



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

DECAPAGEM DE PEÇAS EM ABS EM SOLUÇÃO DE ÁCIDOS SULFÚRICO E LÁTICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RECICLAGEM POR INJEÇÃO

Ana Paula Kurek¹; Isabel N. Cardoso²; Luana O. Aguiar³; Noeli Sellin^{4*}

^{1,4}Mestrado em Engenharia de Processos, ^{2,3}Departamento de Engenharia Química, Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE, Campus Universitário, Zona Industrial, CEP 89219 710, Joinville/SC, Brasil.

*e-mail: nsellin@yahoo.com

Resumo: Com o objetivo de diminuir o descarte de peças em ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) refugadas providas da cromagem e o elevado emprego de matéria prima virgem, neste trabalho, peças em ABS cromadas e refugadas foram decapadas em solução composta por ácidos sulfúrico e lático e peróxido de hidrogênio visando substituir a solução decapante convencional (ácidos clorídrico e nítrico) que degrada o polímero, dificultando a reciclagem do material. Após, foram injetadas misturas com 5, 10, 15 e 20 % de material decapado/ABS virgem e amostras com 100 % de material virgem para comparativo. As amostras injetadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise termogravimétrica (TGA), ensaio de tração e dureza. Após a injeção das misturas de ABS decapado/ virgem, foi observado um leve amarelamento das peças devido a degradação do butadieno, comprovada por FTIR, onde foi verificada e diminuição de picos relacionados à essa fase. Entretanto, não foi verificada a formação de produtos de oxidação, observados quando a solução usual é empregada. Com aumento da concentração de ABS decapado, não houve variação na estabilidade térmica, porém a temperatura de transição vítrea (T_g) aumentou provavelmente devido à resíduos da solução decapante. As tensões máxima e de escoamento permaneceram praticamente constantes, o alongamento na ruptura aumentou e a dureza não apresentaram variações significativas devido a um balanço entre as quebras de ligações e reticulação das cadeias.

Palavras-chave: ABS, Decapagem, Refugo, Reprocessamento, Valorização de resíduos.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

PICKLING OF ABS PARTS BY A CHEMICAL SOLUTION WITH SULFURIC AND LACTIC ACIDS AND HYDROGEN PEROXIDE AND RECYCLING BY INJECTION PROCESS

Abstract: *Aiming the decrease of the discard of ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) parts scraped from chroming process and the use of virgin raw material, in this article, ABS parts chromed and scraped were pickled in a chemical solution with sulfuric and lactic acids and hydrogen peroxide, focusing on replace the conventional one (hydrochloric and nitric acids) that causes polymer degradation, turning difficult to recycle the material. After, the pieces were injected in mixtures with 5, 10, 15 e 20% of pickled material/ virgin ABS and samples with 100% of virgin material to use as comparative. The injected samples were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), tensile test and hardness. After injection process of the mixtures of pickled ABS/ virgin, it was verified a soft yellowing on the pieces due to butadiene degradation, proven by FTIR, where it was observed a decrease on peaks associated to this phase. However, it was not found peaks related to oxidation products, checked when the usual solution is used. Increasing the pickled ABS concentration, there were not changings on thermal stability, on the other hand, the glass temperature (T_g) increased probably due to pickling solution residues. The maximum stress and the yield strength remained practically constants, the elongation at break increased and the hardness had not meaningful changes due to a balance between crosslinking and chain scission.*

Keywords: *ABS, Scrap, Pickling, Reprocessing, Waste Appreciation.*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a grande demanda por polímeros metalizados vem crescendo exponencialmente pelo mundo, devido às grandes vantagens que materiais plásticos cromados apresentam em relação aos metais como fácil moldagem, redução de peso e de custos. Entre os polímeros, o ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), considerado um dos melhores para à cromagem, pois é possível metalizá-lo utilizando um pré-tratamento químico e eletrolítico em sua superfície, sem a necessidade do emprego de abrasão mecânica (OLIVEIRA *et al.*, 2016; KUREK *et al.*, 2016).

