



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

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



TEMA
meio ambiente,
política & economia

RECICLAGEM DE PEÇAS DE ABS CROMADAS REFUGADAS E DECAPADAS COM SOLUÇÃO CONTENDO ÁCIDOS SULFÚRICO E LÁTICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

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: Peças em ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) cromadas e refugadas, devido a defeitos na camada metálica, geralmente, são submetidas à decapagem química em soluções ácidas convencionais (ácidos clorídrico e nítrico), que causam degradação do material, impedindo seu reprocessamento, sendo enviadas para aterros industriais. Visando contribuir com a reciclagem dessas peças, neste trabalho, peças em ABS cromadas foram decapadas com solução alternativa contendo ácidos sulfúrico e lático e peróxido de hidrogênio e avaliadas, por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a decapagem, as peças foram novamente cromadas e a qualidade da camada metálica depositada foi avaliada por inspeção visual e teste de adesão. Com o uso da solução decapante composta por ácidos sulfúrico e lático e peróxido de hidrogênio houve a remoção da camada metálica. Não houve variação no comportamento térmico, e foi verificado pelas micrografias de MEV um aumento no tamanho dos poros, cavidades e reentrância na superfície das amostras e, após a cromagem, as peças foram aprovadas nos testes inspeção visual e adesão, contribuindo assim, com seu reprocesso e minimização do impacto ambiental gerado pelo descarte das mesmas.

Palavras-chave: ABS, Decapagem química, Resíduos, Reciclagem

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

RECYCLING OF CHROME REFUGEES ABS PARTS AND PICKLED WITH SOLUTION CONTAINING SULFURIC AND LACTIC ACIDS AND HYDROGEN PEROXIDE

Abstract: ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) chromed and refugees ABS parts, due to defects in the metallic layer, are generally subjected to chemical etching in conventional acid solutions (hydrochloric and nitric acids), which cause degradation of the material, preventing its reprocessing, sent to industrial landfills. In order to contribute to the recycling of these pieces, in this work, chromed ABS pieces were pickled with an alternative solution with sulfuric and lactic acids and hydrogen peroxide and evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). After pickling, the pieces were chromed again and the quality of the deposited metallic layer was evaluated by visual inspection and adhesion test. With the use of the stripper solution composed with sulfuric and lactic acids and hydrogen peroxide, the metallic layer was removed. There was no change in the thermal behavior, and the SEM micrographs showed an increase in the pore size, cavities and recess in the surface of the samples and, after the chrome plating, the pieces were approved in the visual inspection and adhesion tests, thus contributing with its reprocessing and minimizing the environmental impact generated by their disposal.

Keywords: ABS, Chemical Pickling, Waste, Recycling.

1. INTRODUÇÃO

É comum a cromagem de peças em ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), com o intuito de aumentar a durabilidade e melhorar o aspecto estético da mesma (MA, *et al.*, 2013). Com a cromagem é possível associar as propriedades particulares dos polímeros com propriedades geralmente associadas aos metais, como elevada refletividade óptica, resistência à abrasão, condutividade elétrica e diferentes propriedades superficiais, além de redução dos custos e peso do produto final (KUCHLER, 2006).

Porém, durante o processo de cromagem, as peças podem apresentar defeitos, os quais ocasionam sua reprovação pela área de controle de qualidade, por não apresentarem acabamento visual uniforme em sua superfície.

Geralmente, na indústria galvânica, as peças refugadas são moídas e encaminhadas para aterro industrial, que estão cada vez mais escassos, ou comercializadas como sucata, ou ainda destinadas à aplicações que exijam propriedades inferiores às do ABS virgem. Também podem ser decapadas quimicamente, em ácidos clorídrico e nítrico, para remoção das camadas metálicas e reprocessadas. 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 (KUREK, 2018). Este reprocessamento é pouco utilizado, devido à falta de confiabilidade na qualidade das peças cromadas. A degradação ocasionada pela etapa de decapagem química, normalmente, ocorre a partir de alterações físicas, como, porosidade e rugosidade, e por alterações químicas, como, por exemplo, a quebra de cadeias e formação de novas funcionalidades químicas, o que impossibilita o reaproveitamento das peças decapadas.

