o envelhecimento acelerado (UV), a tensão máxima na ruptura variou pouco para a amostra de ABS virgem e aumentou, de 13 a 19 % para as amostras injetadas com ABS decapado. A crescente deformação elástica pode indicar uma evolução ou mudança nas fases do terpolímero, de forma geral, a fase elastomérica pode ser a mais afetada, conferindo ao polímero um comportamento mais frágil, devido à diminuição da mobilidade da cadeia polimérica e aumento da rigidez do material, considerando que as amostras foram testadas após serem cromadas.

Na Figura 31 (b), observa-se que o envelhecimento acelerado em UV ocasionou diminuição nos valores de alongamento na ruptura, sendo esta, mais intensa para as amostras cromadas com 20 % e 30 % de ABS decapado. Para o material com 50 % de ABS decapado e somente com ABS decapado, os resultados foram próximos ao do ABS virgem, sendo pouco relevante nesta propriedade.

Segundo Sanchez et al. (2003), as amostras de ABS envelhecidas pelo método ASTM G53 que mostraram perda superior a 50 % de alongamento na ruptura, depois de moídas e reprocessadas apresentaram 90 % de recuperação desta propriedade, e as envelhecidas pelo método ASTM G24 apresentaram 94 %. Os autores afirmam que a reciclagem do ABS exposto à intempérie é possível, mesmo para amostras que já perderam suas propriedades de alongamento na ruptura, pois o material degradado na superfície é diluído em seu interior.

Embora os valores do módulo de elasticidade, Figura 31 (c), foram estatisticamente semelhantes, houve uma tendência a aumentar após o envelhecimento acelerado em UV, exceto para a amostra com ABS decapado. O aumento do módulo de elasticidade indica degradação e aumento da rigidez do material, devido ao envelhecimento acelerado ocasionado no mesmo por exposição ao UV.

A reciclagem de peças em ABS cromadas refugadas é possível, porém indica-se verificar previamente quais as propriedades desejadas para aplicação final. As peças apresentaram um escurecimento gradativo, conforme o aumento de ABS decapado, que foi recoberto com camada metálica depositada. Após a nova cromagem, as peças não apresentaram defeitos visuais e de adesão, a redução nas propriedades químicas, mecânicas e térmicas não foram significativas de forma a descartar qualquer proporção de material reciclado.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a reciclagem de peças em ABS cromadas refugadas em diferentes concentrações de ABSv/ABSd por análises químicas, mecânicas e térmicas.

Verificou-se que após o reprocessamento por injeção, as peças apresentaram um escurecimento gradativo com o aumento de ABS decapado, porém por inspeção visual todas as peças foram aprovadas. A causa do escurecimento foi a reação química entre o terpolímero e o ácido nítrico na etapa de decapagem, seguidos de aquecimento na etapa de desumidificação.

Os espectros FTIR/ATR apresentaram os picos dos componentes do ABS em todas as amostras, porém a intensidade do pico referente ao componente butadieno diminuiu para as amostras com ABS decapado, observou-se também o aparecimento de um pico referente ao grupo carbonila, que surge quando ocorre a degradação da fase PB.

As amostras com concentração de até 50 % de ABS decapado não apresentaram variação significativa no índice de fluidez quando comparadas ao ABS virgem. A amostra injetada somente com ABS decapado apresentou 15,7 % de aumento no índice de fluidez, devido à degradação ocasionada pela cisão das ligações químicas e oxidação do material.

O aumento da concentração de material decapado não ocasionou alterações significativas na estabilidade térmica das amostras injetadas. Houve pouca variação na T_g da fase SAN e PB, conforme aumento de ABS decapado.

Nos ensaios de resistência à tração, a resistência máxima e o módulo de elasticidade das amostras com ABS decapado foram semelhantes ao do ABS virgem. Enquanto, que para o alongamento na ruptura, houve uma tendência a aumentar para as amostras com 50 % de ABS decapado, em até 7,67 %. O aumento da concentração de ABS decapado ocasionou diminuição gradativa na resistência ao impacto, de até 31,5 % para a amostra injetada somente com ABS decapado, porém, não ocasionou variação significativa na dureza.

