

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO E RECICLAGEM DA CARÇA POLIMÉRICA DE
MONITORES DE TUBOS DE RAIOS CATÓDICOS PÓS-CONSUMO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Engenheira de Materiais Adjanara Preis Gabriel

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Co-Orientadora: Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, 03 de dezembro de 2012.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO E RECICLAGEM DA CARÇA POLIMÉRICA DE
MONITORES DE TUBOS DE RAIOS CATÓDICOS PÓS-CONSUMO**

Engenheira de Materiais Adjanara Preis Gabriel

Orientador: Dr. Hugo Marcelo Veit

Co-Orientadora: Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, 03 de dezembro de 2012.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Co-Orientadora: Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Maria Laura Bosko

Facultad de Ingeniería Química E Facultad de Ingeniería y Ciencia Hídricas

Universidad Nacional Del Litoral – Argentina

Prof. Dr. José Luis Neves Xavier

Ministério do Meio Ambiente – Governo Federal

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 03 de dezembro de 2012.

Dedico esta conquista aos meus pais, Ademir e Alaíde, que me apoiaram em todos os momentos e sempre acreditaram em mim, aos meus irmãos, Aionara e Ademir Júnior, grandes companheiros e ao meu amigo e esposo Ezequiel, pela compreensão sempre!

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho envolveu a ajuda de diversas pessoas, às quais gostaria muito de agradecer:

Agradeço de forma especial, ao Professor e orientador Hugo Marcelo Veit, e a Professora Co-orientadora Ruth M. C. Santana, pela ajuda, confiança, dedicação, orientação e tempo empregado durante esse projeto.

Aos laboratórios que me apoiaram nas realizações dos ensaios, em especial o LACOR e o LAPOL.

Gostaria de agradecer também a Capes pela concessão da bolsa de mestrado para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório, que souberam ser companheiros e com os quais vivi muitos bons momentos.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais que ajudaram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

Aos amigos de infância, e também os recentes, que estão comigo até hoje.

Aos meus pais e irmãos, pelo apoio incansável, pelo desenvolvimento pessoal e profissional.

À minha família que sempre esteve ao meu lado.

À Ezequiel Antonin, que esteve comigo durante o desenvolvimento deste trabalho me apoiando e incentivando.

À todos que contribuíram para a execução deste trabalho direta ou indiretamente.

E a Deus, que sempre esteve no meu caminho, guiando meus passos, iluminando e amparando nos momentos difíceis.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	6
2.1 Objetivos Gerais	6
2.2. Objetivos Específicos	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Resíduos Eletroeletrônicos.....	7
3.2 Monitores	12
3.2.1 Processos de Fabricação	14
3.2.2 Composição dos Monitores CRTs.....	14
3.3 Reciclagem de Monitores CRTs	18
3.3.1 Processos de Reciclagem.....	21
3.3.1.1 Reciclagem Mecânica.....	22
3.3.1.2 Reciclagem Química.....	24
3.3.1.3 Reciclagem Energética	24
3.4 Legislação	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Coleta e separação por marca e modelo.....	28
4.2 Desmontagem, pesagem e identificação	28
4.3 Fluxograma	30
4.4 Moagem e Injeção	31
4.5 Caracterização	33
4.5.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.5.2 Densidade	34
4.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	34
4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4.6 Ensaio Mecânicos	36
4.6.1 Dureza.....	36

4.6.2 Impacto	37
4.6.3 Flexão	39
4.6.4 Tração	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Coleta e separação por marca e modelo	41
5.2 Desmontagem e pesagem	41
5.3 Moagem e Injeção	43
5.4 Caracterização	44
5.4.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	44
5.4.2 Densidade	48
5.4.3 Análise termogravimétrica - TGA	49
5.5 Ensaio Mecânico	55
5.5.1 Dureza	55
5.5.2 Impacto	57
5.5.3 Flexão	59
5.5.4 Tração	61
5.5.5 Morfologia na superfície da Fratura (MEV)	64
6 CONCLUSÕES	69
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem de monitores descartados em um centro de triagem na cidade de Porto Alegre, ano de 2012 (Fonte Google Imagens).....	11
Figura 2: Imagem de Monitores do tipo CRT. (a) modelo de um monitor mais atual (b) modelo de um monitor mais antigo.	12
Figura 3: Distribuição mássica dos componentes dos monitores CRT.	15
Figura 4: Tubo de imagem encontrado no interior de um monitor CRT.....	16
Figura 5: Carcaça Polimérica de um monitor CRT.	16
Figura 6: Placa de Circuito Impresso encontrada no interior de um monitor CRT.....	18
Figura 7: Estrutura química da Acrilonitrila – Butadieno – Estireno.....	19
Figura 8: Mecanismo de formação do copolímero grafitizado PB-PS onde R●=qualquer radical formado no meio reacional.	20
Figura 9: Representação dos processos logísticos reversos e diretos	26
Figura 10: Componentes encontrados na desmontagem de um monitor: (a) Carcaça polimérica, (b) placa de circuito impresso e (c) tubo de raio catódico.....	29
Figura 11: Símbolo do ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno) encontrado no interior da carcaça polimérica dos monitores CRTs	29
Figura 12: Fluxograma das etapas realizadas no trabalho	30
Figura 13: Moinho de facas marca Rone modelo SRB 2305, utilizado no processo de reciclagem das carcaças poliméricas dos monitores CRTs.	32
Figura 14: Injetora marca Battenfeld Plus 350 utilizada no processo de injeção dos materiais, com temperatura de 200 °C e 50 Bar de pressão.....	33
Figura 15: Equipamento marca TA Instruments e modelo TGA 2050, utilizado para análise de TGA utilizado na caracterização dos materiais	35
Figura 16: Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JSM 6060 (MEV).....	36
Figura 17: Equipamento utilizado para o ensaio de Dureza, Marca Woltest Sd 300, seguindo a norma ASTM D2240-05 (2010).	37
Figura 18: Equipamento para ensaio de Impacto, marca Ceast, modelo Impactor II, realizado de acordo com a norma ASTM D256-06 (2009).....	38
Figura 19: Exemplo de amostra preparada para o ensaio de impacto, com detalhe do entalhe.	38

Figura 20: Equipamento utilizado para ensaio de Flexão, marca Instron, modelo 3369, realizado de acordo com a norma ASTM D-790-10 (2011).....	39
Figura 21: Exemplo de material obtido na moagem para obtenção dos corpos de prova para ensaios.	43
Figura 22: Corpos de prova utilizados para ensaios mecânicos, onde percebe-se diferença na tonalidade das cores obtidas.	44
Figura 23: Análise de FTIR referente as amostras de 1 a 8 das carcaças dos monitores.	47
Figura 24: Resultados do ensaio de densidade do material moído (a) e injetado (b).	49
Figura 25: Resultados do ensaio de TGA. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3;.....	54
Figura 26: Exemplo de amostra utilizada no ensaio de dureza, onde é possível perceber os pontos penetrados pelo identador.	56
Figura 27: Resultados obtidos no ensaio de dureza das amostras avaliadas.	57
Figura 28: Exemplo de amostra utilizada no ensaio de impacto, onde é possível perceber a fratura do corpo de prova.....	57
Figura 29: Resultados obtidos no ensaio de impacto das amostras avaliadas.	59
Figura 30: Exemplos de amostras utilizadas para ensaio de Flexão, onde é possível verificar a flexão que o material foi submetido.	59
Figura 31: Resultados obtidos no ensaio de Flexão relativos a Tensão Máxima (a) e Módulo de Elasticidade (b).	61
Figura 32: Corpo de prova da amostra injetada segundo a norma ASTM D638-08 após ensaio de tração.....	62
Figura 33: Imagens da superfície da fratura por microscopia eletrônica de varredura correspondente as amostras após ensaio de tração. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4; (e) amostra 5; (f) amostra 6; (g) amostra 7; (h) amostra 8.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Percentual de crescimento do mercado de computadores nos EUA e no mundo.....	9
Tabela 2: Relação citando os 15 países que mais possuem computadores em uso (2010).	10
Tabela 3: Monitores coletados divididos por marca e ano de fabricação.....	28
Tabela 4: Proporção da massa da carcaça polimérica em relação a todo o monitor.	42
Tabela 5: Resumo das propriedades encontradas no ensaio de TGA.....	54
Tabela 6: Resultados obtidos no ensaio de tração.	63

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS – Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CRT – Cathode ray tube (Tubos de Raios Catódicos)
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HIPS – Poliestireno de Alto Impacto
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ISO – International Organization For Standardization
LCD – Liquid crystal display (Tela de Cristal Líquido)
LED – Light-emitting diode (Diodo Emissor de Luz)
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR – Norma Brasileira
ONU – Organização das nações unidas
PC – Policarbonato
PCI – Placa de Circuito Impresso
PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos
PS – Poliestireno
RoHS – Restriction of Certain Hazardous Substances
Pnuma – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
SAN – Estireno-Acrilonitrila
TGA – Análise Termogravimétrica
UE – União Européia
UNEP – United Nations Environment Programme
WEEE – Waste Electrical and Electronic Equipment

RESUMO

Os produtos eletroeletrônicos descartados de forma incorreta representam um tipo de resíduo sólido em ascensão a nível mundial. Lixo eletrônico, “e-lixo”, resíduos eletroeletrônicos, entre outros; são termos comumente utilizados para equipamentos eletrônicos quando estes tornam-se obsoletos e são descartados. A substituição muito rápida da tecnologia CRT (tubos de raios catódicos), empregados em monitores e televisores, pelas tecnologias LCD, LED e Plasma é um dos exemplos de produtos que tem gerado uma quantidade muito grande de resíduos, devido a uma infinidade de aparelhos obsoletos descartados a cada ano, ocasionando perdas econômicas e poluição ambiental. Os monitores do tipo CRT, são compostos por materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos, entre os quais encontram-se materiais de alto e baixo valor econômico e também alguns materiais tóxicos. Este trabalho está focado na carcaça dos monitores tipo CRT, que são compostos por polímeros, visando a sua caracterização e reciclagem. Foram coletados monitores danificados ou obsoletos, de diferentes marcas, ano de fabricação, tamanho e cor. As carcaças foram separadas por marca, caracterizadas, cominuídas e injetadas para obter os corpos de provas, para ensaios mecânicos. Os resultados da caracterização por Infravermelho (FTIR) mostraram que as carcaças, independentes de marca e ano de fabricação, utilizam o mesmo material polimérico na sua manufatura (ABS). Também foi possível verificar que com o passar do tempo, o material da carcaça do monitor não teve uma mudança na sua composição polimérica, pois comparando resultados de ensaios em monitores com mais de 5 anos de diferença, nota-se que o tipo de material polimérico utilizado é o mesmo. Os resultados dos ensaios mecânicos de impacto, tração, flexão e dureza apresentaram variações nas diferentes marcas, provavelmente, por possuírem composições específicas com relação a cargas e aditivos. Estas variações também puderam ser verificadas pelo tipo da superfície de fratura dos corpos de prova após ensaio de tração. Esta análise foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os ensaios mecânicos mostraram, de uma forma geral, que os polímeros reciclados de ABS possuem características mecânicas que permitem a sua reutilização. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o material reciclado das carcaças poliméricas dos monitores CRT apresentou desempenho mecânico satisfatório, viabilizando a sua reciclagem.