Muitas vezes, materiais reciclados podem proporcionar desempenho equivalente a materiais virgens a um custo mais baixo, porém, alguns fatores como o tipo de polímero, o seu processamento original, a degradação prévia do material e o tipo de processamento a ser utilizado na reciclagem influenciam na qualidade do produto reciclado. Cada quilo de material refugado, que é reaproveitado, representa uma economia financeira para a empresa e um benefício ao meio ambiente. O ABS reciclado tem sido alvo de inúmeras pesquisas quanto ao seu desempenho no produto acabado e

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

também quanto à reintrodução em artefatos de valor agregado, porém estudos sobre a reciclagem de peças cromadas e decapadas são escassos.

Devido ao exposto, há necessidade de buscar alternativas para minimizar o impacto ambiental gerado pelas indústrias galvânicas no descarte do ABS refugado.

Visando o reprocesso de peças em ABS refugadas e contribuir para a reciclagem das mesmas, neste trabalho, peças em ABS cromadas foram decapadas com solução contendo ácidos sulfúrico e láctico e peróxido de hidrogênio e o ABS foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a decapagem, as peças foram cromadas e foi realizada inspeção visual e teste de adesão para avaliar a qualidade da deposição metálica da nova cromagem após a decapagem química com solução alternativa.

2. METODOLOGIA

Obtenção e decapagem das amostras na nova solução decapante

Foram utilizadas como amostras, peças produzidas por injeção de resina ABS GP 35 (marca BASF) e cromadas pelo processo convencional (condicionamento, neutralização, ativação, aceleração, deposição química de níquel, deposição eletrolítica de cobre, níquel e cromo), cedidas pela empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli (Araquari/SC).

Após a inspeção visual das amostras cromadas, realizada pela área da qualidade, as peças que apresentaram defeitos oriundos do processo de cromagem, como camada metálica incompleta, manchas, riscos, porosidade, entre outros foram utilizadas para os testes com a nova solução decapante. As peças foram decapadas primeiramente em ácido clorídrico por 5 min para a remoção do cromo, enxaguadas e inseridas na nova solução decapante composta por ácidos sulfúrico e láctico e peróxido de hidrogênio conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes e seus respectivos volumes

Reagente	Volume (mL)
Ácido Sulfúrico	150
Ácido Láctico	25
Peróxido de Hidrogênio	100
Água	225

As amostras foram imersas na solução decapante por 10 e 20 min. Na Tabela 2 estão apresentadas a identificação das amostras de ABS virgem e ABS cromado de acordo com o tempo de imersão na solução decapante.

Tabela 2 – Identificação das amostras.

Amostra	Procedimento
AM 00	ABS virgem
AM 01 10	ABS cromado e decapado por 10 minutos
AM 01 20	ABS cromado e decapado por 20 minutos

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

Avaliação das amostras após a decapagem química

Análise Termogravimétrica (TGA): As amostras foram analisadas 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 de 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 min seguido de resfriamento a 40 °C com isoterma de 1 min e reaquecimento a 125 °C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Para avaliar as alterações na morfologia da superfície das amostras de ABS, as peças foram cortadas em pedaços pequenos, metalizadas com ouro para tornarem-se eletricamente condutoras e então analisadas em microscópio eletrônico de varredura, marca ZAISS, do Centro de Caracterização de Materiais (CCT) da UDESC – Joinville/SC.

Avaliação da camada metálica nas amostras em ABS cromadas

Inspeção Visual: A avaliação da deposição da camada metálica das amostras de ABS cromadas foi realizada por inspeção visual, na empresa Sigmacrom, Araquari - SC, analisando-se a presença de defeitos, como deposição incompleta do metal e peças danificadas, seguindo a norma ASTM B604-91 (ASTM, 2008).

Testes de Adesão - Corte em Grade: O teste de adesão na camada metálica depositada foi realizado utilizando um equipamento para corte cruzado da marca Elcometer, seguindo a norma ASTM D 3359 (ASTM, 2015). 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 por repuxo para avaliação da adesão metálica.