De DMA, verifica-se as duas relaxações referentes às T_g 's das fases PB e SAN para todas as amostras e que com o aumento do percentual de ABS decapado, não

houve alterações significativas nessa propriedade. Houve uma tendência a diminuir o módulo de perda e a aumentar o módulo de armazenamento para a fase PB com o aumento do percentual de ABS decapado, enquanto que para a fase SAN, houve um aumento, menos intenso, dessas duas propriedades. As T_{onset} das duas fases apresentaram pouca variação em função da incorporação de material decapado.

As peças reprocessadas com o material decapado e cromadas apresentaram aprovação na inspeção visual, nos testes de adesão e no ensaio de resistência a fluidos. No ensaio de corrosão por exposição à névoa salina cuproacética apenas a amostra injetada somente com ABS decapado foi reprovada, pois apresentou pontos de oxidação na camada metálica. O ensaio de envelhecimento acelerado (UV) foi avaliado por teste de tração e todas as amostras demonstraram um perfil semelhante após a exposição UV, com comportamento frágil, devido ao processo degradativo que ocorreu pela exposição do material a condições que passaria durante sua vida útil.

Em função das propriedades observadas, peças injetadas com menores proporções de ABS decapado podem ser aplicadas para fabricação de peças técnicas, porém, é indicado verificar previamente quais as propriedades desejadas para as mesmas em função de sua aplicação. Por outro lado, em peças que não exigem acabamento funcional, ou seja, para acabamento estético, o ABS decapado pode ser usado sem qualquer restrição, visto que as peças cromadas produzidas com esse material não apresentaram deslocamento da camada metálica. A alteração mais visível foi o amarelamento, e este é recoberto pelas camadas metálicas. Alguns exemplos para aplicação são em peças como: lustres, porta-retratos, molduras, suporte/acabamentos para cortinas, peças decorativas para eletrodomésticos (ventiladores, liquidificadores), entre outras aplicações.

O objetivo de se aplicar tecnologias mais limpas foi comprovado, os resultados obtidos contribuem para as pesquisas na área e para ampliar o uso do ABS decapado por meio da reciclagem por injeção, gerando economia para as empresas e preservação do meio ambiente, reduzindo a extração de novas matérias-primas para produção de peças em ABS e evitando a disposição em aterros industriais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar a mudança da massa molar do ABS de acordo com a evolução degradativa pelo ensaio de cromatografia de permeação em gel (GPC).
2. Fazer um levantamento de custo-benefício da reciclagem por decapagem química do ABS cromado refugado para as empresas.
3. Avaliar o impacto ambiental do descarte do ABS e das soluções decapantes de forma mais criteriosa.
4. Buscar método de decapagem mais favorável ao meio ambiente e avaliar o custo de um novo processo.
5. Avaliar o material reciclado após sua aplicação, se será possível uma nova reciclagem.
6. Analisar o ciclo de vida do material.

REFERÊNCIAS

ABENOJAR, J.; TORREGROSA-COQUE, R.; MARTÍNEZ, M. A.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 16, p. 2173-2180, 2009.

ABNT NBR 10283: Revestimentos eletrolíticos de metais e plásticos sanitários - Requisitos e métodos de ensaio, Rio de Janeiro, 2008.

ACTIVAS – Ficha técnica - <http://www.activas.com.br/fichas/abs-basf/GP-35.pdf>, acesso em 13/08/18.

AGARWAL, N.; VOLKERS, A. Blendas de PC/ABS facilitam o processo de cromação. **Revista Plástico Industrial**, São Paulo, v. X, n. 116, p. 34-43, 2008.

ALBUQUERQUE, J. A. C. **O plástico na prática**. Porto Alegre, RS: Sagra, 1990.

AROSTEGUI, A.; SARRIONANDIA, M.; AURREKOETXEA, J.; URRUTIBEASCOA, I. Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2768-2774, 2006.