ABSTRACT

The electronic products discarded improperly represent a type of solid waste in the ascendancy worldwide. Electronic waste, "e-waste", among others, are terms commonly used in electronics when they become obsolete and are discarded. The very rapid replacement CRT (cathode ray tube) technology, used in televisions and monitors, to LCD, LED and Plasma technologies is one of the examples of products that have generated a large amount of waste, due to the infinity of scrap and obsolete equipment discarded each year, causing economic losses and environmental pollution. The CRT monitors are composed of polymeric, metals and ceramics materials, among which are materials of high and low economic value and also some toxic materials. This work is focused on CRT monitors frames, which are composed of polymers, in order to characterize and recycling. Monitors, damaged or obsolete, from different brands, year of manufacture, size and color were collected. The frames were separated by brand, characterized, comminuted and injected to obtain samples for mechanical tests. The results of infrared (FTIR) characterization showed that the frames, independent of brand and year of manufacture, use the same polymer material in its manufacture (ABS). It was also observed that over time, the material of the monitor frames didn't change in relation to polymer composition, because comparing monitors with more than 5 years difference, the type of polymeric material used is the same. The results of mechanical tests of impact, tensile, flexural and hardness showed variations in different brands, probably because the specific compositions in relation to fillers and additives. These variations also could be verified by the type of the surface fracture of the samples after tensile test. This analysis was performed using scanning electron microscopy (SEM). The mechanical tests showed, in general, the ABS polymers recycled have mechanical properties that allow its reuse. Based on the obtained results it can be concluded that the polymer recycled, of CRT monitors frames, showed satisfactory mechanical performance, enabling its recycling.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos grandes problemas enfrentados pela sociedade é a enorme quantidade de resíduos sólidos gerados e que não possuem um destino adequado. Uma parcela destes resíduos é composta por equipamentos eletroeletrônicos, tais como baterias, telefones celulares, computadores, placas de circuito impresso (utilizadas em eletroeletrônicos), monitores, impressoras, dentre outros, que chegam ao fim da sua vida útil, devido a avarias ou obsolescência tecnológica ⁽¹⁾.

Estimativas indicam a geração de cerca de 40 milhões de toneladas destes resíduos a cada ano, ou seja, aproximadamente 5% dos resíduos sólidos gerados no mundo. A maior parte destas sucatas é descartada junto com o lixo doméstico ocasionando poluição ambiental e perda de materiais, ou então, ficam guardadas em casa ou em depósitos a espera de uma destinação final ⁽²⁾.

Dados da UNEP ⁽³⁾ de 2012 alertam que as vendas de produtos eletrônicos em todos os países devem subir acentuadamente nos próximos 10 anos. E, a menos que ações para coletar adequadamente e reciclar materiais seja intensificada, muitos países em desenvolvimento irão enfrentar volumes significativos de resíduos eletroeletrônicos com consequências graves para o ambiente e a saúde pública.

Segundo Macauley et al ⁽⁴⁾, devido a uma melhora da tecnologia na fabricação de produtos eletrônicos, o computador pessoal pode ser considerado como um produto eletrônico com curto ciclo de vida útil, ou seja, será descartado rapidamente. Isto resulta em uma grande quantidade de resíduos eletrônicos. Fatores críticos na situação dos resíduos eletroeletrônicos é a rápida obsolescência tecnológica; a redução planejada por parte dos fabricantes do tempo de vida útil dos produtos; os altos custos para a manutenção e conserto de equipamentos usados, além dos estímulos ao consumo insustentável, muito presente em nossa sociedade que através de campanhas de marketing, associam a posse de bens à qualidade de vida e a sua substituição constante à modernidade ⁽⁵⁾.

Além da necessidade de repensar o consumo e a forma de produção desses equipamentos, a reciclagem dos materiais aparece como uma saída ambientalmente possível. Grande parte dos componentes de computadores e outros eletrônicos, a princípio, podem ser reciclados abrangendo inclusive os materiais tóxicos. Órgãos como a ONU vêm pressionando

os governos internacionais, para a criação de políticas nesse sentido e que também estimulem o prolongamento da vida útil dos aparelhos eletrônicos ⁽⁴⁾.

Desta forma, são necessárias ações para coletar adequadamente esse tipo de resíduo, evitando o contato com outros materiais e, especialmente, a disposição direta sobre o solo e exposição às intempéries evitando assim a contaminação do solo, lagos, rios e lençóis freáticos devido a presença de materiais tóxicos em sua composição, como chumbo, mercúrio, cádmio e compostos bromados ⁽⁴⁾.

Associado a uma coleta adequada, programas de reciclagem devem ser intensificados, pois muitos países em desenvolvimento, entre eles o Brasil, irão enfrentar volumes significativos de geração de resíduos eletroeletrônicos nos próximos anos, permitindo não só a proteção ambiental, mas também a recuperação de materiais interessantes do ponto de vista econômico, como diversos tipos de polímeros, vidros e metais ^(6, 7).

Inúmeros países têm adotado legislações severas aos efeitos nocivos causados por materiais inadequados, utilizados na fabricação de diversos produtos que, após o uso, são descartados sem os devidos tratamentos. Pelo menos 85% do resíduo eletroeletrônico gerado na União Européia terá de ser reciclado até 2020 devido as novas regras que já entraram ou estão entrando em vigor. A Atualização da Diretiva para Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (WEEE) aconteceu depois de discussões sobre como melhorar a recuperação de computadores e resíduos elétricos e eletrônicos, muito dos quais são hoje despejados em aterros ou mandado ao exterior por causa dos altos custos de reciclagem.

De acordo com a legislação adotada pelo Parlamento Europeu, em janeiro de 2012, e apoiada por líderes nacionais, países da União Européia terão de recuperar 45 toneladas de lixo eletrônico para cada 100 toneladas de bens vendidos até 2016, e isto terá de alcançar 65% das vendas até 2019, ou o equivalente a 85% de todo o lixo eletrônico gerado ⁽⁸⁾. Existem também outras diretivas da União Européia, a RoHS (Restrição de Certas Substâncias Perigosas) que proíbe que certas substâncias, como Cádmio, Mercúrio, Cromo e Chumbo, sejam usadas em processos de fabricação de novos produtos ⁽⁹⁾. No Brasil está entrando em vigor a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que torna a logística reversa obrigatória e diz que a responsabilidade sobre os resíduos é de todos: governo, empresas e cidadãos ⁽¹⁰⁾.

Segundo dados da *Computer Industry Almanac* ⁽¹¹⁾, a quantidade de resíduos eletrônicos inutilizáveis é próxima a 1,5 bilhões de unidade em todo mundo. De acordo com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Pnuma), o Brasil é o país que mais produz lixo eletrônico, por habitante, entre os países em crescimento. Seus números chegam a 96,8 mil toneladas de computadores por ano ⁽¹²⁾.

Dos computadores vendidos no Brasil, no primeiro semestre de 2012, 45% foram *desktops* e 55% *notebooks* (que incluem *netbooks*, *ultrabooks* e ultrafinos). Essa diversidade de produtos é cada vez maior e atende o gosto e a necessidade específica do consumidor. O usuário doméstico tende a preferir a portabilidade dos *notebooks* e as empresas pelos *desktops*. Do total de computadores comercializados, 27% foram destinados ao segmento corporativo, 67% ao segmento doméstico e 6% para Governo e educação ⁽¹³⁾.

Para Ching-Hwa et al ⁽¹⁴⁾, um computador pessoal do tipo *desktop* consiste de três unidades principais: máquina principal (CPU), monitor e teclado. Até pouco tempo atrás, poderia se vincular a venda de cada *desktop* a venda de um monitor do tipo CRT, porém, hoje em dia estes monitores fazem parte do lixo eletrônico. Eles passaram por um processo de evolução tecnológica, principalmente devido ao surgimento das telas de LCD (telas de cristal líquido), LED (Diodo emissor de Luz) e o Plasma, utilizadas tanto em pequenas como em grandes telas. Isso tem gerado uma quantidade muito grande de resíduos aliado a um passivo muito grande pela utilização da tecnologia CRT ao longo dos últimos 60 anos em televisores e monitores ⁽¹⁵⁾.

Segundo Gutierrez ⁽¹⁶⁾, em 2005, o mercado mundial de telas planas (LCD, LED e Plasma) foi de US\$ 74 bilhões, sendo o LCD responsável por US\$ 60 bilhões, que é a tecnologia que vem substituindo o CRT, principalmente no que se refere a monitores de computador. A venda de monitores LCD no mercado brasileiro cresceu 200% nos seis primeiros meses de 2007 em relação ao mesmo período de 2006. Segundo o estudo, de janeiro a julho foram contabilizadas vendas de aproximadamente 4 milhões de monitores no País, somados os LCD e os CRT, alcançando 9 milhões de monitores até o final de 2007. Em 2012, as vendas de CRT irão variar entre 3 a 4% em relação a procura pelos consumidores enquanto que os LCD terão uma procura entre 10 e 11%. O restante será de LED, que lidera a procura com 85 a 87% da preferência ⁽¹³⁾.

Em um monitor do tipo CRT são encontrados diversos materiais perigosos como, por exemplo, revestimentos de fósforo nos tubos de raios catódicos, alto teor de chumbo no vidro, capacitores contendo mercúrio e polímeros contendo retardadores de chama, normalmente a base de bromo. Esses materiais podem seriamente poluir o meio ambiente se não forem corretamente descartados. Esses produtos se depositados em locais inadequados contaminam o lençol freático e, se queimados, poluem o ar, o que pode causar doenças sérias a quem entra em contato com essas substâncias. Além dos materiais perigosos, também podem ser encontrados alguns materiais valiosos como o cobre, ouro e prata presentes nas placas de circuito ^(4, 17).