Teste de adesão - Choque Térmico: A verificação da aderência do revestimento metálico foi realizada de acordo com a norma NBR 10283 (NBR, 2008). As peças foram imersas em água, a temperatura de 70 ±2 °C durante 15 min e imediatamente transferidas para outro recipiente com água a temperatura de 10 ±2 °C durante 15 min, realizando três ciclos alternando o quente e frio. Para a avaliação, após os três ciclos não poderá haver descascamento ou qualquer tipo de alteração na camada metálica depositada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Avaliação das amostras após a decapagem química

A Figura 1 apresenta as curvas de TG/DTG obtidas por TGA para as amostras de ABS virgem e amostras decapadas.

Realização



Correalização



Informações:

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



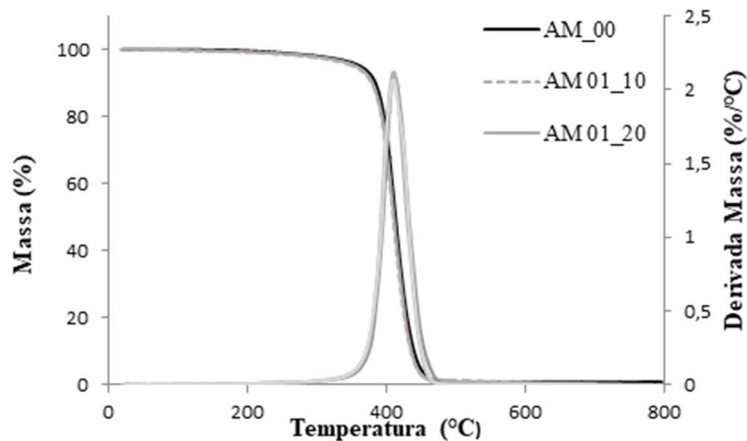
11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

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



TEMA
meio ambiente,
política & economia

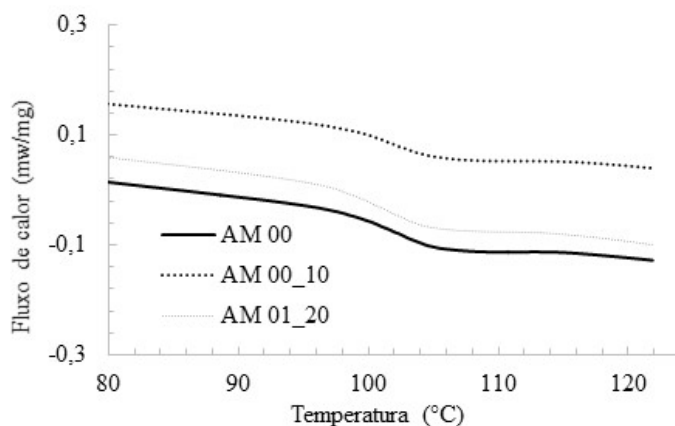
Figura 1 – Curvas de TG/DTG das amostras de ABS virgem e decapadas por 10 e 20 min.



Observou-se dos termogramas TG/DTG (Figura 1 (a e b)) que não houveram alterações significativas quanto à estabilidade térmica das amostras decapadas quando comparadas com a amostra de ABS virgem. Foi observado um único estágio de decomposição térmica para todas as amostras, com início da temperatura de degradação em aproximadamente 346 °C, com o pico máximo em 412 °C, e temperatura final de decomposição térmica em 475 °C. Em outros estudos também foi verificado apenas um estágio de degradação, porém a temperatura variou, estas diferenças podem estar relacionadas à origem da resina de ABS, uma vez que podem apresentar proporções diferentes de acrilonitrila, butadieno e estireno (FENG *et al.*, 2016).

De acordo com Suzuki e Wilkie (1995) e Kurek *et al.* (2016), a evolução do termopolímero ABS pode ser considerada a mesma que a dos seus componentes e inicia-se com o butadieno e segue para estireno-acrilonitrila. A Figura 2 apresenta as curvas de DSC para as amostras de ABS virgem e amostras decapadas.

Figura 2 – Curvas de DSC das amostras de ABS virgem e decapadas por 10 e 20 min.



