

III-045 – AVALIAÇÃO DO REAPROVEITAMENTO DO ABS APÓS CROMAGEM, DECAPAGEM E REPROCESSAMENTO POR INJEÇÃO

Ana Paula Kurek⁽¹⁾

Química Industrial e Mestre em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE; Doutora em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC e pós-doutoranda no Mestrado em Engenharia de Processos, UNIVILLE.

Taise Ranzan⁽²⁾

Engenheira Química pela UNISOCIESC; Mestranda em Engenharia de Processos, UNIVILLE.

Giulia Herbst⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Química; Voluntária de iniciação científica, UNIVILLE.

Isabel Narloch Cardoso⁽⁴⁾

Graduanda em Engenharia Química; Bolsista de iniciação científica, UNIVILLE.

Noeli Sellin⁽⁵⁾

Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM; Mestre e Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP; Professora dos Departamentos de Engenharia Química e Engenharia Ambiental e Sanitária e Mestrado em Engenharia de Processos, UNIVILLE.

Endereço⁽¹⁾: R. Paulo Malschitzki, 10, Zona Industrial Norte, CEP 89219-710, Joinville/SC, Brasil; Tel: (47) 3461-9209; e-mail: anapkurek@gmail

RESUMO

Na cromagem de peças em ABS, devido à falta de controle adequado das condições operacionais, são gerados altos índices de peças refugadas, podendo chegar a aproximadamente 8%. Devido à necessidade de diminuir o impacto ambiental gerado pelas indústrias galvânicas, neste trabalho, peças em ABS cromadas refugadas e decapadas com ácidos clorídrico e nítrico, foram moídas e reprocessadas por injeção com diferentes misturas com ABS virgem. Para avaliar a influência do material decapado nas propriedades do ABS virgem, as peças obtidas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR-ATR), índice de fluidez e ensaio de dureza. Após a injeção, as peças foram cromadas pelo processo convencional e avaliadas por inspeção visual e teste de adesão. Em relação ao ABS virgem, não houve variações significativas na estabilidade térmica e nem na dureza mecânica das misturas com material decapado. A temperatura de transição vítrea diminuiu e o índice de fluidez aumentou ligeiramente. Estas alterações ocorreram, devido à degradação térmica e oxidativa, principalmente, da fase butadieno, observadas por FTIR. As peças reprocessadas com material decapado e cromadas não apresentaram defeitos quanto ao aspecto visual e adesão da camada metálica, porém devido às variações em algumas das propriedades avaliadas, é indicado verificar previamente quais propriedades são necessárias para as mesmas em função da aplicação desejada.

PALAVRAS-CHAVE: ABS, Cromagem, Decapagem, Injeção, Reprocessamento.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a grande demanda por materiais plásticos cromados vem crescendo exponencialmente pelo mundo, devido às grandes vantagens que apresentam em relação aos metais, como fácil moldagem, redução de peso e de custos (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Entre os polímeros, o ABS é um dos materiais plásticos mais usados na cromagem, pois é possível metalizá-lo utilizando apenas pré-tratamento químico em sua superfície, sem a necessidade do emprego de abrasão mecânica (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Na área automotiva, é muito comum a metalização de peças poliméricas, com o intuito de aumentar a durabilidade e melhorar o aspecto estético da mesma, assim, é possível combinar as boas propriedades oferecidas pelo polímero e a qualidade visual da camada metálica (SIEPMANN *et al.*, 2016). Porém, durante os processos de produção, injeção e cromagem, as peças podem apresentar defeitos como camada incompleta,

aspereza, manchas, riscos, porosidade, entre outros, os quais ocasionam sua reprovação no controle de qualidade, devido não apresentarem acabamento visual uniforme na superfície, conforme exigências dos clientes, especificadas em normas (CLARKE, 2012).

Geralmente, na indústria galvânica, as peças refugadas passam pela decapagem química, em ácido clorídrico e, posteriormente, em ácido nítrico, para remoção das camadas metálicas (FOLDES, 1973). No entanto, dependendo das condições operacionais empregadas na decapagem, a estrutura do material pode ser afetada, dificultando a adesão metálica aplicada no reprocesso das peças (BAIFUS, 2010).