Especificamente em relação as carcaças poliméricas dos monitores, foco deste trabalho, pode-se dizer que as mesmas podem conter em sua composição o ABS (Acrilonitrila-butadieno-estireno) e HIPS (Poliestireno de alto impacto). Estes materiais também representam uma proporção significativa (30% e 25%) da fração de polímeros em equipamentos elétricos e eletrônicos dos mais variados tipos ⁽¹⁸⁾.

O ABS é um dos termoplásticos de engenharia de maior importância e consiste de um polímero amorfo com boas propriedades mecânicas e elevada resistência ao impacto ⁽¹⁹⁾. Consiste de um copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN) misturado com polibutadieno - borracha. O ABS é amplamente utilizado na indústria automotiva, em telecomunicações e máquinas em geral, principalmente pelas propriedades mecânicas intermediárias. Pelas mesmas razões, o ABS também é um interessante material polimérico para reciclagem ^(20, 21). O HIPS tem uma estrutura semelhante com partículas de polibutadieno em uma matriz de poliestireno. Os dois polímeros, portanto, compartilham muitas características ⁽²²⁾.

Basicamente, os polímeros termoplásticos podem ser amolecidos, o que permite a deformação desses a partir da aplicação de pressão. Quando resfriados, tais polímeros retomam a sua rigidez inicial. O comportamento desse tipo de polímero viabiliza a produção em larga escala de artefatos através de meios como a extrusão e a moldagem por injeção. Outro importante aspecto desses polímeros é que eles podem ser reciclados a partir de rejeitos e refugos, já que são facilmente remodelados através da aplicação combinada de pressão e temperatura ⁽²³⁾. Por outro lado, os polímeros termorrígidos são aqueles que não amolecem com o aumento da temperatura e por isso, uma vez produzidos, não podem ser re-deformados ou reprocessados. Para esse tipo de polímero, uma elevação contínua da temperatura leva à

degradação do material (queima) antes que qualquer alteração mais dramática nas propriedades mecânicas ocorra. Sendo assim, tais materiais são de difícil reciclagem e após terem adquirido sua forma final, apenas etapas de processamento via usinagem são possíveis⁽²⁴⁾.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- ✓ Caracterizar as carcaças poliméricas dos monitores do tipo CRT;
- ✓ Reciclar as carcaças poliméricas de monitores do tipo CRT;
- ✓ Avaliar a viabilidade da sua reciclagem.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Identificar os polímeros presentes nas carcaças dos monitores CRT's;
- ✓ Caracterizar os polímeros com ensaios químicos, físicos, térmicos e morfológicos.
- ✓ Estudar a possibilidade da reciclagem mecânica das carcaças poliméricas;
- ✓ Avaliar as propriedades mecânicas do polímero reciclado;
- ✓ Avaliar as propriedades físicas, térmicas e morfológicas do polímero reciclado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos Eletroeletrônicos

O avanço da ciência e da tecnologia tem gerado uma nova série de produtos elétricos e eletrônicos. Por um lado este avanço revolucionou o mundo com produtos baratos, por outro lado, isso significa que eles se tornam rapidamente obsoletos. O resultado é uma quantidade enorme e crescente de produtos eletrônicos que acabam sendo descartados, pois muitas vezes é mais barato comprar novo do que reparar ou atualizar um produto quebrado ou obsoleto. Esse crescimento na geração de resíduos sólidos estimula estudos de processos de reciclagem para os resíduos eletroeletrônicos que precisam ser eliminados de forma mais adequada, ou então reciclados ⁽²⁵⁾.

A gestão do resíduo eletroeletrônico é de fundamental importância para o meio ambiente e para o setor produtivo, pois contribui para a preservação da natureza, reduz a utilização de materiais não renováveis e pode ser uma fonte de renda atrativa.

O descarte incorreto, bem como a queima de sucatas eletrônicas sem que haja um controle das emissões, são apontados por Babu et al e Eldik et al ^(26, 27), como causadores de graves problemas ambientais. Sepúlveda et al ⁽²⁸⁾ também apontam a reciclagem incorreta de sucatas eletrônicas como causadora de graves problemas ao meio ambiente e à saúde da população. Os autores fazem uma revisão dos dados encontrados na literatura sobre as concentrações desses materiais tóxicos encontradas em algumas regiões da China e da Índia, onde a reciclagem informal desempenha um papel econômico importante, comparando estes dados com os limites de concentração conhecidos e outras formas de poluição. O artigo revela dados alarmantes sobre os níveis de concentração destes poluentes, apontando a utilização de técnicas incorretas de reciclagem (queima de sucatas para obtenção de metais preciosos sem controle das emissões, lixiviação com ácidos, etc.) como a causa desta poluição.

Tsydenova e Bengtsson ⁽²⁹⁾ fazem uma revisão sobre os perigos químicos associados à reciclagem incorreta de sucatas eletrônicas, analisando algumas práticas de gestão de resíduos (reciclagem, incineração e aterros sanitários) e os riscos associados a elas em países desenvolvidos e em desenvolvimento. Os mesmos destacam a diferença na situação entre a gestão de resíduos eletrônicos em países desenvolvidos, onde a reciclagem é realizada de forma a minimizar os riscos de poluição, e em países em desenvolvimento, onde

predomina a reciclagem informal e os riscos de poluição ambiental e a saúde da população são muito maiores.

O resíduo eletrônico descartado é composto basicamente por aparelhos eletrônicos, dos quais computadores e telefones celulares estão em abundância. Isso ocorre infelizmente por causa de sua vida útil ser muito curta. O tempo de vida útil de um aparelho celular é de aproximadamente 9–18 meses ⁽³⁰⁾, um computador varia de 5–8 anos e um monitor do tipo CRT é de aproximadamente 5 anos ⁽³¹⁾. Após esses períodos, os aparelhos tornam-se ultrapassados e incompatíveis com as novas tecnologias, resultando em uma quantidade crescente de produtos eletrônicos que acabam sendo descartados ^(32, 33).

Uma estimativa do percentual de participação de cada tipo de produto eletroeletrônico na composição do resíduo foi realizada por Schwarz et al ⁽³⁴⁾ na Austria e apontou que os pequenos eletroeletrônicos (computador, liquidificador, batedeira, etc.), representam cerca de 29%, seguido também por eletrodomésticos, porém de maiores dimensões (fogão, microondas, etc.) com 27%. Equipamentos dotados de visor (televisores, monitores, celulares, etc.) representam cerca de 25% e aparelhos de refrigeração (geladeira, freezer) em torno de 18%. Lâmpadas contribuem com apenas 1%.

Em 2006, a produção mundial de resíduos eletrônicos foi estimada entre 20 e 50 milhões de toneladas por ano. A produção atual mundial de resíduo eletrônico é estimada entre 20 e 25 milhões de toneladas por ano, considerando que a Europa e Estados Unidos são os que mais produzem. A China, Europa Oriental e América Latina vão se tornar também grandes produtores de resíduos eletrônicos nos próximos dez anos ⁽²⁹⁾.

Brett ⁽¹⁷⁾ estimou que computadores, telefones celulares e aparelhos de televisão correspondem a 5,5 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos, em escala global, gerados em 2010, e fez uma projeção de 9,8 milhões de toneladas para 2015. Segundo o autor, o resíduo eletrônico pode corresponder a cerca de 8% em volume de todos os resíduos urbanos gerados. Com relação aos monitores CRT, não existe um número concreto sobre as quantidades descartadas anualmente, contudo, para alguns países, como os EUA, a China e Taiwan, estima-se que ocorra, respectivamente, o descarte de 3,2 milhões, 5 milhões e 1 milhão de televisores e monitores anualmente.

A participação dos EUA na quantidade de computadores em uso está em declínio em uma taxa quase constante, conforme podemos ver na Tabela 1. Em 1980, os EUA respondiam por quase 70% de todos os computadores em uso e manteve-se com uma participação acima de 50% até 1989. Em 2000, a participação dos EUA caiu para 33% de todos os computadores em uso, com uma queda ainda maior, abaixo de 21%, em 2010 ⁽³⁵⁾.

Tabela 1: Percentual de crescimento do mercado de computadores nos EUA e no mundo.

	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2010	2015
EUA								
Computadores em uso (Milhões)	3,1	22,2	51,3	90,2	184	239	294-305	345-355
5 anos de Crescimento (%)	60,2	48,6	18,3	11,9	15,3	5,3	4,2-5,0	2,5-3,8
Mundo								
Computadores em uso (Milhões)	4,8	36,0	105	238	553	945	1.430-1.480	2.020-2.070
5 anos de Crescimento (%)	64,4	49,6	23,9	17,8	18,3	11,3	8,7-9,4	6,4-7,6

Fonte: Computer Industry Almanac Inc., 2012.

A Tabela 2 mostra os 15 países com mais computadores em uso até o final do ano de 2010. Os EUA lideram este levantamento com mais de duas vezes o número de computadores em uso do segundo colocado, a China. O Japão ficou em segundo lugar neste ranking até 2006, quando foi para o terceiro lugar. Dados mundiais em relatórios estimados no ano de 2012 indicam que, em 2011 foram vendidos 372 milhões de computadores em todo o mundo com projeção de alcançar 517 milhões de unidades em 2015. No Brasil, também em 2011, as vendas de computadores cresceram 12% atingindo 15,4 milhões de computadores, número que o deixa como o terceiro maior em vendas de computadores no mundo, atrás apenas da China e dos EUA. No fim de 2011 havia 1,6 bilhão de computadores em uso no

mundo, sendo a maior parte, 19%, nos EUA, seguida da China com 12,2% e o Brasil na nona posição com 3,01%, o que correspondia a cerca de 48,1 milhões de computadores em uso ⁽³⁵⁾.

Tabela 2: Relação citando os 15 países que mais possuem computadores em uso (2010).

Computador em uso	Unidades (Milhões)	Porcentagens (%)
1. EUA	298,4	20,44
2. China	138,7	9,50
3. Japão	97,81	6,70
4. Alemanha	70,85	4,85
5. Reino Unido	54,01	3,70
6. França	51,89	3,55
7. Rússia	48,78	3,34
8. Índia	48,57	3,33
9. Itália	43,46	2,98
10. Brasil	42,80	2,93
11. Coreia do Sul	40,51	2,78
12. Canada	31,03	2,13
13. México	25,23	1,73
14. Espanha	21,40	1,47
15. Austrália	19,36	1,33
Os 15 países	1.023	70,8
Total de todo mundo	1.460	100

Fonte: Computer Industry Almanac Inc.