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

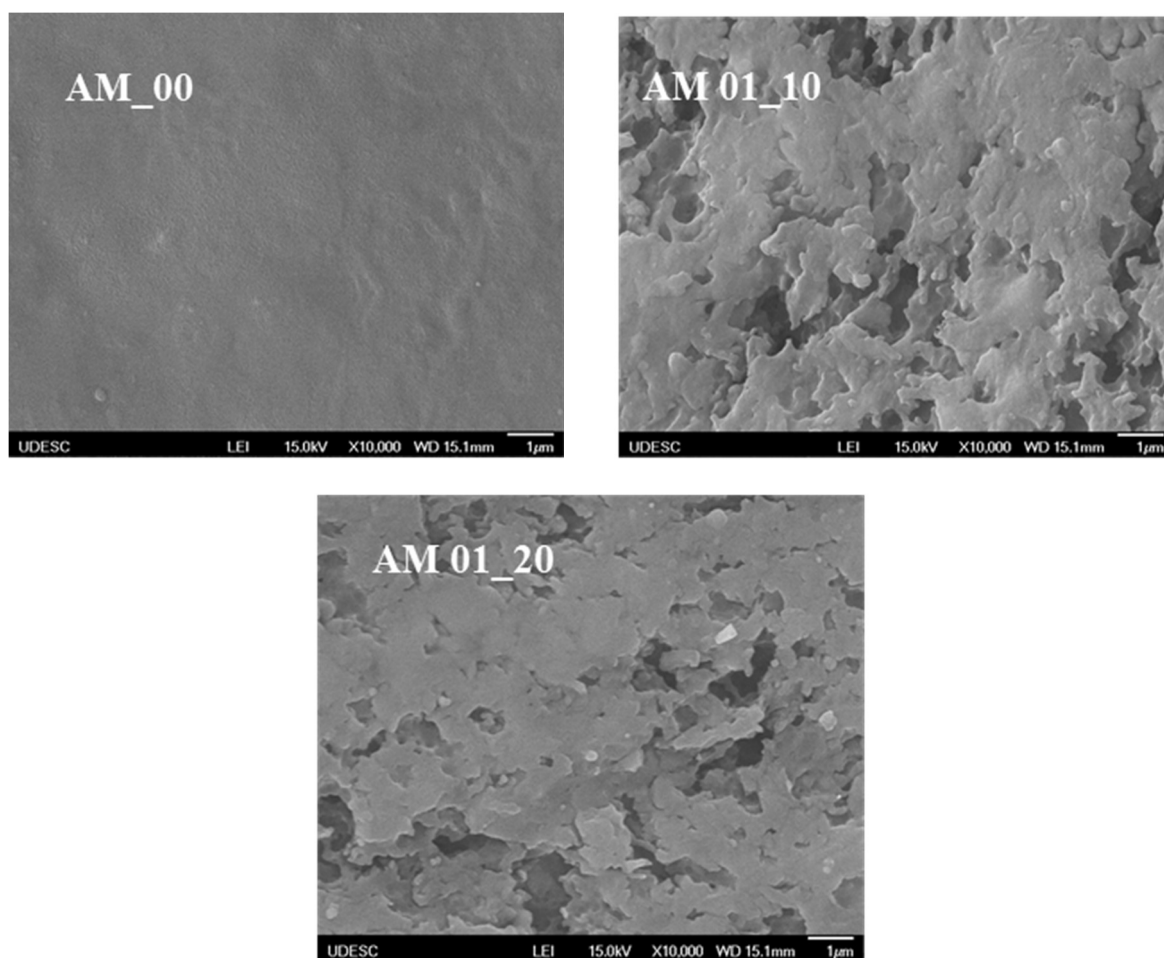


TEMA
meio ambiente,
política & economia

Das curvas calorimétricas (DSC) (Figura 2) observou-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) da amostra de ABS virgem e das amostras decapadas apresentaram valores de aproximadamente 102 a 104 °C. Sendo valores similares ao encontrado por Zenkiewicz *et al.* (2009), de 104,2 °C. Segundo Polli *et al.* (2009) esse valor pode variar de acordo com a quantidade de cada monômero existente no polímero, sendo a acrilonitrila de maior influência, ou seja, quanto maior quantidade de acrilonitrila, maior a estabilidade térmica e consequentemente maior a T_g .