Devido à falta de confiabilidade na qualidade das peças cromadas, após o reprocessamento na cromagem, as peças cromadas e/ou decapadas são comercializadas como sucata, ou ainda destinadas para aplicações em peças que exijam propriedades inferiores às do ABS virgem, ou são descartadas em aterro industrial, onde ocupam grande espaço e permanecem por longos períodos, já que o ABS apresenta tempo de decomposição bastante lento (SCAFFARO *et al.*, 2012).

Há interesses tanto econômicos como ambientais em reutilizar o material, porém, as propriedades físicas do polímero são alteradas a cada ciclo de processamento, devido à degradação do ABS.

Assim, o ABS deve ser submetido a poucos ciclos de reprocessamento ou ser misturado com quantidades maiores de polímero virgem (ADAMS *et al.*, 1993). Segundo Rahimi *et al.* (2014), os materiais reciclados podem muitas vezes proporcionar desempenho equivalente a materiais virgens a um custo menor e reduzir o uso de recursos naturais, que são limitados.

Visando melhorar e ampliar o reaproveitamento, peças em ABS cromadas refugadas e decapadas quimicamente foram moídas, desumidificadas e submetidas ao processo de injeção. Foram injetadas amostras com diferentes proporções de ABS virgem/ABS decapado, 100% de ABS decapado e peças com 100% de ABS virgem para comparação. Para avaliar a influência da incorporação do ABS decapado nas propriedades das peças injetadas, as mesmas foram caracterizadas por análises térmicas, químicas e mecânicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As peças cromadas refugadas, pelo controle de qualidade da empresa galvânica que as cedeu para o estudo, foram decapadas em ácido clorídrico (10 min) e nítrico (20 min), moídas em um moinho de facas (marca Romi, modelo SFB 3310) e desumidificadas a 70 °C, por 4 horas, em um desumidificador da marca Ineal, modelo AI-51L. Foram preparadas amostras com misturas nas proporções de 10/90, 20/80, 30/70 e 50/50 de ABS decapado/ABS virgem e amostras com 100% material decapado. Amostras com 100% de ABS virgem também foram injetadas, visando avaliar a influência da incorporação do material decapado nas propriedades do ABS virgem. Posteriormente à injeção, as peças foram cromadas e avaliadas por inspeção visual e teste de adesão por corte cruzado.

Para injeção das amostras foi utilizada uma injetora da marca Romi, modelo Prática 80, nº de série 015-004131-447, alimentada com 380 volts em três fases e com pressão hidráulica máxima de 190 bar, cedida pela empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli (Araquari/SC). Os parâmetros utilizados no processo de injeção são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Condições de operação da Injetora

Parâmetros de injeção		
Injeção (bar)		63
Recalque (bar)		65
Tempo de injeção (seg)		46
Resfriamento (seg)		25
Temperatura (°C)	Zona 1	250
	Zona 2	260
	Zona 3	235
	Zona 4	230

Após a injeção, as peças foram cromadas pelo processo convencional, cedido pela empresa Sigmacrom, que consistiu na seguinte sequência: para o pré-tratamento, foram empregados os banhos de condicionador, neutralizador, paládio, pós-ativador e níquel químico e em seguida foram depositadas, pelo processo eletrolítico, camadas metálicas de cobre ácido, níquel brilhante e cromo decorativo.

As peças cromadas foram avaliadas por inspeção visual segundo a norma ASTM B604-91, analisando-se defeitos provenientes tanto da injeção como também da cromagem (má deposição da camada metálica, bolhas, manchas, entre outros).

A qualidade da deposição metálica nas peças cromadas foi avaliada em um equipamento para corte cruzado da marca Elcometer, seguindo procedimentos da norma ASTM D 3359. A amostra foi apoiada em uma superfície plana e firme e com o equipamento foi efetuado o corte sobre a superfície da peça, com pressão constante, garantindo penetração da lâmina na mesma. O corte foi repetido num ângulo de 90° em relação ao anterior. Uma fita adesiva foi aderida sobre o corte cruzado e, posteriormente, removida para avaliação da adesão.

Análise termogravimétrica (TGA): A perda de massa em função da temperatura das peças injetadas foi analisada no equipamento marca TA Instruments, modelo Q50 e submetidas a um gradiente de temperatura de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte de N₂ a 50 ml/min.