Segundo dados da Basel Action Network (BAN), organização que fiscaliza o fluxo de resíduos tóxicos no mundo, oito em cada dez computadores inutilizados dos Estados

Unidos acaba em países asiáticos, como Índia e China, onde os custos de reciclagem são menores. A África também se tornou um polo para a recepção de resíduos eletrônicos ⁽³⁶⁾.

No Brasil não existem dados exatos da quantidade de resíduos eletrônicos produzidos, mas, se levarmos em conta dados da Organização das Nações Unidas (ONU) de 2005, que quantificaram os resíduos eletrônicos, dos mais variados tipos, gerados em países em desenvolvimento por habitante, chegaríamos à quantia aproximada de 300 mil toneladas por ano no país ⁽³⁷⁾. Ainda segundo a pesquisa, o Brasil e o México são os países que mais geram resíduos eletrônicos, a partir de computadores, per capita, com cerca de 0,5kg/hab/ano e 0,45kg/hab/ano respectivamente, a frente de países como África do Sul, com 0,4 kg/hab/ano e China, com 0,2kg/hab/ano ⁽³⁾.

A partir de todos estes dados pode-se prever a grande quantidade de resíduos gerados a cada ano com o descarte de equipamentos eletroeletrônicos. Como exemplo, a Figura 1 apresenta um local na cidade de Porto Alegre onde é possível perceber a quantidade de monitores acumulados para desmanche.



Figura 1: Imagem de monitores descartados em um centro de triagem na cidade de Porto Alegre, ano de 2012 (Fonte Google Imagens).

Associado a uma coleta adequada, programas de reciclagem devem ser intensificados, pois muitos países em desenvolvimento, entre eles o Brasil, irão enfrentar volumes significativos de geração de resíduos eletroeletrônicos nos próximos anos, permitindo não só a proteção ambiental, mas também a recuperação de materiais interessantes do ponto de vista econômico, como diversos tipos de polímeros, vidros e metais ^(6, 7).

No Brasil, um impulso importante foi dado pelo governo federal ao sancionar a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei nº 12.305, em agosto de 2010. Esta lei deverá incentivar o desenvolvimento de políticas voltadas para a destinação e tratamento de resíduos sólidos no país, incluindo pela primeira vez em uma lei federal a questão dos resíduos eletroeletrônicos.

3.2 Monitores

O monitor é um dispositivo de saída do computador, cuja função é transmitir informação ao utilizador através da imagem, estimulando assim a visão. Os monitores são classificados de acordo com a tecnologia de amostragem de vídeo utilizada na formação da imagem. Atualmente, essas tecnologias são quatro: CRT, LCD, LED e plasma. CRT é um acrônimo para a expressão inglesa *cathode ray tube*, que em português significa "tubo de raios catódicos", também conhecido como Cinescópio. Na Figura 2, podem ser observados dois exemplos de monitores CRT. É um monitor cuja tela é repetidamente atingida por um feixe de elétrons, que atuam no material fosforescente que a reveste, assim formando as imagens ⁽³⁸⁾.

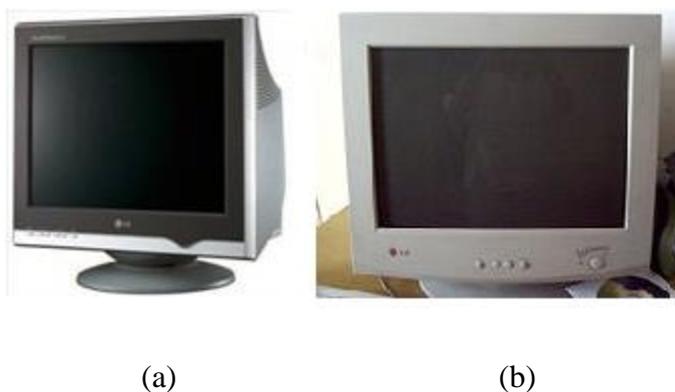


Figura 2: Imagem de Monitores do tipo CRT. (a) modelo de um monitor mais atual (b) modelo de um monitor mais antigo.

Este tipo de monitor tem como principais vantagens:

- ✓ longa vida útil;
- ✓ baixo custo de fabricação;
- ✓ grande banda dinâmica de cores e contrastes;
- ✓ grande versatilidade (uma vez que pode funcionar em diversas resoluções, sem que ocorram grandes distorções na imagem).

As maiores desvantagens deste tipo de monitor são:

- ✓ suas dimensões (um monitor CRT de 17 polegadas pode ter até 50cm de profundidade e pesar mais de 20kg);
- ✓ o consumo elevado de energia;
- ✓ possibilidade de emitir radiação que está fora do espectro luminoso (raios x), danosa à saúde no caso de longos períodos de exposição. Este último problema é mais frequentemente constatado em monitores e televisores antigos e desregulados, já que atualmente a composição do vidro que reveste a tela dos monitores detém a emissão dessas radiações.
- ✓ distorção geométrica (o ponto de focagem e o objeto fora do eixo distorce a imagem).

Além disso, os CRTs devem ser manipulados com cuidado, pois trabalham com tensões muito altas, na ordem dos 10.000 a 40.000 Volts dependendo do seu tamanho. Estas tensões podem continuar acumuladas durante vários dias mesmo após o aparelho ter sido desligado da corrente elétrica, pois as paredes de vidro do CRT formam um capacitor. Por isso, a sua manipulação e desmontagem somente deve ser realizada por quem tem conhecimentos técnicos para tal ⁽³⁸⁾.

3.2.1 Processos de Fabricação

Segundo Kirner et al ⁽³⁸⁾, para o processo de fabricação de um CRT, os principais elementos são um painel de vidro (tela), uma máscara de sombra, um cone de vidro, um canhão eletrônico, um cone metálico interno e uma bobina de deflexão.

Kirner ⁽³⁸⁾ explica que no processamento das telas a camada fotossensível (camada de fósforo) é aplicada na parte interna da tela usando um processo fotoquímico. O primeiro passo é um pré-tratamento da superfície seguido do recobrimento com uma suspensão de fósforo verde. Na sequência as outras duas cores (azul e vermelho) seguem no mesmo processo. Toda a região da tela é coberta posteriormente com uma camada de alumínio, este alumínio conduz os elétrons e também reflete a luz emitida para trás (efeito espelho). Em paralelo ao processamento das telas, a parte interna do cone de vidro é recoberta com uma camada de material condutivo. Para o processamento dos tubos o canhão eletrônico é inserido e selado no pescoço do cone, o vácuo é formado no interior do bulbo, o qual em seguida é fechado. A parte externa do cone do cinescópio é recoberta por uma camada condutiva e uma cinta metálica colocada na borda do painel através de um processo que envolve o aquecimento da cinta. A sua aplicação à borda do painel e seu resfriamento servem para proteger o tubo contra possíveis riscos de implosão ⁽³⁸⁾.

Em seguida, no processo chamado de *matching*, uma bobina defletora é “casada” ao pescoço do cinescópio até o cone e é ajustada para garantir uma distribuição uniforme e equalizada, por toda a tela, dos feixes eletrônicos vermelho, verde e azul ⁽³⁸⁾.

3.2.2 Composição dos Monitores CRTs

O resultado da desmontagem dos monitores indicou que os tubos CRTs representam 59% da massa de um monitor. O monitor CRT, bem como um televisor, é composto de três partes principais, sendo eles a placa de circuito impresso, a carcaça polimérica e o tubo CRT. A Figura 3 apresenta a distribuição mássica dos principais componentes encontrado nos monitores CRT ⁽³⁹⁾.

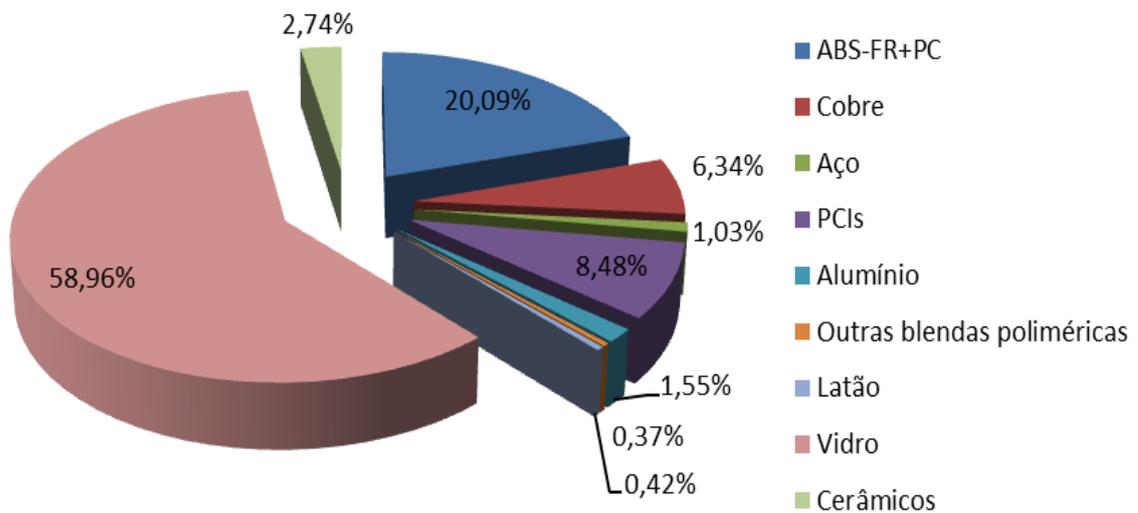


Figura 3: Distribuição mássica dos componentes dos monitores CRT.

A principal preocupação ambiental sobre o tubo de imagem (Figura 4) é a quantidade de óxido de chumbo e, em menor medida, os óxidos de bário e de estrôncio que ele contém. Os outros componentes principais do tubo de imagem são óxidos: silício (60%), sódio (10%), potássio (8%), alumínio (2%) e cálcio (1%). Estes são relativamente inertes e não precisam ser removidos do vidro para o tornar adequado para outras aplicações, pois são constituintes comuns da maioria dos vidros comerciais ⁽⁴⁰⁾. Cada monitor CRT contém entre 0,4 kg e 1 kg de chumbo na forma de óxido de chumbo. Esse chumbo é utilizado como proteção contra radiações e estabilizante do vidro ⁽⁴¹⁾. Esses materiais tóxicos podem causar graves consequências para a saúde humana, como por exemplo, o chumbo que causa danos ao sistema nervoso e sanguíneo, lesão renal e cerebral. Segundo Frazzoli et al ⁽⁴²⁾, problemas de saúde como a desregulação endócrina e a neurotoxicidade são exemplos de problemas relacionados a este tipo de resíduo e, o mais grave é que, são problemas que podem se perpetuar por gerações.