Entretanto, em uma indústria de cromagem de peças poliméricas uma grande quantidade de refugo é gerada, em torno de 15 ton/ano, sendo que apenas uma pequena parte desse material é vendida como sucata ou utilizada em peças que não exijam propriedades do polímero virgem. Os processos tanto de injeção como de cromagem acarretam defeitos nas peças, como deposição incompleta da camada metálica, aspereza, manchas, entre outros, que fazem com que o produto seja reprovado pelo controle de qualidade.

No Brasil, são produzidos aproximadamente 160 mil toneladas de resíduos sólidos por dia, desses, 16,49 % são plásticos. Do montante desses resíduos, 30 % a 40 % são passíveis de reutilização, porém apenas 13 % são realmente encaminhados para o setor de reciclagem (IPEA, 2017). Com base em dados de 2010, estima-se que o país perca anualmente cerca de 8 bilhões de reais por não reciclar.

Em função do refugo proveniente da galvanoplastia ainda apresentar valor agregado, ele não deve ser descartado e sim reutilizado, diminuindo o impacto ambiental que é gerado pela sua destinação em um aterro industrial, já que muitas peças em ABS ocupam um grande volume e esse polímero apresenta um longo tempo de degradação.

A reutilização de peças cromadas, geralmente, consiste na retirada das camadas eletrodepositadas levando a peça ao seu estado original, para que ela possa ser novamente injetada

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

(BAIFUS, 2010). Normalmente, na indústria galvanizada são utilizados ácido clorídrico a frio para a retirada da camada de cromo e ácido nítrico para a remoção das camadas de cobre e níquel (OLIVER, 2006).

De acordo com Kurek *et al.* (2017), o controle inadequado das condições operacionais (tempo, concentração da solução e temperatura) na decapagem convencional pode ocasionar a degradação do ABS, a partir da remoção de parte dos componentes que o constituem, formando microporos e microvales e ocasionando oxidação, principalmente na superfície. Portanto, as condições operacionais devem ser aplicadas para promover somente a remoção das camadas metálicas da superfície do ABS, evitando que ele se torne impróprio para um reprocessamento por injeção.

Conforme dados de tabelas de resistência química do ABS, fornecidas pela REHAU (2013) e IPEX (2009), o ABS não é atacado quimicamente por peróxido de hidrogênio a 3 %, ácido sulfúrico a 30 % e ácido láctico a 10 % em temperaturas de até 60 °C. De acordo com Valmatic (2010) e The Hendrix Group (2012), esses reagentes removem as camadas de níquel e cobre, respectivamente. O ácido clorídrico, usado geralmente para remoção da camada de cromo (camada mais externa depositada), não entra em contato direto com o ABS, assim, não afeta as propriedades do polímero.

Visando substituir a solução decapante convencional empregada pelas empresas galvanizadas, aumentando a possibilidade de reciclagem do material refugado e diminuindo sua disposição em aterros, peças em ABS foram decapadas em solução contendo ácidos sulfúrico e láctico e peróxido de hidrogênio, injetadas em diferentes proporções de material virgem/decapado e suas propriedades avaliadas por análises físicas, químicas e mecânicas.

2. METODOLOGIA

2.1. Decapagem, moagem e desumidificação das peças refugadas de ABS cromado

As peças de ABS cromadas e refugadas foram cedidas pela empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli, localizada em Araquari/SC. As amostras foram decapadas com ácido clorídrico a frio (remoção do cromo) por 5 minutos e solução composta por: 15 % de ácido sulfúrico (Buschle & Lepper 96/98 %), 2,5 % de ácido láctico (Dinâmica 85% P.A.) e 10 % de peróxido de hidrogênio (Buschle & Lepper 50 %) para remoção das camadas de níquel e cobre a 60 °C, durante 10 minutos. Após a decapagem, foram trituradas em moinho de facas (Romi SFB 3310) e desumidificadas a 70 °C por 4 h em desumidificador (Ineal AI-5/ 1L).