Calorimetria diferencial exploratória (DSC): As curvas DSC foram obtidas em um módulo calorimétrico exploratório diferencial da marca TA Instruments, modelo Q20, equipado com um sistema de resfriamento tipo LNCA (resfriamento com nitrogênio líquido). A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, em atmosfera inerte de N₂, a 50 mL/min. Foi utilizado um gradiente de temperatura de 25 a 125 °C, com isoterma de 1 minuto, seguido de resfriamento a -40 °C com isoterma de 1 min e reaquecimento a 125 °C.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - Reflexão total atenuada (FTIR/ATR): Os grupos químicos presentes nas peças injetadas foram avaliados por espectros FTIR/ATR em um espectrofotômetro equipado com acessório ATR, com cristal de seleneto de zinco (ZnSe), marca Bruker, modelo Tensor 27. A faixa de análise foi de 4000 a 600 cm⁻¹, ângulo de incidência de 45°, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra.

Índice de Fluidez: Foi realizado segundo a norma ASTM D-1238-95, utilizando um plastômetro, marca Instron, modelo MF 10.000. Foram empregados 10 kg do material e temperatura de 220 °C. A unidade usual do índice de fluidez é g/10 min, que é a massa extrudada em 10 minutos.

Dureza (Shore D): Realizado segundo a Norma ASTM D-2240/75, com massa de 5 kg e tempo de 10 segundos em um durômetro da marca Wulstest, modelo SD 300.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Injeção e cromagem das peças com diferentes proporções de ABS virgem e ABS decapado

Na Figura 1 são mostradas fotos das peças injetadas com diferentes misturas de ABS virgem e decapado.

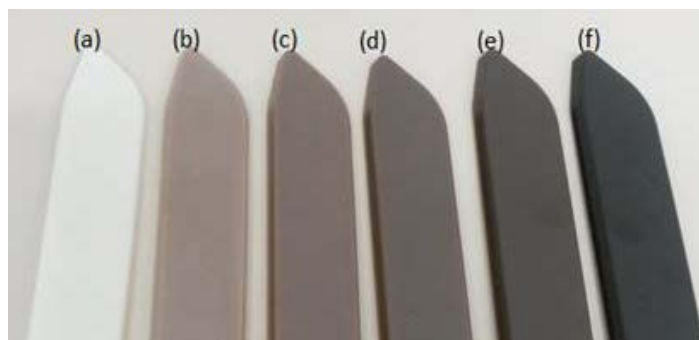


Figura 1- Fotos das amostras injetadas em ABS virgem (a) e misturas de ABS decapado/ABS virgem (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 50% e (f) 100% de ABS decapado.

Observa-se um escurecimento gradual com o aumento da concentração de ABS decapado nas misturas. Conforme Klein (2009), um dos problemas encontrados no reprocessamento do ABS é a sua susceptibilidade a alterações estruturais devido à degradação térmica e oxidativa. Normalmente, esse processo de degradação resulta na mudança de propriedades óticas, principalmente amarelamento, e o monômero butadieno é o primeiro dos componentes do ABS a ser degradado. Porém, as alterações químicas na estrutura do ABS ocorrem preferencialmente na sua superfície, sendo que quando moído e misturado com material virgem, a degradação se dispersa. No caso de peças metalizadas, este amarelamento não ficará evidente, pois a peça será revestida pela camada metálica, não interferindo na qualidade estética da mesma.

Na Figura 2 são mostradas fotos das peças após cromagem (a) e teste de adesão por corte cruzado (b).

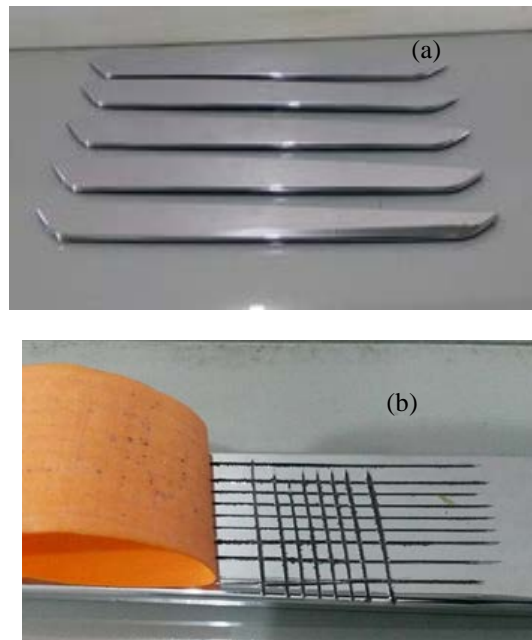


Figura 2: Peças em ABS cromadas e aprovadas nos ensaios de inspeção visual (a) e adesão (b).