Figura 4: Tubo de imagem encontrado no interior de um monitor CRT.

Conforme citado anteriormente, o material polimérico que compõe os monitores são resinas termoplásticas, principalmente ABS e HIPS ^(18, 43). A carcaça dos monitores CRT (Figura 5) pode conter retardantes de chama halogenados ou bromados e outros agentes de enchimento, incluindo à base de cádmio, estabilizadores e, em alguns casos, podem ser pulverizadas com um revestimento metálico na parte interna, ou ter uma tela metálica fixada à superfície interior, como uma ajuda para diminuir emissões eletromagnéticas do produto; pode conter também revestimentos de fósforos ⁽⁴⁰⁾. A composição de um produto moldável de polímero é comumente simples; no entanto, conforme o polímero podem conter alguns dos seguintes ingredientes: estabilizador, plastificante, carga, corante e pigmento, lubrificante, catalizador, agente de cura, agente de esponjamento, etc ⁽⁴⁴⁾.



Figura 5: Carcaça Polimérica de um monitor CRT.

As placas de circuito impresso (Figura 6) constituem cerca de 3% em massa do total da sucata proveniente de equipamentos eletrônicos descartados e a sua industrialização representa um dos principais consumidores para a atual demanda mundial de metais nobres ⁽⁴⁵⁾. Existem atualmente três tipos de placas de circuito impresso: a primeira, normalmente utilizada nos monitores CRT, é placa de camada única (com circuitos de camada única de cobre e furos sem metalização). Segundo Oliveira et al ⁽³⁹⁾ estas placas de monitores também são chamadas de placas “pobres” devido ao baixo teor de metais presentes na sua composição.

O segundo tipo é a placa de camada dupla (circuitos com duas camadas de cobre ligadas por orifícios metalizados, com a possibilidade de camadas internas na placa) e a última é a placa multicamada, a mais utilizada em equipamentos mais complexos, (circuitos que podem ter múltiplas camadas em uma única placa). A distribuição média destes materiais, em massa, é de cerca 30 % de polímeros (principalmente epóxi e de poliéster), 30 % de óxidos refratários (principalmente de sílica, alumina, óxidos de terras raras), e 40 % dos metais (cobre, ferro, estanho, níquel, chumbo, alumínio, ouro, prata, etc.). Não existe Ouro nos monitores CRT, somente em outros equipamentos eletro eletrônicos como CPU, celulares, LCD, entre outros. O cobre esta presente nos monitores principalmente na bobina e muito pouco nas PCIs, enquanto que nos outros tipos de equipamentos o Cobre esta muito presente na PCI. O Ferro está presente em maior quantidade nos monitores CRT pois é utilizado na parte estrutural e também é utilizado em uma tela de aço fixada dentro do tubo de imagem. As ligas de chumbo/estanho estão presentes nas soldas utilizadas nas PCIs dos CRT ⁽⁴⁶⁾. Nas PCI's de outros tipos de equipamentos é possível encontrar ouro na composição. Veit ⁽⁴⁷⁾ constatou que existem 17 g de Ouro por tonelada de resíduo de PCI, sendo que na mineração de Ouro a quantidade extraída varia de 6-12 g por tonelada de minério.

Através de um estudo comparativo de caracterização de componentes encontrados em placas de circuito impresso de monitores/televisores e computadores, utilizando alguns métodos como, análise química, análise termogravimétrica e espectrometria de infravermelho, foi possível verificar que o teor de metais não ferrosos e metais preciosos em sucata de monitor/televisor são muito menores do que os encontrados em sucatas de computadores ⁽⁴⁸⁾.



Figura 6: Placa de Circuito Impresso encontrada no interior de um monitor CRT.

3.3 Reciclagem de Monitores CRTs

Devido a complexidade existente nos monitores do tipo CRT, tanto em termo de materiais presentes, como no seu processo de fabricação, a reciclagem destes produtos exige conhecimentos e metodologias específicas para prever uma reciclagem de qualidade e com um bom desempenho ⁽²⁷⁾. Os materiais tóxicos presentes nos monitores tornam o processo de reciclagem no mínimo desaconselhável para leigos e no pior caso exigindo inclusive disposição especial em áreas preparadas para recebê-los, a fim de evitar graves contaminações, possivelmente cumulativas, no meio ambiente ⁽³⁸⁾.

Os produtos eletrônicos por serem uma integração de numerosas modernas tecnologias e compostos de muitos componentes e materiais diferentes inevitavelmente exigem uma reciclagem eficaz e obviamente bastante complexa, ou seja, também irá envolver diversos processos e técnicas oriundos de diversas áreas do conhecimento, como a química, a metalurgia e a mineração. Os principais fatores que afetam a reciclagem de eletroeletrônicos são: a quantidade do fluxo de resíduos, ou seja, são necessárias grandes quantidades de resíduo e de forma constante para que um processo em larga escala se torne viável; as tecnologias de reciclagem disponíveis, pois como se trata de um tipo de resíduo relativamente recente, algumas partes e componentes ainda não possuem uma rota ou técnica de reciclagem já estabelecida; e as regulamentações governamentais pois elas fazem com que pequenos e grandes geradores de resíduos eletroeletrônicos sejam obrigados e ao mesmo tempo tenham alternativas de descarte, gerando grandes quantidades de resíduo e ao mesmo tempo protegendo o meio ambiente.

A reciclagem destes resíduos, além de envolver um amplo espectro de técnicas e processos, visa diferentes materiais (metais e polímeros). A maioria dos trabalhos de pesquisa está focada na recuperação dos metais presentes, especialmente nas placas de circuito impresso (PCI) que possuem em sua composição metais preciosos ^(6, 7). No caso dos polímeros, uma questão importante e preliminar é a discussão sobre o equilíbrio entre a reciclagem e a recuperação de energia, que sempre devem ser levadas em consideração ⁽³⁸⁾.

Especificamente neste caso, onde as carcaças de equipamentos eletrônicos normalmente são fabricadas ou podem conter polímeros de melhor qualidade e maior custo, como por exemplo, o ABS, o HIPS (poliestireno de alto impacto) e o PC (policarbonato), a reciclagem energética é descartada em um primeiro momento, pois o material reciclado pode apresentar boas propriedades para ser novamente utilizado pela indústria.

A eficiência no uso de materiais poliméricos é uma das questões mais importantes que nossa sociedade enfrenta em termos de desenvolvimento sustentável, devido em grande parte ao tempo de decomposição dos materiais poliméricos no meio ambiente, ou seja, a sua gestão, reaproveitamento e reciclagem são metas a serem perseguidas por todos os setores envolvidos com materiais poliméricos.

O ABS é um copolímero composto por homopolímeros de natureza elastomérica e termoplástica e, portanto, exibe excelente tenacidade e boa estabilidade dimensional. Essas resinas encontram ampla aplicação, sobretudo na confecção de eletrodomésticos, telefones e na indústria automobilística. Portanto, existe uma tendência cada vez maior de descarte de produtos contendo ABS e/ou HIPS e o seu tempo de vida útil poderá influenciar na sua reciclagem ⁽⁴⁹⁾. A Figura 7 apresenta a estrutura química da Acrilonitrila – Butadieno – Estireno.

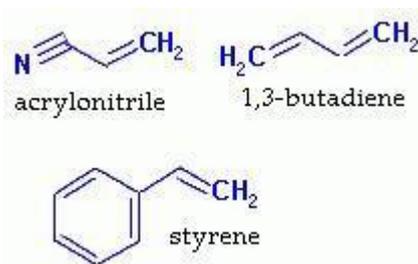


Figura 7: Estrutura química da Acrilonitrila – Butadieno – Estireno.

No caso do HIPS, a polimerização borracha-estireno resulta em um produto com propriedades mecânicas, sob impacto, superiores, quando comparado com o PS (Poliestireno) e blendas de PS e borracha ⁽⁵⁰⁾. Este polímero é amplamente utilizado, especialmente nos produtos onde o poliestireno frágil não pode cumprir os padrões requeridos de resistência ao impacto ⁽⁵¹⁾. A grafitização do PB é iniciada pela abstração de hidrogênios alílicos da sua cadeia macromolecular por radicais livres gerados no meio, seguida da adição de um macrorradical de PS em crescimento na mesma, conforme representado esquematicamente na Figura 8 ⁽⁵⁰⁾.

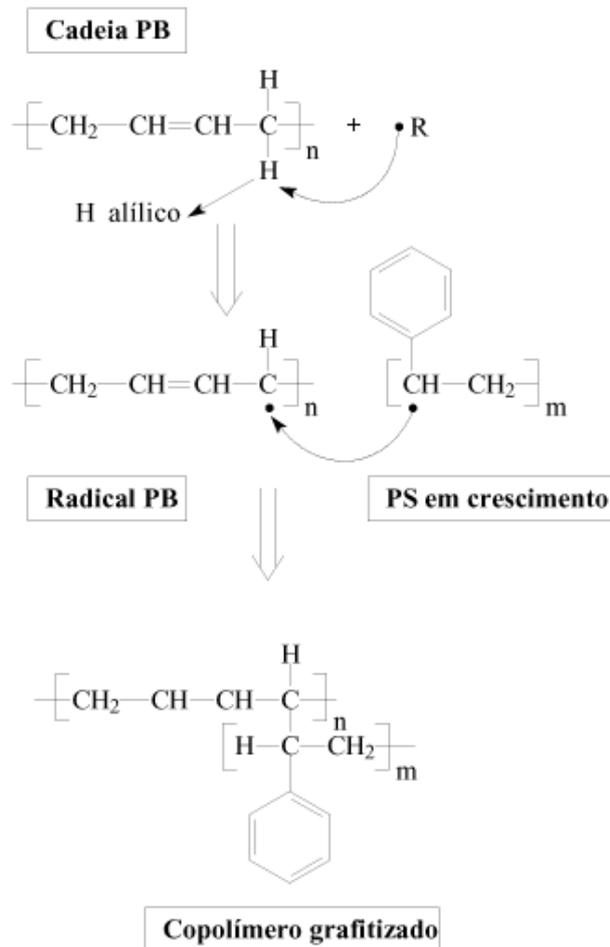


Figura 8: Mecanismo de formação do copolímero grafítico PB-PS onde $R\bullet$ =qualquer radical formado no meio reacional.