2.2. Injeção das peças com diferentes proporções de ABS virgem e material decapado

Foram produzidas peças nas proporções de 5, 10, 15 e 20 % de ABS decapado/ ABS virgem e ABS 100 % virgem, utilizando uma injetora Otto 150 ton, cedida pela empresa Tigre (Joinville/SC). Os parâmetros de injeção foram: pressão de injeção de 100 bar, pressão de recalque de 65 bar, tempo de injeção de 1,10 s, tempo de resfriamento de 15 s e temperaturas nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 de 199,5, 211,4, 210,1, 209,4 e 199,4 °C, respectivamente. Após a injeção, as amostras foram avaliadas por inspeção visual.

2.3. Avaliação das propriedades físicas e químicas das peças em ABS injetadas

As análises descritas a seguir foram realizadas visando avaliar a influência da incorporação do material decapado nas propriedades do ABS virgem.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

2.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier - Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR)

Foi realizada para identificar os grupos químicos presentes nas amostras, com auxílio de um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrometer Frontier, equipado com acessório ATR. A faixa de análise foi de 4000 a 600 cm^{-1} , com ângulo de incidência de 45° e 32 varreduras por amostra.

2.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Utilizada para avaliar as variações de massa em função da temperatura. As curvas de TG/DTG foram obtidas em analisador termogravimétrico da marca TA, modelo Q50, com gradiente de temperatura de 25 °C a 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera inerte de N₂ a 50 mL/min.

2.3.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Empregada para avaliar os eventos e propriedades térmicas (T_g) das amostras.. As amostras foram analisadas em calorímetro da marca TA, modelo Q20, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera inerte de N₂ a 50 mL/min, gradiente de temperatura de 25 a 400 °C com isoterma de 1 minuto, seguido de resfriamento a -40 °C com isoterma de 1 minuto e reaquecimento a 400 °C.

2.3.4. Ensaio de tração

Foram realizados em cinco corpos de prova para cada amostra em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos EMIC, modelo DL-10.000, com célula de carga de 500 Kgf, velocidade de deslocamento de 5 mm/min, segundo procedimentos da norma ASTM D 3039/D 3039M-98.

2.3.5. Ensaio de dureza

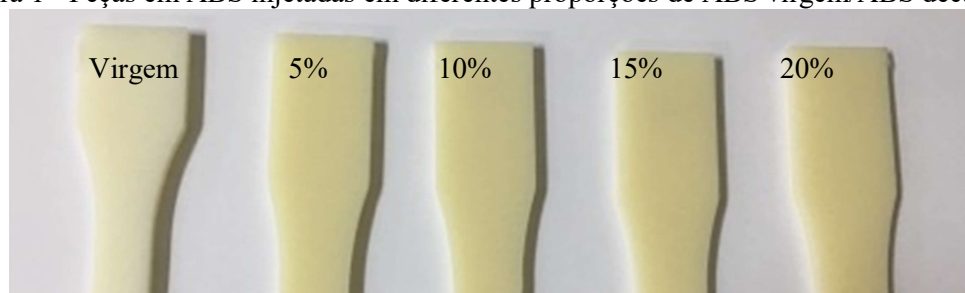
O ensaio de Dureza (Shore D) foi realizado em um durômetro da marca Wulstest, modelo SD 300, segundo a norma ASTM D-2240/75 (astm, 2000), utilizando um peso de 5 Kg e tempo de 10 s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Decapagem e injeção das amostras

Na Figura 1 são mostrados os corpos de prova injetados com diferentes proporções de material virgem/decapado.

Figura 1 - Peças em ABS injetadas em diferentes proporções de ABS virgem/ABS decapado.



Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

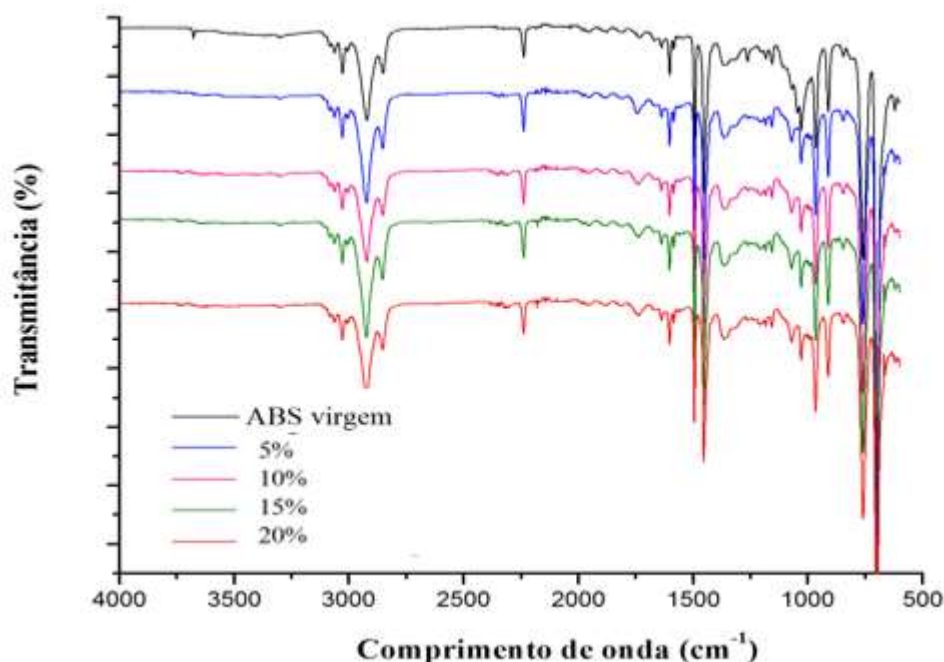
Da Figura 1, observa-se que houve um leve amarelamento das amostras com material decapado em relação ao ABS virgem. Conforme Tiganis *et al.* (2002), a degradação do butadieno é a principal variável quando se trata de amarelamento do ABS, pois ocorre degradação termo-oxidativa dessa fase, entretanto, ela se restringe à superfície do polímero.

Kurek *et al.* (2017) estudaram a decapagem de ABS cromado utilizando ácido nítrico e o escurecimento das peças ocorreu de forma muito mais significativa do que para as amostras decapadas com solução de ácidos sulfúrico e lático e peróxido de hidrogênio, possivelmente, porque o ácido nítrico degrada de forma mais intensa a superfície do ABS.

3.2 Avaliação das propriedades físicas e químicas das amostras injetadas

Os espectros FTIR para o ABS virgem e amostras com diferentes proporções de material virgem e decapado são mostrados na Figura 2. Observa-se dos espectros picos que comprovam a estrutura do ABS: ligações -C-H- aromáticas e alifáticas em $3200-3000\text{ cm}^{-1}$ e $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, respectivamente; acrilonitrila em 2237 cm^{-1} ; anel aromático do estireno entre 810 e 690 cm^{-1} ; e ligações (-C=C-) do butadieno observadas entre 1130 e 980 cm^{-1} (BOCKRIA *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2017).

Figura 2 - Espectros FTIR das amostras injetadas com ABS virgem e diferentes proporções de ABS virgem/ABS decapado.



As amostras com material decapado apresentaram diminuição das bandas entre 1130 e 980 cm^{-1} , relacionadas com a ligação (-C=C-) do polibutadieno devido à degradação do monômero, que com relação à acrilonitrila e o estireno, é o primeiro a ser oxidado por possuir ligações de menor energia. Não houve o aparecimento considerável de carbonilas ($1800-1600\text{ cm}^{-1}$), hidroxilas ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$) ou ésteres ($1200-1000\text{ cm}^{-1}$), que são geralmente formados durante os repetidos ciclos de processamento, devido à oxidação do material (KARAHALIOU *et al.*, 2009). Kurek *et al.* (2017) que empregou a

Realização



Correalização



Informações:

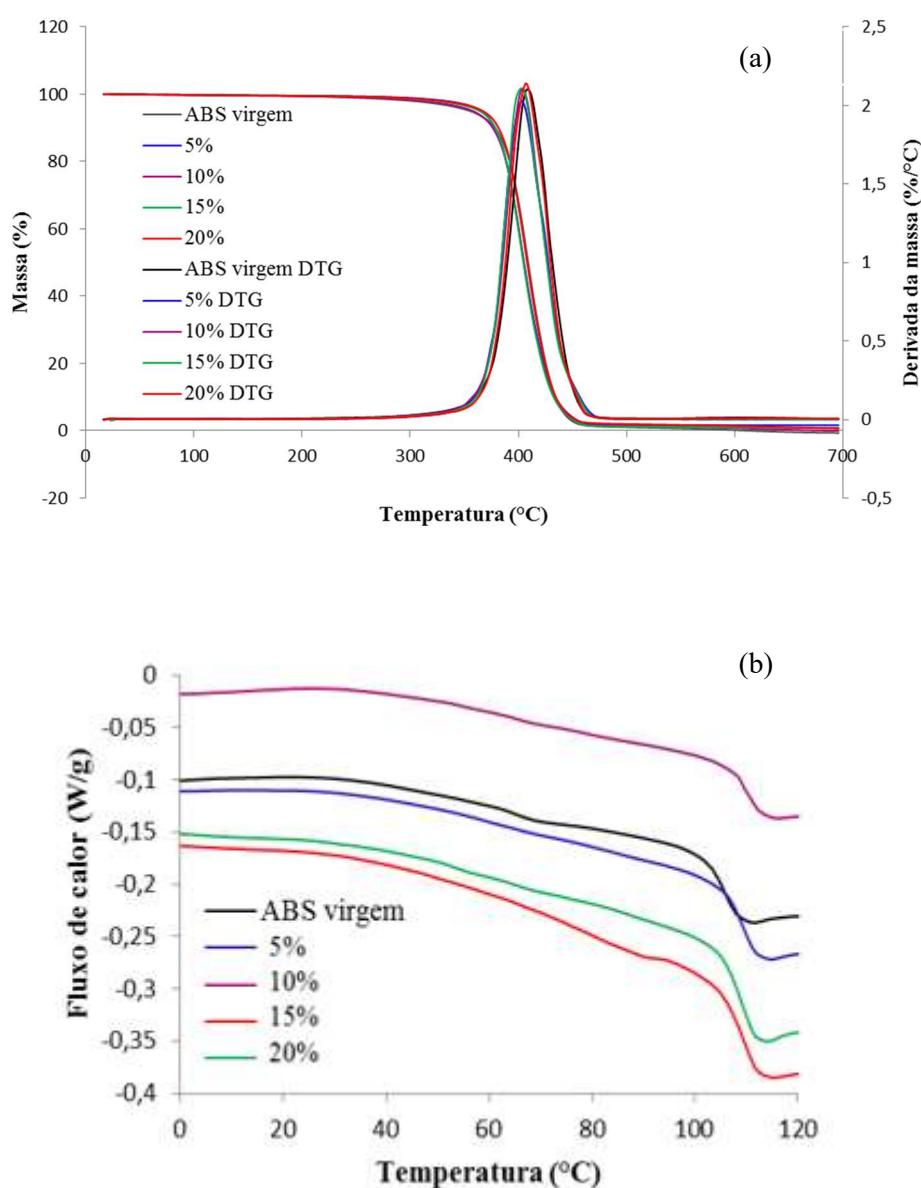
qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



solução convencional para decapar peças em ABS, observou em espectros FTIR o aparecimento de vários produtos de degradação como carbonilas, hidroxilas e ésteres.

As curvas TG/DTG e DSC são mostradas na Figura 3 (a) e (b), respectivamente. Dos termogramas (Figura 3a), verifica-se que a degradação térmica iniciou em aproximadamente 350 °C e com término em 480 °C, sendo a perda de massa máxima em 420 °C. As amostras apresentaram o mesmo comportamento térmico, ou seja, não foram verificadas alterações significativas com relação ao ABS virgem. Yousefi *et al.* (2011) obtiveram resultados parecidos, em que as temperaturas de degradação inicial e final foram de 380 e 500 °C, respectivamente.

Figura 3 - Curvas de (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras injetadas com ABS virgem e diferentes proporções de ABS virgem/ABS decapado.