Todas as amostras analisadas nestes testes foram aprovadas, não apresentando nenhum defeito, como bolhas, riscos ou deslocamento da camada metálica.

Avaliação das propriedades térmicas, químicas e mecânicas das peças em ABS injetadas

Os resultados dos ensaios de TGA/DTG e DSC das amostras de ABS virgem, decapado e das misturas destes são mostrados na Figura 3.

Das curvas de TG, verifica-se que a degradação térmica do ABS ocorreu em um único evento térmico, bem definido, com início em aproximadamente 340 °C e término em 475 °C, e degradação máxima em 420 °C. Tanto o ABS virgem como as misturas ABS virgem/ABS decapado apresentaram início de decomposição térmica na mesma temperatura. De acordo com Peydro *et al.* (2013), isso indica que as misturas possuem praticamente a mesma estabilidade térmica que o ABS virgem. Verifica-se, que não houve variações significativas na perda de massa do ABS em função da incorporação de material decapado.

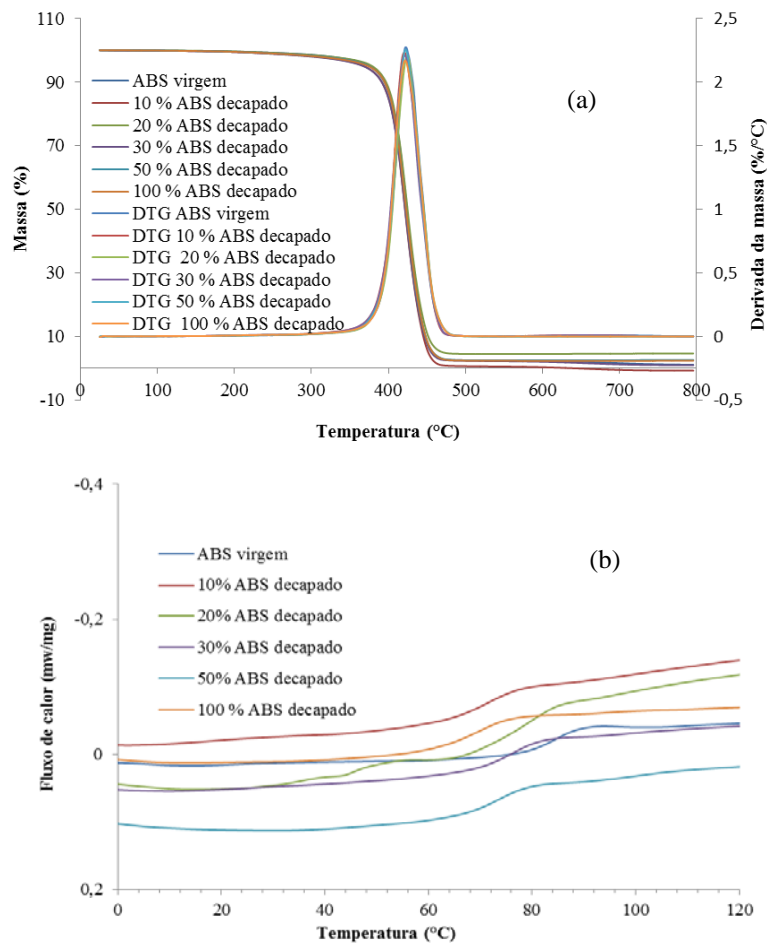


Figura 3: Termogramas de TGA/DTG (a) e DSC (b) das amostras de ABS virgem, decapado e das misturas destes em diferentes proporções.

Observa-se das curvas de DSC que ocorreu uma diminuição da temperatura de transição vítrea proporcional ao aumento da incorporação de material reciclado nas misturas quando comparadas ao ABS virgem, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Temperatura de transição vítrea (Tg) das amostras de ABS virgem, com diferentes porcentagens do ABS decapado e ABS decapado.