ASTM B604-91: Standard Specification for Decorative Electroplated Coatings of Copper Plus Nickel Plus Chromium on Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM D1238: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM D256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM D2240: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D3359: Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM B368-09: Standard Test Method for Copper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS Test), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

ASTM G154: Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM G24: Standard Practice for Conducting Exposures to Daylight Filtered Through Glass, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D794: Practice for Determining Permanent Effect of Heat on Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1998.

BAI, X.; ISAAC, D. H.; SMITH, K. POLYM. Reprocessing acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: structure-property relationships. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 120-130, 2007.

BAIFUS, J. C. T. **Reutilização do ABS resultante de peças cromadas desmetalizadas quimicamente através da blenda binária ABS/NBR**. 2010. 87f. Monografia (Graduação em Engenharia de Plásticos), Instituto Superior Tupy. Joinville, SC.

BOLDIZAR, A.; MOLLER, K. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing. **Polymer Degradation and Stability**, n. 81, p. 359-366, 2003.

BOS, A. O processo de metalização de plásticos: mecanismo de adesão na interface substrato e metal eletrodepositado. **Revista Tratamento de Superfície**, n. 207, p. 27-33, 2018.

BOS, A.; FELS, C. Metalização direta de plásticos ABS e ABS-PC. **Revista Tratamento de Superfície**, v. MMXII, n. 172, p. 68-71, 2012.

BRUYN, K.; VAN STAPPEN, M.; DE DEURWAERDER, H.; ROUXHET, L.; CELIS, J. P. Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics. **Surface and Coatings Technology**, v. 163, p. 710-715, 2013.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. 7. ed. Oxford: Butterworth Heiremann, 2000.

CAETANO, M. J. L. **Ciência e tecnologia da borracha**. Porto: s.n., 2012.

CELISO, F. **Obtenção, funcionalização e caracterização de IPNs compostas de poliuretano e poliestireno**. 2003. 108f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS.

CHAVES, A. A. **Estudo de reutilização de ABS de extrusão após processamento na indústria automotiva: uma prática de sustentabilidade e competitividade para as empresas**. 2014. 58f. Monografia (Graduação em Engenharia de Produção). Universidade São Francisco.

CHUN, Y. Y. GUI-XIANG, W.; NING, L.; HUI-LI, H. Process of direct copper plating on ABS plastics. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 480-484, 2006.

CIETTO, A. Desplacamento. **Revista Tratamento de Superfície**, v. MMXV, n. 194, p. 24-25, 2016.

CLARKE, T. Tecnologia de metalização em plásticos. **Revista Tratamento de Superfície**, v. MMXII, n. 172, p. 74-79, 2012.

COLOM, X; MASSANEDA A. L.; CAÑAVATE F. J.; NOGUES F. Optimización de la etapa de mordentado en el proceso de electrodeposición de cobre sobre piezas de ABS (acrinolitrilo butadieno estireno), **Afinidad**, p. 377-381, v. 54, n. 471, 1997.

CYCOLAC. ABS resin. **GE Plastics**, São Paulo, 2000.

DUGUET, T.; SENOCQ, F.; LAFFONT, L.; VAHLAS, C. Metallization of polymer composites by metalorganic chemical vapor deposition of cu: surface functionalization driven films characteristics. **Surface and Coatings Technology**, v. 230, p. 254-259, 2013.

EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. Reprocessing polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: influence on physical properties. **Polymer Engineering and Science**, Spain, v. 30, n. 9, p. 527-531, 1990.

FELISBERTI, M. I.; SANCHEZ, E. M.; FERREIRA, M. M.; Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS automotivo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n. 9, p. 1-7, 1999.

FERREIRA, B. Especificação do produto. **Boletim Técnico**, Paraná, 2016.

FIGUEROA, C. A. Deposição a plasma de revestimentos decorativos: técnicas e aplicações. **Revista Tratamento de Superfície**, n. 202, p. 34-37, 2017.

FOLDES, P. A. Galvanotécnica prática. **Polígono**, São Paulo, v. 2, 1973.