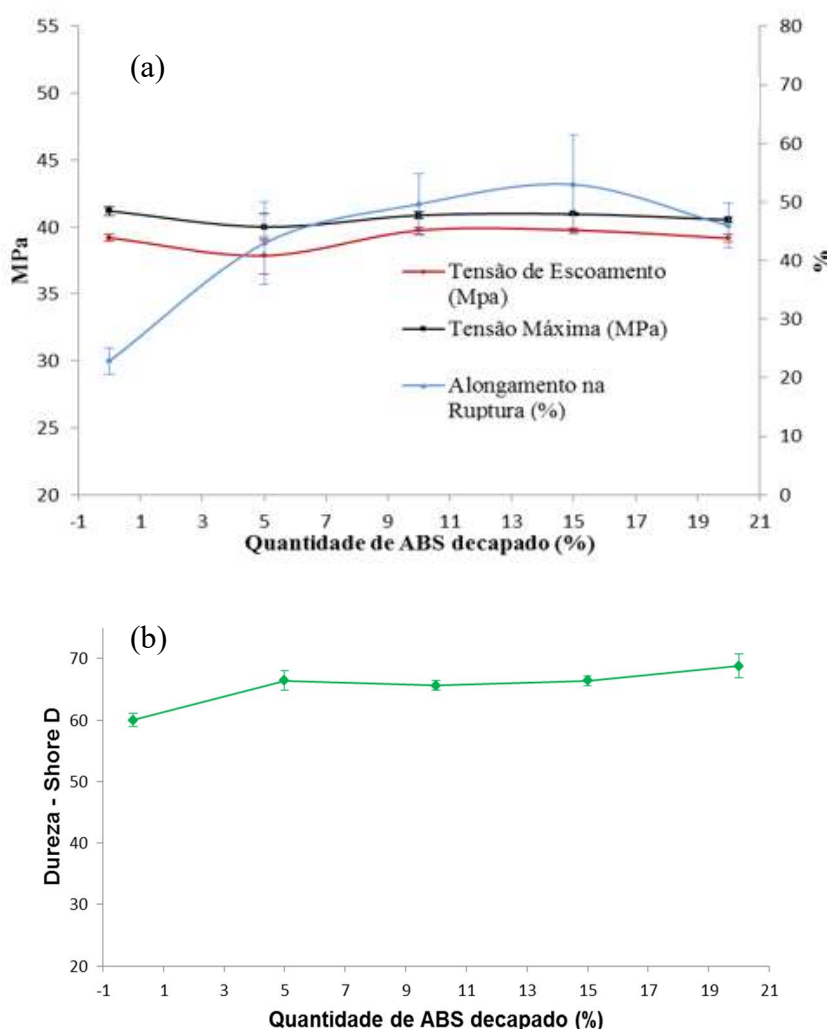




Do DSC (Figura 3b), observa-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) do ABS virgem foi de aproximadamente 107 °C e para as amostras com material decapado foi em torno de 111 °C, esse aumento pode ser devido à resíduos da solução decapante. Kurek *et al.* (2017) utilizando solução decapante com ácido nítrico verificou diminuição da T_g , devido ao ácido nítrico ocasionar grande degradação da superfície do ABS.

Na Figura 4 são mostrados os gráficos de tensão máxima (MPa), tensão de escoamento (MPa), alongamento na ruptura (%) e dureza (%) das amostras injetadas.

Figura 4 – (a) Tensão máxima (MPa), tensão de escoamento (MPa), alongamento na ruptura (%) e (b) dureza (%) das amostras injetadas com ABS virgem e diferentes proporções de ABS virgem/ABS decapado.