Amostras	Tg
100% ABS virgem	84°C
10% ABS decapado e 90% ABS virgem	72°C
20% ABS decapado e 80% ABS virgem	80°C
30% ABS decapado e 70% ABS virgem	77°C
50% ABS decapado e 50% ABS virgem	73°C
100% ABS decapado	71°C

A incorporação de ABS decapado ocasionou diminuição na temperatura de transição vítrea (Tg), de 84 °C para o ABS virgem para 71 °C para a amostra contendo 100% de ABS decapado. A temperatura de transição vítrea, Tg, é determinada, principalmente, pela estrutura molecular das unidades repetitivas de um polímero. A cisão de cadeias tem como consequência o aumento do volume livre, acarretando na diminuição da Tg.

Estudos realizados por Salcher *et al.* (2013) mostram que temperaturas de início de degradação podem ser diminuídas devido às perdas de massa molecular associadas à degradação. Em estudos de Sanchez *et al.* (2003), sobre a reciclagem do ABS exposto a intempéries, os autores verificaram uma correlação entre a

diminuição da área de picos relativos às transições vítreas do ABS e a diminuição do alongamento na ruptura. A degradação das fases BR (polibutadieno) e SAN (copolímero estireno e acrilonitrila) contribuíram para a deterioração das propriedades do ABS, resultando em uma diminuição da massa molecular.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados do índice de fluidez das amostras de ABS virgem, decapado e das misturas com ABS decapado em diferentes proporções.

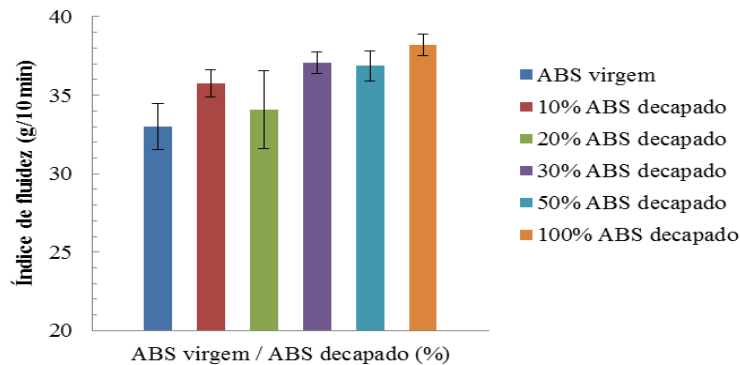


Figura 4: Índice de fluidez das amostras de ABS virgem, decapado e das misturas com ABS decapado.

Observa-se na Figura 4, um aumento de até 12% no índice de fluidez com o aumento da porcentagem de ABS decapado, indicando a quebra das ligações químicas e redução da massa molar, devido à degradação térmica e oxidativa, ocasionando aumento na viscosidade do material. De acordo com Salcher *et al.* (2013), o aumento do índice de fluidez com o aumento de material reciclado deve-se à degradação gerada durante o processamento dos polímeros, que pode levar à uma perda da massa molecular e, conseqüentemente, aumento no índice de fluidez.

Na Figura 5 estão apresentados os resultados de dureza das amostras de ABS virgem e misturas com ABS decapado. Observa-se a incorporação de ABS decapado ocasionou variação pouco significativa nos valores de dureza, quando comparado com o ABS virgem. O ABS virgem apresentou dureza de 60 Shore D e nas amostras com ABS decapado a dureza variou de 58 a 63 Shore D.

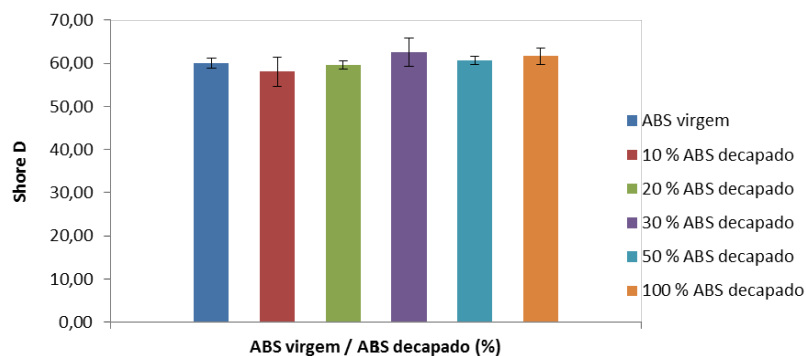


Figura 5: Dureza (Shore D) das amostras de ABS virgem e misturas com ABS decapado .