IPEX. **ABS Chemical Resistance Guide**, 2009. Disponível em: <<http://www.ipexna.com/media/1693/abs-chemical-resistance-guide.pdf>> . Acesso em: 16 jun. 2018.

KASPER, A. C.; BERSELLI, G. B. T.; FREITAS, B. D.; BERNARDES, A. M.; VEIT, H. M. – **Revista Brasileira Ciência Ambiental.**, v.16, p.26, 2010.

KLEIN, F. **Estudo da degradação termomecânica e fotooxidativa de poli (acrilonitrila-butadieno-estireno) para fins de reciclagem primária.** 2009. 56f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis.

KULICH, D. M.; WOLKOWICZ, M. D. In: KIRK, O. (Eds.). Enciclopédia de Tecnologia Química. **John Wiley & Sons**, Nova York, v. 1, p. 391-411, 1993.

KUREK, A. P. **Avaliação da redução e substituição do ácido crômico na etapa de condicionamento químico de peças em ABS.** 2008. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE, Joinville, SC.

_____. **Modificação da superfície de peças em PVC e blendas PVC/ABS para adesão de camadas metálicas.** 121f. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC.

KUREK, A. P.; DOTTO, M. E. R.; SELLIN, N.; DE ARAÚJO, P. H. H. Tratamento químico superficial e metalização de ABS, PVC e blendas de PVC/ABS. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 212-218, 2015.

_____. Evaluation of the etching and chrome plating on the ABS, PVC and PVC/ABS blends surface. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 44571-44581, 2016.

KUREK, A. P.; MOLL, R. G.; HERBST, G.; DOTTO, M. E. R.; SELLIN, N. Reprocessing of chromed ABS parts with chemical pickling and new chromed plating. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 15, p. 1-10, 2018.

LANDI, L. R. T. **Estudo do efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre o terpolímero acrilonitrila butadieno estireno – ABS.** 2003. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

LI, Y.; XIAOLU WU, X.; SONG, J.; LI, J.; SHAO, Q.; CAO, N.; LU, N.; GUO, Z. Preparation of recycled Acrylonitrile-Butadiene-Styrene by pyromellitic dianhydride: reparation performance evaluation and property analysis. **Polymer**, v. 124, n. 25, p. 41-47, 2017.

MANDICH, N. V.; KRULIK, G. A. On the mechanisms of plastics. **Plating and Surface Finish**, s.l., v. 80, n. 12, p. 68-73, 1993.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos.** São Paulo: Artiber, 2005.

MANO, E.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros.** São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

MAO, N. D.; THANH, T. D.; THUONG, N. T.; GRILLET, A. C.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Enhanced mechanical and thermal properties of recycled ABS/nitrile rubber/nanofil N15 nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 93, p. 280-288, 2016.

McCASKIE, J. E. Plating on plastics: a survey of mechanisms for adhering metal films to plastic surfaces. **Metal Finishing**, v. 104, n. 5, p. 31-39, 2006.

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A. D.; Sobral, P. J. D. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008.

MOLL, G. R. **Reprocessamento de peças em ABS cromadas refugadas por decapagem química e nova cromagem.** 2017. 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville, SC.

MORADI, M.; RAHIMI, M.; ESFAHANIAN, M.; Effect of reprocessing on shrinkage and mechanical properties of ABS and investigating the proper blend of virgin and recycled ABS in injection molding. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 214, p. 1-7, 2014.

NORMA DBL 8465: especificações para fornecimento de peças de plástico com revestimentos metálicos eletrodepositados (MERCEDES BENZ DO BRASIL). São Paulo: s.n., 2002.

OLIVEIRA, G. C. N.; SHIBAO, F.Y.; FILHO, M. G.; CHAVEZ, L. E. C. Produção mais limpa: estudo da vantagem ambiental e econômica na reciclagem de polímeros. *Interciencia*, v. 40, n. 6, p. 364-373, 2015.

OLIVIER, S. **Avaliação dos impactos ambientais gerados pela produção de resíduos industriais do ramo metalúrgico:** recuperação e reciclagem. 2006. 132f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais). Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

PAOLI, M. A. de **Degradação e estabilização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2008. p. 286.