Na Figura 3 são apresentadas as micrografias (MEV) da superfície da amostra de ABS virgem e das amostras imersas na solução decapante por 10 e 20 min.

Figura 3 –MEV da superfície das amostras de ABS virgem e decapadas.



Das micrografias apresentadas na Figura 3, para a amostra de ABS virgem (AM_00), observa-se uma superfície relativamente lisa, nota-se ainda a presença de pequenas ondulações, ocasionadas provavelmente pelas imperfeições do polimento realizadas no molde de injeção. Comparando as micrografias da amostra AM_00 com as AM_01_10 e AM_01_20, observou-se que a decapagem química ocasiona poros e reentrâncias bem distribuídas, com diferentes tamanhos e formas.

Segundo Mandich *et al.* (1993), Zhao e Wang (2013) e Oliveira *et al.* (2016), essas alterações na morfologia das amostras devem-se ao processo de condicionamento com solução

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

sulfocrômica e também pelas condições operacionais pelo qual as peças passaram, onde os poros são formados na superfície do ABS devido a remoção de esferas de butadieno, que se oxida mais rapidamente do que a fase SAN (acrilonitrila-estireno).

Avaliação da camada metálica nas amostras em ABS cromadas

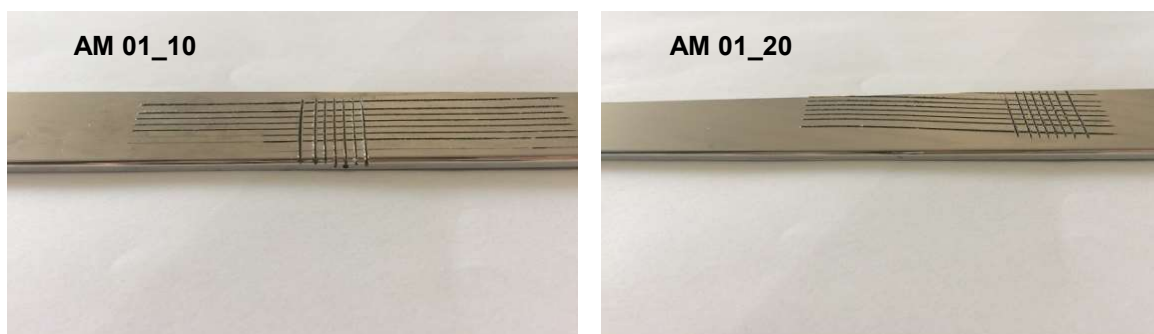
Da análise de inspeção visual, verificou-se que as peças não apresentaram defeitos oriundos do processo de cromagem, como por exemplo: aspereza, camada cromada incompleta, bolhas, entre outros, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Peças de ABS cromadas, ABS virgem (AM 00), e peças cromadas após a decapagem (AM 01_10 e AM 01_20).



Nas Figuras 5 e 6 são mostrados os resultados do teste de adesão por corte em grade e choque térmico, realizados nas amostras AM 01_10 e AM 01_20 cromadas após a decapagem com a solução decapante de ácidos sulfúrico e lático e peróxido de hidrogênio.

Figura 5 – Teste de adesão - corte em grade.