Estudos realizados por Peydro *et al.* (2014) mostram que quando o ABS reciclado é injetado à 220 °C, os valores de dureza, resistência à tração e alongamento na ruptura permanecem praticamente constantes, revelando uma grande estabilidade após vários ciclos de reprocessamento. Porém, quando a temperatura de injeção é 260 °C, as propriedades mecânicas diminuem, devido à reticulação da ligação dupla C=C, limitando a aplicação do ABS reciclado.

Na Figura 6, são apresentados espectros FTIR/ATR das amostras de ABS virgem e das misturas com ABS decapado. Os picos observados nos espectros confirmam a estrutura química do ABS, entre 690 e 810 cm⁻¹,

picos referentes ao poliestireno, devido à presença do anel aromático; entre 980 e 1130 cm^{-1} , correspondentes ao polibutadieno, devido ao grupo alceno ($-\text{CH}=\text{CH}-$); e 2237 cm^{-1} , característico de ligações $-\text{C}\equiv\text{N}-$, da acrilonitrila. Picos característicos de ligações $-\text{CH}-$, de aromáticos e alifáticos, na faixa de 2800 a 3200 cm^{-1} também são observados (COLTHUP *et al.*, 1964).

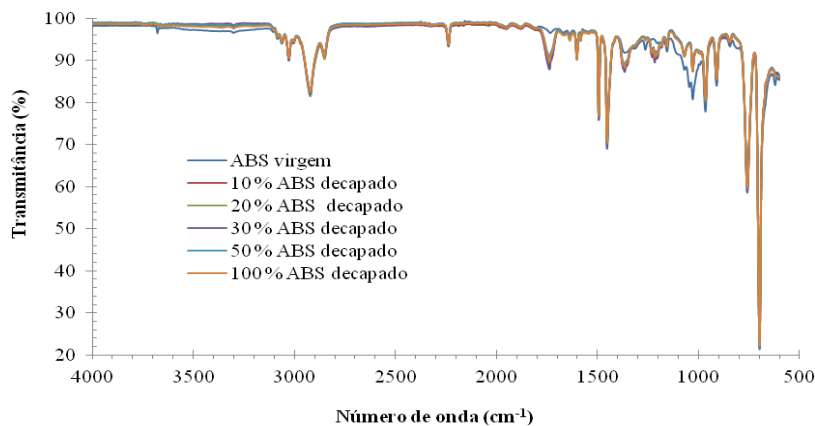


Figura 6: Espectros FTIR/ATR das amostras de ABS virgem, decapado e das misturas com ABS decapado.

Com o aumento da incorporação do ABS decapado na mistura, verifica-se aumento na intensidade dos picos entre 1630-1850 cm^{-1} , referente ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$). A degradação da fase polibutadieno forma algumas espécies de hidroperóxidos, como carbonilas e hidroxilas (em aproximadamente 3473 cm^{-1}). Essa degradação pode causar diminuição da mobilidade da cadeia polimérica. Ésteres e éteres vinílicos e fenílicos gerados como produto de degradação aparecem entre 1400 e 1200 cm^{-1} (TIGANIS *et al.*, 2002; COLTHUP *et al.*, 1964). As ligações duplas de carbono ($\text{C}=\text{C}$) são suscetíveis à degradação térmica e oxidativa (PAUL e BUCKNALL, 2000).

A diminuição da intensidade dos picos 1130 e 980 cm^{-1} está relacionada com os grupos $\text{C}=\text{C}$, insaturação do vinil do polibutadieno, podendo indicar alterações químicas na microestrutura do mesmo. Segundo Suzuki e Wilkie (1994), a degradação do ABS pode ser considerada essencialmente a mesma que a dos seus constituintes, iniciando pela fase butadieno, seguida da fase acrilonitrila-estireno.

CONCLUSÕES

Todas as peças injetadas com ABS decapado e cromadas foram aprovadas nos ensaios de inspeção visual e adesão, não apresentando nenhum defeito proveniente da injeção ou cromagem. Porém, foi observado um escurecimento gradual das peças com o aumento de material decapado. Porém, o amarelamento não ocasionará problema estético, pois na cromagem, as peças serão revestidas com a camada metálica.