Da Figura 4 observa-se que não houve alterações significativas com relação à tensão máxima, tensão de escoamento e dureza das amostras com material reciclado em comparação com o ABS virgem. Estudos realizados por Peydro *et al.* (2014) mostram que quando o ABS reciclado é injetado à 220 °C os valores de dureza e resistência a tração permanecem praticamente constantes,



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
**meio ambiente,
política & economia**

revelando uma grande nível de estabilidade após vários ciclos de reprocessamento, devido a um balanço entre a reticulação e a quebra das cadeias. Porém, quando a temperatura de injeção utilizada é 260 °C, os valores dos testes mecânicos diminuem devido à grande reticulação da ligação dupla (C=C), proporcionando uma grande perda da ductilidade e limitando a aplicação do ABS reciclado.

O alongamento na ruptura do ABS virgem foi de 22,81 % e com o aumento da concentração de material decapado houve aumento de até 52,97%. Boldizar e Möller (2003) obtiveram aumento do alongamento na ruptura com aumento dos ciclos de reprocessamento e atribuíram esse fato à maior dispersão da fase borrachosa.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A solução decapante composta por ácidos sulfúrico e lático e peróxido de hidrogênio proporcionou menor degradação química oxidativa da superfície do polímero ABS quando comparada com a solução usualmente utilizada pelas empresas galvanicas, proporcionando um aumento da possibilidade de reciclagem do refugo. Porém, quando o material decapado é incorporado ao ABS virgem e é submetido ao reprocessamento por injeção, algumas alterações são observadas nas propriedades das peças injetadas quando comparadas com as do material virgem. Desta forma, torna-se importante avaliar essas propriedades para se definir a aplicação do material reciclado.

Agradecimentos

À empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli, à UNIVILLE, à CAPES e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

ASTM D 2240/75 – Determinação da dureza Shore D, 2000.

ASTM D 3039/D 3039M-98. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials, 2014.

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

BOCKRIA, J. G.; SCHLICK S. Spatial effects in the photodegradation of poly (acrylonitrile-butadiene-styrene): a study by ATR-FTIR. **Polymer**, v. 43, n. 11, p. 3239-3246, 2002.

BOLDIZAR, A.; MOLLER, K. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 2, p. 359-366, 2003.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). **Brasil perde R\$ 8 bilhões anualmente por não reciclar.** Disponível em: <
http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=11170&catid=1&Itemid=7>. Acesso em: abr 2017.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). **Apenas 13% dos resíduos sólidos urbanos no país vão para reciclagem.** Disponível em: <

Realização

 ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=29296&catid=1&Itemid=7 >. Acesso em: abr 2017.

IPEX Pressure ABS Chemical Resistance Guide, 1 ed., 2009.

KARAHALIOU, E. K.; TARANTILI, P. A. Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated Cycles of Extrusion Processing. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 11, p. 2269-2275, 2009.

KUREK, A.P.; DOTTO, M. E. R.; ARAÚJO, P. H. H.; SELLIN, N. Evaluation of the etching and chrome plating on the ABS, PVC, and PVC/ABS blends surface. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 10, 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 chrome plating. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, N. 15, p. 46131-46141, 2017.

LI, J.; CHEN, F.; YANG, L.; JIANG, L.; DAN, Y. FTIR Analysis on Aging Characteristics of ABS/PC Blends under UV- irradiation in Air. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 184, p. 361-367, 2017.

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

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, n. 8, p. 3657-3674, 2016.

PEYDRO, M. A. JUAREZ, A.; SANCHEZ-CABALLERO, S.; PLA-FERRANDO, R. Study of the mechanical properties of recycled ABS and recovery through mixing with SEBS. **ANNALS OF THE ORADEA UNIVERSITY - Fascicle of Management and Technological Engineering**, v. 1, n.1, p. 83-86, 2014.

REHAU Unlimited Polymer Solutions: Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (RAU-ABS), 2013.

THE HENDRIX GROUP: Materials & corrosion engineers. Corrosion and Resistance of Copper and Copper Alloys, Texas, 2012.

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.

VALMATIC Chemical Resistance Guide for Valves, 2010.

YOUSEFI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; GHOLAMIAN, F.; GHANBARI, D.; AMINIFAZL, A. Polymeric nanocomposite materials: Synthesis and thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene/tin sulfide (ABS/SnS). **Inorganic Chimica Acta**, v. 371, n.1, p. 1-5, 2011.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375