Santana et.al. ⁽⁵²⁾ avaliaram a reciclabilidade do HIPS em 5 reprocessamentos por injeção e como isso refletia na suas propriedades termo-mecânicas. Os resultados revelaram que o efeito da degradação da reciclagem consecutiva sobre as propriedades térmicas do HIPS são baixas e pode ser considerada desprezível. Já as propriedades mecânicas, em cinco ciclos

de reprocessamento, mostraram indícios de degradação, que poderia ser atribuído a cisão da cadeia causada por ciclos consecutivos de exposição à tensão de cisalhamento e a temperaturas elevadas. O material tornou-se ligeiramente mais rígido e frágil, como indicado pelos resultados dos testes mecânicos.

As propriedades requeridas para o HIPS, principalmente a resistência ao impacto, são dependentes de fatores como teor e tipo de borracha, tamanho e morfologia das partículas de borracha, volume da fase tenacificadora, grau de entrecruzamento e grafitização, massa molecular e distribuição de massas molares da fase PS, comportamento viscoelástico da borracha e grau de adesão entre borracha e matriz. Como as variáveis que afetam as propriedades não são independentes, a otimização de uma propriedade pode ser obtida em detrimento de outra. O módulo elástico tende a diminuir somente quando há um aumento do teor e tamanho da partícula de borracha, o que diminui a rigidez do material. A temperatura de deflexão térmica não sofre influência com a variação da maioria das variáveis, mas somente com o aumento do teor de borracha, afinal é uma propriedade que depende mais significativamente da fase contínua, que é responsável pela rigidez do material. O brilho tende a diminuir com a introdução de borracha, com exceção do caso em que o número de ligações cruzadas aumenta. A propriedade de resistência química do HIPS é extremamente importante em função de sua larga aplicação na indústria de embalagens e na fabricação de gabinetes de refrigeradores. As embalagens de HIPS podem sofrer ataque químico dos alimentos e apresentar perda de suas propriedades físico-mecânicas ⁽⁵⁰⁾.

3.3.1 Processos de Reciclagem

Os processos de reciclagem são definidos como uma sequência de etapas e técnicas a que o material é submetido, com o objetivo de obter novamente matérias primas e recuperar partes reutilizáveis. Esses processos podem ser classificados de acordo com o tipo de reciclagem, tipo de resíduo a ser processado e produto obtido para posterior utilização ⁽⁵³⁾.

Paralelamente, existe uma necessidade de melhora da qualidade nas atividades de reciclagem a fim de garantir que as propriedades dos materiais reciclados estejam dentro de pequenas tolerâncias especificadas por parte das indústrias de acordo com as necessidades de seus clientes. De acordo com isto, três metas têm sido propostas, a fim de melhorar a qualidade dos materiais poliméricos reciclados. São elas: diminuir a variação na composição

das misturas, diminuir o nível de degradação, e a presença de produtos de degradação (contaminantes) ⁽⁵⁴⁾.

Os polímeros reciclados podem ser obtidos por meio de quatro categorias distintas: primária, secundária, terciária e quaternária. As definições dessas categorias fazem parte da norma ASTM D 5033-00 - *Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics*. Essas categorias são agrupadas em três processos de reciclagem: mecânica, química e energética ⁽⁵⁵⁾.

3.3.1.1 Reciclagem Mecânica

Tanto a reciclagem primária quanto a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, que consiste na transformação física de resíduos poliméricos em grânulos. Sua diferença é que a primária utiliza resíduos industriais e a secundária, resíduos pós consumo e sobras de polímero industrial ⁽⁵⁵⁾.

As etapas da reciclagem mecânica são: separação do resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem, reprocessamento e transformação do grânulo em produto final. Porém, é necessário realizar a coleta, a separação por tipo de polímero e a retirada de rótulos, de grampos e de outras impurezas, antes de realizar a reciclagem propriamente dita. A viabilização da reciclagem mecânica pode ser feita por meio de reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, entre outros processos. Quando o reprocessamento é feito por extrusão, ele é composto por aglutinação (no caso de polímeros flexíveis), extrusão propriamente dita e granulação ⁽⁵⁵⁾.

A reciclagem primária é um processo no qual os resíduos gerados pela indústria como sobra de aparas, canais de injeção e outros, sejam introduzidos novamente no processo produtivo. A matéria prima deve conter propriedades similares ou iguais à matéria-prima virgem ⁽⁵⁵⁾.

A reciclagem secundária é um processo no qual a utilização da matéria prima reciclada gera produtos com características técnicas diferentes do produto original, tendo normalmente propriedades inferiores à do material virgem ⁽⁵⁵⁾.

No caso das carcaças poliméricas oriundas de resíduos eletroeletrônicos, a reciclagem mecânica de polímeros tem sido identificada como a via preferida para o gerenciamento destes resíduos. Neste caso, um dos fatores mais importantes é o conhecimento sobre os efeitos dos processos de degradação que ocorrem durante a vida útil anterior do material polimérico e também durante o processo de reciclagem mecânica. Este conhecimento é importante para prever o tempo de vida útil dos produtos fabricados a partir de novos materiais reciclados ⁽³⁷⁾.

Os polímeros são submetidos a mudanças físicas e químicas durante o seu reprocessamento além da possibilidade de interagir com impurezas que podem alterar a sua composição. Essa mudança na composição pode alterar as propriedades mecânicas dos polímeros reciclados ⁽⁵⁴⁾.

Geralmente, a degradação deteriora as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos e dependendo da estrutura, um polímero pode ser vulnerável a efeitos do ambiente como o calor, o oxigênio e as suas formas ativas, a umidade, as emissões de poluentes atmosféricos, como NOx e a radiação ultra violeta. Esta degradação poderá incluir mudanças na estrutura química e nas propriedades físicas resultantes ⁽⁴⁹⁾. Santos et al ⁽⁵⁶⁾ dizem que resíduos poliméricos pós-consumo, antes de serem reciclados já sofreram algum tipo de deterioração de suas propriedades físicas e químicas. Estas reações de degradação normalmente são oriundas da polimerização, processamento, uso e descarte do polímero. A degradação por processamento mecânico tem provado causar alterações no comportamento reológico e nas propriedades mecânicas de polímeros como o ABS e HIPS; estas alterações podem ser devido à cisão da cadeia da fase PS e modificações na estrutura física da fase borracha ⁽⁵⁷⁾.

De qualquer forma a reciclagem mecânica ainda é a mais utilizada no Brasil e consiste no uso de polímeros pós-consumo que são submetidos a processos que pode incluir alguns ou todos os seguintes passos: moagem, lavagem, secagem, reafiação (flocos) ou aglutinação e reprocessamento. Esta sequência de processos pode provocar a degradação do material, por exemplo, reduzir o seu peso molecular uma vez que as cadeias poliméricas são submetidas a temperaturas elevadas, a tensões mecânicas, a luz, entre outros ⁽⁵²⁾.

3.3.1.2 Reciclagem Química

A reciclagem terciária consiste na utilização de processos químicos. Um exemplo de reciclagem química é a pirólise, utilizada para recuperar as resinas provenientes de resíduos poliméricos. É um processo no qual os materiais são reciclados via processo químico, gerando matérias primas que podem ser reutilizadas no processo produtivo direto ou indireto, ou seja, podem ser utilizadas diretamente na produção de um novo produto ou então servir como insumo no processo, não estando diretamente relacionada com o produto ⁽⁵⁵⁾.

Esta reciclagem, também conhecida como reciclagem química, não é muito utilizada no Brasil devido ao seu custo elevado, embora permita a utilização de misturas de diferentes tipos de polímeros ^(55, 58).

3.3.1.3 Reciclagem Energética

A reciclagem quaternária é baseada na recuperação de energia térmica nos resíduos poliméricos, por isso também pode ser chamada de processo no qual os materiais são utilizados como fonte energética. Isso é possível, pois os polímeros presentes no cotidiano do ser humano são excelentes combustíveis e possuem elevado poder calorífico, liberando grande quantidade de calor, quando submetidos a elevadas temperaturas ⁽⁵⁵⁾.

Devido ao custo elevado das instalações, dos sistemas de controle de emissões e dos sistemas operacionais, além da exigência de mão de obra qualificada necessária para este tipo de reciclagem, ela ainda não foi implantada no Brasil. Porém, os países que adotam este tipo de modalidade, como Áustria e Suécia, conseguem reduzir o volume de seus resíduos em até 90% ⁽⁵⁵⁾.

No caso das carcaças de produtos eletroeletrônicos, a queima tem sido utilizada em alguns países como uma saída para minimizar os problemas ambientais que os resíduos eletrônicos geram. Porém, uma queima dos polímeros presentes neste tipo de resíduo, sem o controle adequado das emissões, pode gerar furanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que são extremamente prejudiciais ao ambiente. Neste sentido, algumas organizações ambientalistas têm pressionado os fabricantes de eletrônicos para encontrarem alternativas aos

materiais prejudiciais ao meio ambiente, como a substituição do uso de compostos bromados na função de retardadores de chama em polímeros ⁽²⁹⁾.

3.4 Legislação

As principais leis e normas que regulamentam a questão dos resíduos eletroeletrônicos no mundo são: a convenção da Basileia; as diretivas WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*) e RoHS (*Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment*) em vigor na União Européia; a China RoHS (que é uma cópia da RoHS Européia) em vigor na China e a *Home Appliance Recycling Law*, em vigor no Japão ⁽⁵⁹⁾.

As diretivas de RoHS e WEEE são documentos elaborados para a regulamentação de materiais que são utilizados em equipamentos eletrônicos. Estas diretivas foram criadas pelos países, ou Estados-Membros, da União Européia (UE), onde a legislação pertinente de cada país foi reconsiderada visando garantir a conformidade em toda UE. Elas também fortaleceram uma maior conscientização sobre os problemas ambientais gerados pelos equipamentos eletrônicos, e esta tem gerado padrões similares em outras partes do mundo ⁽⁶⁰⁾.

No Brasil, o governo sancionou a Lei nº 12.305, em 02 agosto de 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que define, entre outras coisas, que fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de eletroeletrônicos são obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos ⁽⁶¹⁾. Esta política incentiva a adoção da logística reversa ao invés da logística direta, como demonstrado na Figura 9 ⁽⁶²⁾.