O escurecimento das peças injetadas com material decapado deve-se à degradação e oxidação do polímero, que é comprovada nos espectros FTIR/ATR, pelo aparecimento dos picos de grupos carbonilas, ésteres e éteres vinílicos e fenílicos e pela diminuição da intensidade de picos referentes aos componentes do ABS. Com isso, houve uma diminuição na temperatura de transição vítrea e aumento no índice de fluidez. Não houve variações significativas na dureza e nem na estabilidade térmica em relação ao ABS virgem, porém, peças com maiores percentuais de material decapado apresentaram picos um pouco menos acentuados de perda de massa.

Embora as peças obtidas com material reprocessado tenham sido aprovadas com relação à cromagem, algumas propriedades estruturais do polímero são afetadas, sendo indicado avaliar previamente quais as propriedades desejadas para essas peças em função de sua aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, M. E.; BUCKLEY, D. J.; COLBORN, R. E.; ENGLAND, W. P.; SCHISSEL, D. N. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers. United Kingdom: RAPRA Technology Ltd, v. 6, n. 10, 1993.
2. ASTM B604-91 - Standard Specification for Decorative Electroplated coatings of Copper Plus Nickel Plus Chromium on Plastics, 2008.
3. ASTM D 1238-95 – Flow rate of thermoplastics by extrusion plastometer.
4. ASTM D-2240/75 – Determinação da dureza Shore D.
5. ASTM D 3359 - Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, 2015.
6. BAIFUS, J. C. T. Reutilização do ABS resultante de peças cromadas desmetalizadas quimicamente através da blenda binária ABS/NBR. 02/12/10. fl. 87. Monografia (Graduação em Engenharia de Plásticos) – Instituto Superior Tupy. Joinville/SC, 2010.
7. CLARKE, T. Tecnologia de metalização em plásticos. Revista Tratamento de Superfície, v. 172, p. 74-79, 2012.
8. COLTHUP, N. B., et al. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, 2. Ed., 1964.
9. FÖLDES, P. A. Galvanotécnicaprática. v. 2. São Paulo: Polígono, 1973.
10. KLEIN, F. R. Estudo da degradação termomecânica e fotooxidativa de poli (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) para fins de reciclagem primária. 2009. 56 f. Dissertação – Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. 2009.
11. OLIVEIRA, S.; MURALIDHARA, H. B.; VENKATESH, K.; GOPALAKRISHNA, K.; VIVEK, C. S. Plating on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastic: a review. Journal of Materials Science, v. 51, p. 3657-3674, Abr 2016.
12. PEYDRO. M. A.; JUAREZ D.; SANCHEZ-CABALLERO S. Study of the thermal properties of acrylonitrile butadiene styrene – high impact polystyrene blends with styrene ethylene butylene styrene. Annals of the Oradea University: Fascicle of Management and Technological Engineering, Spain, 2013.
13. PEYDRO. M. A.; JUAREZ D.; SANCHEZ-CABALLERO S. Study of the mechanical properties of recycled ABS and recovery throught mixing with SEBS. Annals of the Oradea University: Fascicle of Management and Technological Engineering, 2014.
14. PAUL, D. R.; BUCKNALL, C.B. Polymer blends. New York: John Wiley e Sons, 2000.
15. RAHIMI, M.; ESFAHANIAN, M.; MORADI, M. Mechanical 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. 2359-2365, 2014.
16. SALCHER, A.; HOWARTH, J. L. L.; MOLINARI, E. J.; FOGGIATTO, J. A. Utilização de copolímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS) reciclado no processo de modelagem por fusão e deposição (FDM). 7º Congresso Brasileiro de engenharia de fabricação. Penedo, Itatiaia, RJ, 2013.
17. SANCHEZ, E. M S.; COSTA, C. A. R.; GALEMBECK F. Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS para Fins de Reciclagem. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 3, p. 166-172, 2003.
18. SCAFFARO R.; BOTTA L.; BENEDETTO G. DI. Physical properties of virgin-recycled ABS blends: effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. European Polymer Journal, v. 48, p. 637-648, 2012.
19. SIEPMANN, J. P.; MAZUR, D.; WORTBERG, J. Influences of processing parameters, material and mold geometry on the shape of caverns as a quality parameter for electroplating on plastics. SPE ANTEC™ Indianapolis, 2016.
20. SUZUKI, M., WILKIE, C., The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR, Polymer Degradation and Stability, v. 141, n. 122, p. 217-221, 1994.
21. 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, p. 425-434, 2002.