PAOLI, M. A.; SPINACÉ, M. A. S. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, Campinas, SP, v. 28, n.1, p. 65-72, 2005.

PASQUALINI, A. **Estudo de caso aplicado a galvanoplastia.** 2004. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends.** New York: John Wiley & Sons, 2000.

PEY-CHI GEN. Polymer communications. **Polymer**, v. 36, n. 17, p. 3399-4000, Taiwan, 1995.

PEYDRO, M. A.; VARÓN, D. J.; CABALLERO, S. S.; PARRES, F. Study of the thermal properties of acrylonitrile butadiene styrene – high impact polystyrene blends with styrene ethylene butylene styrene. **Annals of The Oradea University**, Spain, Fascicle of Management and Technological Engineering, p. 273-276, 2013.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2000.

RANJBAR, H., SALARI, D. Study on the recycling of ABS resins: simulation of reprocessing and thermo-oxidation. **Iranian Polymer Journal**, v. 17, n. 8, p. 599-610, 2008.

RASTOMJEE, C. S.; KEIL, M.; SOTOBAYASHI, H.; BRADSHAW, A. M.; LAMONT, C. L. A.; GADOR, D.; UMBACH, E. Aluminium metallisation of argon and oxygen plasma-modified polycarbonate thin film surfaces. **Applied Surface Science**, v. 136, p. 280-297, 1998.

REIG, M. J.; BORONAT, T.; SEGUI, V. J.; PEYDRO, M. A. Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 5, p. 2735-2745, 2008.

RENAULT D 45 1837: Paint coatings on plastic parts and mass staining of colored materials by automotive fluids. **Normalisation Renault Automobiles**, 2008.

RORABACHER, D. B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95 % confidence level. **Department of Chemistry**, Wayne State University, Detroit, Michigan, v. 63, p. 139-146, 1991.

SALCHER, A.; HOWARTH, J. L. L.; MOLINARI, É. J.; FOGGIATTO, J. A. Utilização de copolímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS) reciclado no processo de modelagem por fusão e deposição (FDM). CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 7., 2013, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: s.n., 2013. p. 01-08.

SANCHEZ, E. M. S.; FELISBERTI, M. I.; COSTA, C. A.; GALEMBECK, F. Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS para fins de reciclagem. **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 3, p. 166-172, 2003.

SANTINI, M. C. **Condicionamento de superfícies de plástico ABS para metalização**. 2000. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SANTOS, R. M.; BOTELHO, G.; MACHADO, A. V. Avaliação da fotodegradação de ABS exposto a condições naturais. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 22, n. 12, p. 1-4, 2010.

SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; DI BENEDETTO, G. Physical properties of virgin-recycled ABS blends: effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. **European Polymer Journal**, n. 48, p. 637-648, 2012.

SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. 2002. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas.

SILLOS, R. M. **Curso de injeção e cromação de plásticos**. São Paulo: SurTec do Brasil, 2005. Apostila.

_____. **Manual Técnico de tratamento de superfícies Surtec**. São Paulo: SurTec do Brasil, 2012. Apostila.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SOUZA, I. B. T. **Comportamento de nucleantes em matrizes de polipropileno na influência do grupo ftalo cianina versus empenamento**. 2011. Monografia (Tecnólogo em Polímeros). CEETPS/FATEC, Mauá, SP.

SUZUKI, M.; WILKIE, C. A. The thermal degradation of acrylonitrile butadiene styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR. **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, n. 2, p. 217-221, 1995.

TAKASHI, M.; IKEDA, M.; OKA, H. Method of electroplating nonconductive materials. **Patente**, Japão, n. 5, p. 543-908, 1999.

TEIXEIRA, L. A.; SANTINI, M. C. Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 170, n. 1-2, p. 37-41, 2005.

TIGANIS, B. E.; BURN, L. S.; DAVIS, P.; HILL, A. J. Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 3, p. 425-434, 2002.