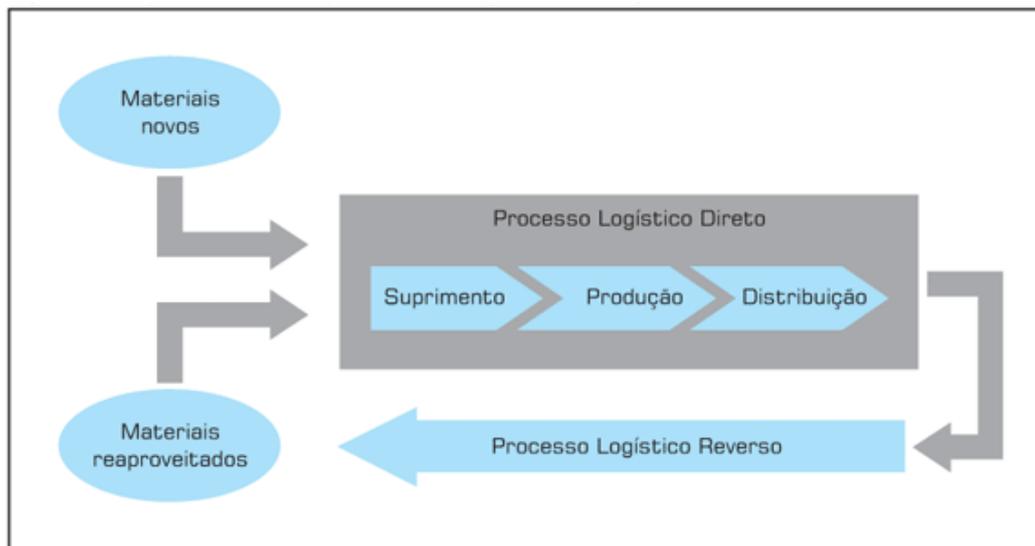


Figura 9: Representação dos processos logísticos reversos e diretos

Esta legislação federal acompanhada de algumas leis estaduais já existentes ou de novas leis surgidas já em função da PNRS pretende iniciar a regulamentação deste tipo de resíduo no país. A título de exemplificação, podemos destacar três legislações estaduais relacionadas ao tema.

A Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo determinou que, por meio da resolução número 131 de dezembro de 2010 e de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos: ficam obrigados os fabricantes, distribuidores e importadores de produtos eletroeletrônicos e lâmpadas fluorescentes a manter individualmente ou sob a forma de parcerias, postos de entrega voluntária para os resíduos pós consumo; Orientar os consumidores quanto à necessidade de devolução dos resíduos pós consumo; Cumprir as metas estruturais e finais de recolhimento. Os resíduos recolhidos deverão ser encaminhados para reciclagem, recuperação energética, reutilização ou outra destinação permitida pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB ⁽⁶³⁾.

No Paraná existe a Lei n° 15.851, que dispõe que as empresas produtoras, distribuidoras e que comercializam equipamentos de informática, no Estado do Paraná, ficam obrigadas a criar e manter o Programa de Recolhimento, Reciclagem ou Destruição de Equipamentos de Informática, sem causar poluição ambiental ⁽⁶⁴⁾.

O Rio Grande do Sul possui o decreto n° 38.356 de 01/04/1998 o qual dispõe sobre a gestão de resíduos sólidos e a Lei n° 11.187 de 07/07/1998 que veta o descarte de

artefatos que contenham metais tóxicos em lixo doméstico ou comercial no estado do Rio Grande do Sul ^(65, 66).

Percebe-se nestas legislações a grande preocupação com a destinação dos resíduos. Todas elas citam a necessidade da devolução, do recolhimento e do descarte correto destes equipamentos em função da presença de matérias potencialmente perigosos.

Especificamente em relação aos monitores do tipo CRT, não existe legislação específica, porém eles estão contemplados em todas as legislações citadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta e separação por marca e modelo

Os monitores do tipo CRT, danificados ou obsoletos, foram coletados em lojas de assistência técnica em diversas cidades. Estes monitores pertenciam a diversas marcas, tamanho, cor e ano de fabricação. A amostra 8, referente a marca G, esteve em contato com intemperismo (sol e chuva) ocorrido na própria assistência técnica.

Após a coleta, os monitores foram separados por marca e ano de fabricação, conforme a Tabela 3, e desmontados manualmente para realizar a segregação dos componentes.

Tabela 3: Monitores coletados divididos por marca e ano de fabricação.

Amostra	Marca	Ano/Quantidade/Tamanho (pol)			Cor
1	A	2003	2	15 e 17''	Bege escuro
2	B	2004	2	15 e 17''	Bege escuro
3	C	1998	1	15''	Bege claro
		2002	2	15 e 17''	
4	C	2005	1	15''	Cinza
		2006	1	17''	
5	D	1996	2	15''	Bege claro
6	E	2001	1	15''	Bege
		2002	1	17''	escuro
7	F	1995	1	15''	Bege claro
8	G	2006	1	15''	Amarelo

4.2 Desmontagem, pesagem e identificação

Após a coleta e separação por marca e ano de fabricação, os monitores foram pesados e desmontados manualmente para realizar a segregação dos componentes. Os

monitores foram separados basicamente em três partes: carcaça polimérica, placas de circuito impresso e o tubo de raios catódicos. A Figura 10 apresenta as partes desmontadas de um monitor CRT.

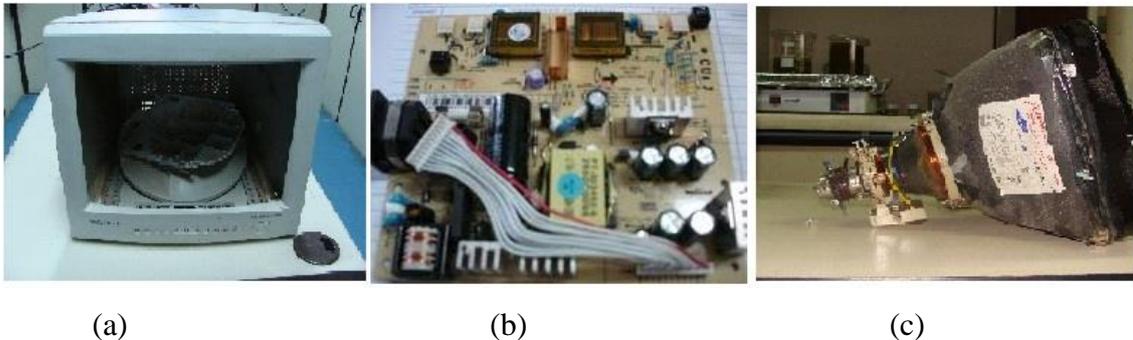


Figura 10: Componentes encontrados na desmontagem de um monitor: (a) Carcaça polimérica, (b) placa de circuito impresso e (c) tubo de raio catódico.

Na maioria das carcaças foi encontrado o símbolo do material polimérico ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno), indicando o material em que foi fabricada. Na Figura 11 podemos visualizar o símbolo encontrado no interior dos monitores CRTs. Porém, algumas carcaças não possuíam este símbolo. Desta forma, inicialmente foram realizados alguns ensaios de caracterização por Infravermelho (FTIR) para comprovar que todas as carcaças são fabricadas com o mesmo tipo de polímero.



Figura 11: Símbolo do ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno) encontrado no interior da carcaça polimérica dos monitores CRTs

Após, as carcaças poliméricas foram separadas de acordo com a marca (7 marcas), e em seguida foram cominuídas em um moinho de facas, obtendo um polímero particulado com tamanho inferior a 4mm.

4.3 Fluxograma

A Figura 12 apresenta um fluxograma contendo todas as etapas realizadas no decorrer do trabalho. Resumidamente pode-se observar que inicialmente as carcaças poliméricas foram cominuídas e caracterizadas quanto a densidade e tipo de polímero. Na sequência foram injetados os corpos de prova, que é a etapa de reciclagem propriamente dita, e novamente caracterizados quanto a densidade e comportamento térmico. Após foram realizados todos os ensaios mecânicos incluindo uma avaliação morfológica da superfície de fratura após os ensaios de tração.

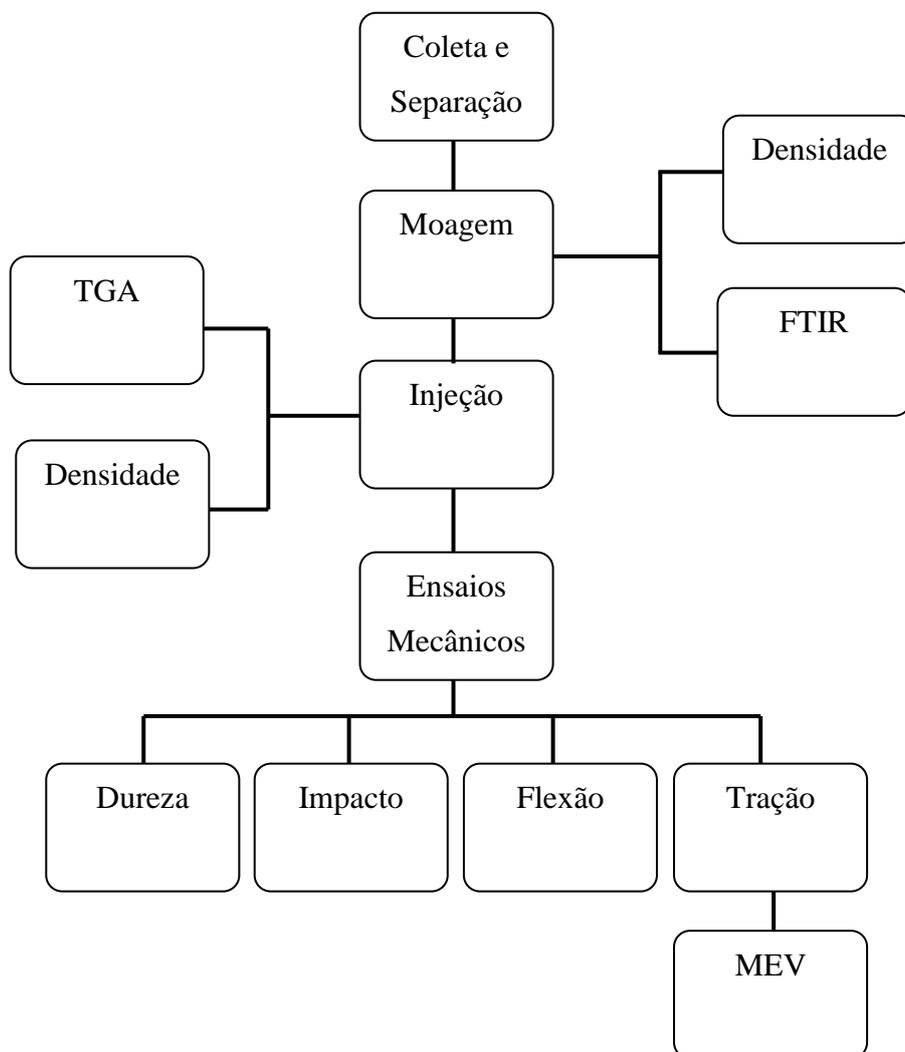


Figura 12: Fluxograma das etapas realizadas no trabalho

4.4 Moagem e Injeção

Após as etapas de coleta, separação e desmontagem foi realizada a etapa de cominuição das carcaças poliméricas.