Realização

ABES-RS



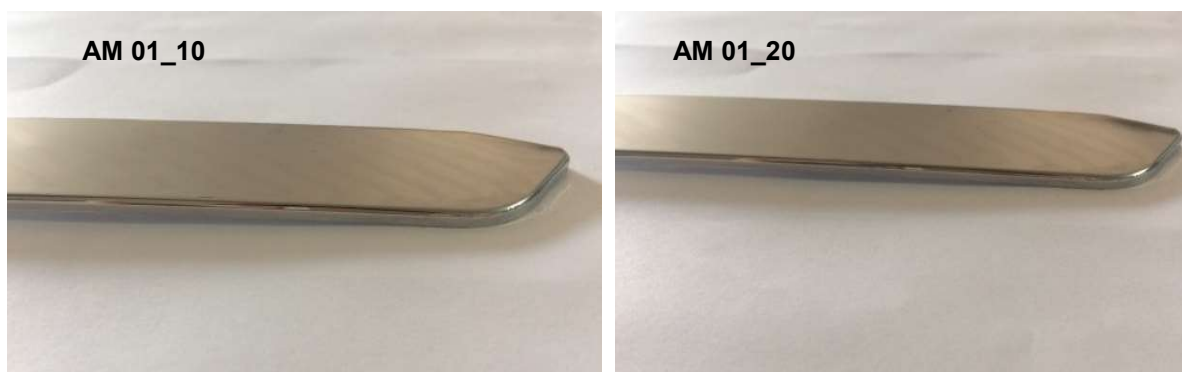
Correalização



Informações:

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

Figura 6 – Peças de ABS cromadas após o teste de adesão por choque térmico



Das Figuras 5 e 6, observa-se que as amostras não apresentaram remoção da camada metálica nos testes de adesão, sendo todas aprovadas. O percentual de material aderido na fita foi baixo e se manteve para todas as amostras, comprovando assim que não houve deficiência na adesão entre a camada metálica e o polímero.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A decapagem química com a solução alternativa de ácidos sulfúrico e láctico e peróxido de hidrogênio ocasionou a remoção da camada metálica da superfície das peças em ABS cromadas. Pelas análises de TGA e DSC observou-se que não houveram variação no comportamento térmico das amostras decapadas comparando-a com a amostra de ABS virgem, ou seja, a solução decapante utilizada remove apenas a camada metálica, sem causar degradação térmica no material. Pelas micrografias de MEV notou-se a formação de microporos, microvales e reentrâncias, o que favorece a deposição da camada metálica. Portanto, a solução decapante utilizada neste trabalho possibilita o reprocessamento das peças em ABS cromadas refugadas, auxiliando na diminuição do impacto ambiental gerado pelos resíduos industriais galvânicos e na redução dos gastos com matéria-prima das indústrias galvânicas, que foram o foco do presente trabalho.

Agradecimentos

A empresa brasileira Sigmacrom pelo uso dos processos de injeção, cromagem e decapagem e pelo uso do laboratório, às universidades UDESC e UNIVILLE pelas análises, ao CNPQ e a CAPES pelo apoio financeiro.

5. REFERÊNCIAS

ABNT NBR10283: Revestimentos eletrolíticos de metais e plásticos sanitários – 2008.

ASTM B604-91 - Standard Specification for Decorative Electroplated coatings of Copper Plus Nickel Plus Chromium on Plastics, 2008.

ASTM D 3359 - Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, 2015.

Realização



Correalização



Informações:

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

FENG, J.; CARPANESE, C.; FINA, A. Thermal decomposition investigation of ABS containing Lewis-acid type metal salts, *Polymer Degradation and Stability*, n. 129, p. 319-327, 2016.

KUCHLER, Michel Marino. Avaliação da Metalização de Polímeros pelo Processo de Magnetron Sputtering: um Estudo Preliminar. 2006. 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

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, 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, p. 46131-46141, 2018.

MA, Q.; ZHAO, W.; LI, X.; LI, L.; WANG, Z.; Study of an environment-friendly surface pretreatment of ABS-polycarbonate surface for adhesion improvement, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v. 44, p. 243-249, 2013.

MANDICH, N. V.; KRULIK, G. A. On the mechanisms of plating on plastics. *Plating and Surface Finishing*, v. 80, p. 68-73, 1993.

POLLI, H.; PONTES, L. A. M.; ARAUJO, A. S.; BARROS, J. M. F.; FERNANDES JR, V. J. Degradation behavior and kinetic study of ABS polymer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 95, p. 131-134, 2009.

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, 2016.

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

ZENKIEWICZ, M.; RYTLEWSKI, P.; MORACZEWSKI, K.; STEP CZYNSKA, M.; KARASIEWICZ, T.; MALINOWSKI, R.; OSTROWICKI, W. Some effects of multiple injection moulding on selected properties of ABS. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 37, p. 361-368, 2009.

ZHAO, W. X.; WANG, Z. L. Adhesion improvement of electroless copper to ABS resin by low environmental pollution surface etching system. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v.91, p. 149-155, 2013.

Realização



Correalização



Informações:

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