TRIANTOU, I. M.; TARANTILI, P. A.; ANDREOPOULOS, A. G. Melt processing and property testing of a model system of plastics contained in waste from electrical and electronic equipment. **Waste Manag Res.**, v. 33, n. 5, p. 453-459, 2015.

WANG, G.; Li, N.; Li, D. Efecct of Pd ions in the chemical etching solution. **Materials**, v. 14, n. 3, p. 286, 2007.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.

YANG, S.; CASTILLEJA, J. R.; BARRERA, E. V.; LOZANO, K. Thermal analysis of an acrylonitrile-butadiene-styrene/SWNT composite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 3, p. 383-388, 2004.

ANEXOS

Anexo I – Índice de fluidez das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

Amostras	Índice de fluidez (g/10min)
ABSv	33 ± 1,47
10 % ABSd	35,73 ± 0,88
20 % ABSd	34,07 ± 2,50
30 % ABSd	37,08 ± 0,69
50 % ABSd	36,87 ± 0,96
ABSd	38,19 ± 0,68

Anexo II – Tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
	(a)	(b)	(c)
ABSv	43,00 ± 1,28	23,00 ± 5,83	573,33 ± 27,89
10 % ABSd	43,10 ± 0,45	22,39 ± 9,44	573,33 ± 27,89
20 % ABSd	43,30 ± 0,45	22,65 ± 4,11	546,67 ± 18,26
30 % ABSd	43,70 ± 0,68	21,66 ± 7,19	560 ± 14,91
50 % ABSd	43,20 ± 0,17	30,67 ± 10,62	580 ± 18,26
ABSd	42,80 ± 0,26	28,56 ± 12,65	593,33 ± 14,91

Anexo III – Resistência ao impacto das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

Amostras	Resistência ao impacto (KJ/m²)
ABSv	30,46 ± 0,50
10 % ABSd	29,07 ± 0,60
20 % ABSd	26,78 ± 0,95
30 % ABSd	26,58 ± 0,85
50 % ABSd	24,34 ± 0,77
ABSd	20,86 ± 0,83

Anexo IV – Dureza das amostras de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd.

Amostras	Dureza (Shore D)
ABSv	59 ± 1,22
10 % ABSd	61 ± 3,39
20 % ABSd	59 ± 0,89
30 % ABSd	62 ± 3,29
50 % ABSd	60 ± 0,89
ABSd	62 ± 1,82

Anexo V – Tensão máxima e alongamento na ruptura das amostras cromadas de ABS virgem, ABS decapado e das misturas com ABSv/ABSd antes e após o envelhecimento acelerado (UV).

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
	(a)	(b)	(c)
ABSv	37 ± 1,8	2,8 ± 0,35	3951 ± 285
ABSv após UV	40 ± 2,8	1,7 ± 0,2	4938 ± 1069
10 % ABSd	37 ± 1,2	3 ± 0,3	4076 ± 170
10 % ABSd após UV	43 ± 1,9	1,7 ± 0,3	4813 ± 1057
20 % ABSd	38 ± 1,4	2,4 ± 0,5	4347 ± 611
20 % ABSd após UV	43 ± 5	1,4 ± 0,2	4915 ± 888
30 % ABSd	36 ± 2,1	2,4 ± 0,7	4669 ± 1298
30 % ABSd após UV	43 ± 3,4	1,3 ± 0,42	5013 ± 554
50 % ABSd	38 ± 1,3	1,9 ± 0,83	4995 ± 779
50 % ABSd após UV	43 ± 1,8	1,6 ± 0,27	5182 ± 1969
ABSd	37 ± 1,7	2,4 ± 0,3	4800 ± 547
ABSd após UV	43 ± 1,5	1,5 ± 0,42	4710 ± 466

AUTORIZAÇÃO

Nome do autor: Taise Ranzan

RG: 4846619

Título da Dissertação: RECICLAGEM POR INJEÇÃO E NOVA CROMAGEM
DE PEÇAS EM ABS CROMADAS REFUGADAS

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da
Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 05 de outubro de 2018.



Assinatura do aluno