Cominuição de um material, ou moagem, significa fragmentação das partículas até a granulometria desejada. A cominuição ou redução de tamanho ou moagem nada mais é do que a ação de uma força bruta fragmentando a sucata pelo movimento de “martelos”, “bolas” ou “facas” dentro de um compartimento fechado. O mecanismo utilizado pode ser: pressão, impacto, abrasão ou corte. Dois tipos de moinhos são usados no processamento de resíduos sólidos: moinhos verticais e horizontais ⁽²⁾.

Neste trabalho, as carcaças poliméricas foram moídas separadamente de acordo com marca e ano de fabricação, em um moinho de facas da marca Rone modelo SRB 2305, obtendo um polímero particulado com granulometria inferior a 8 mm. A Figura 13 apresenta o moinho utilizado no trabalho. Foram cominuídas aproximadamente 30 kg de carcaças de monitores. Cada monitor foi moído separadamente, em seguida era feita a limpeza do moinho para a realização da próxima moagem. Assim uma amostra não contaminava a outra.



Figura 13: Moinho de facas marca Rone modelo SRB 2305, utilizado no processo de reciclagem das carcaças poliméricas dos monitores CRTs.

Após cominuído o material, a etapa seguinte foi a moldagem por injeção que é a reciclagem propriamente dita. A moldagem por injeção é uma das mais importantes técnicas de processamento pela qual são fabricadas peças poliméricas ⁽⁶⁷⁾. Através desse processo é possível obter homogeneidade nas misturas de materiais e também no processo de aquecimento ⁽⁶⁸⁾. Neste processo o material já granulado é aquecido, homogeneizado e injetado sob alta pressão em um molde metálico. Durante este processo os termoplásticos são submetidos a altas temperaturas e tensões de cisalhamento, as quais podem induzir degradação do polímero, trazendo efeitos posteriores, especialmente nas propriedades mecânicas ⁽⁶⁹⁾.

Neste trabalho foi realizada a moldagem por injeção de corpos de prova normatizados (ASTM D638-08) utilizando uma injetora marca Battenfeld Plus 350 (Figura 14), com temperatura de 200 °C e 50 Bar de pressão. Os corpos de prova obtidos tem um tamanho de 16,5cm de comprimento, 1,3cm de largura central e 1,8cm de largura lateral, e espessura de 0,4cm.



Figura 14: Injetora marca Battenfeld Plus 350 utilizada no processo de injeção dos materiais, com temperatura de 200 °C e 50 Bar de pressão.

4.5 Caracterização

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para análises de polímeros sendo que para esse trabalho foram utilizadas: análise por infravermelho (FTIR), densidade por picnometria, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para cada análise realizada, foram utilizadas 8 (oito) amostras, sendo 7 (sete) corpos de prova de cada uma. Estas análises foram realizadas em diferentes momentos do trabalho, conforme pode ser observado no fluxograma da

Figura 12. A identificação dos equipamentos e seus respectivos parâmetros são descritos a seguir. Os ensaios mecânicos realizados estão descritos em um capítulo próprio (item 4.6).

4.5.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Está técnica permite identificar o tipo de polímero presente nas carcaças poliméricas. Esta análise foi realizada no material cominuído antes da injeção dos corpos de prova.

A caracterização por FTIR foi realizada usando a técnica da pastilha de KBr (brometo de potássio), para as diversas marcas estudadas a fim de comprovar o tipo de polímero presente, pois na amostra 8 não havia o símbolo gravado indicando o tipo.

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro FTIR da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 com resolução de 4 cm^{-1} realizando 16 varreduras por amostra e o número de ondas observado foi de $4000\text{ à }650\text{ cm}^{-1}$.

4.5.2 Densidade

A propriedade física avaliada foi a determinação da densidade do polímero pelo método de Picnometria, segundo a norma ISO 1183-1 (2004). A densidade da amostra é determinada a partir das medições de massa e volume. Quando a amostra é colocada em um picnômetro cheio com um líquido de densidade conhecida, o volume do líquido que vai transbordar é igual ao volume da amostra. A massa do líquido, que vai transbordar é determinada como a diferença entre a soma da massa do picnômetro cheio com líquido mais a

massa da amostra e a massa do picnómetro cheio com líquido, após a amostra ter sido colocada no interior ⁽⁷⁰⁾.

Para realização do ensaio foram separadas amostras de granulometria inferior a 5mm. As amostras foram pesadas diretamente no porta-amostra da balança. O ensaio de densidade foi realizado em dois momentos do trabalho, conforme mostrado no fluxograma da

Figura 12. Foi realizado nas amostras moídas e também no material injetado para poder fazer uma melhor comparação entre as variações de densidade antes e após o processo de injeção. Os ensaios foram feitos utilizando-se triplicatas de corpos de prova.

4.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é usada para determinar mudanças na massa da amostra resultante de mudanças ou transformações químicas ou físicas em função da temperatura ou tempo ^(71, 72). A análise termogravimétrica foi realizada em amostras do material já injetado. Utilizou-se um analisador termogravimétrico marca TA Instruments – modelo TGA 2050 (Figura 15). Empregou-se taxa de aquecimento máximo de 20 °C/min, sob atmosfera de N² (Nitrogênio), no intervalo de temperatura de 50 a 950 °C.



Figura 15: Equipamento marca TA Instruments e modelo TGA 2050, utilizado para análise de TGA utilizado na caracterização dos materiais

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a análise morfológica das amostras na região de fratura dos corpos de prova após o ensaio de tração. Este tipo de análise pode auxiliar na verificação do tipo de fratura, dúctil ou frágil, que ocorreu e também na presença ou não de cargas e/ou pigmentos. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), JSM 6060 (Figura 16). Para esse ensaio foi necessário o recobrimento com ouro da superfície a ser analisada.



Figura 16: Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JSM 6060 (MEV).

4.6 Ensaio Mecânicos

Apesar da reciclagem mecânica de um polímero ser considerada um processo de simples aplicação, as suas propriedades geralmente diminuem quando comparado com o material virgem. Isto pode ocorrer devido aos fenômenos de degradação que ocorrem durante o tempo de vida e, especialmente, durante as operações de reprocessamento de fusão que aceleram os efeitos de degradação ⁽⁷³⁾. Desta forma, neste trabalho foram utilizados alguns ensaios mecânicos a fim de verificar se os polímeros reciclados a partir das carcaças de monitores mantinham condições mecânicas viáveis para utilização futura.

4.6.1 Dureza

O ensaio de dureza foi realizado em um equipamento Marca Woltest Sd 300, Shore D, conforme Figura 17, seguindo a norma ASTM D2240-05 (2010).



Figura 17: Equipamento utilizado para o ensaio de Dureza, Marca Woltest Sd 300, seguindo a norma ASTM D2240-05 (2010).

Segundo a norma, este método de ensaio baseia-se na penetração de um tipo específico de indentador quando forçado para dentro do material, sob condições especificadas. A dureza está inversamente relacionada com a penetração e é dependente do módulo de elasticidade e o comportamento visco elástico do material. Este método de teste é um teste empírico destinado principalmente para fins de controle e comparação entre amostras.

4.6.2 Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM D256-06 (2009) em um equipamento marca Ceast, modelo Impactor II, conforme visualizado na Figura 18.



Figura 18: Equipamento para ensaio de Impacto, marca Ceast, modelo Impactor II, realizado de acordo com a norma ASTM D256-06 (2009).

Segundo a norma, este método de ensaio que determina a resistência dos polímeros é um método que utiliza pêndulos do tipo martelos para transformar energia potencial em energia cinética. Os testes padrão para esse método de ensaio exigem amostras feitas com um entalhe, conforme visualizado na Figura 19. Os resultados deste método são relatados em termos de energia absorvida por unidade de largura da amostra e por unidade de área da secção transversal sob o entalhe. O entalhe na amostra serve para concentrar a tensão, minimizar a deformação plástica, e dirigir a fratura para a parte de trás do entalhe.

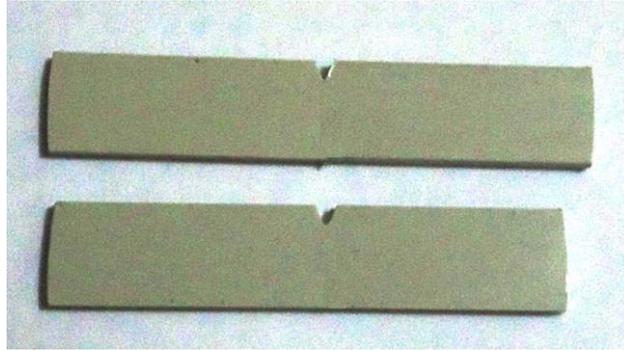


Figura 19: Exemplo de amostra preparada para o ensaio de impacto, com detalhe do entalhe.

4.6.3 Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a norma ASTM D-790-10 (2011) em um equipamento universal de ensaios da marca Instron, modelo 3369 (Figura 20). Os gráficos resultantes dos ensaios de resistência à flexão foram ajustados para indicar, além da carga máxima, o módulo de elasticidade aproximado do material através da inclinação da zona elástica linear.



Figura 20: Equipamento utilizado para ensaio de Flexão, marca Instron, modelo 3369, realizado de acordo com a norma ASTM D-790-10 (2011).

Segundo a norma, este método de ensaio cobre a determinação de propriedades de flexão de polímeros reforçados ou não reforçados, materiais rígidos e semi rígidos. Este

método de ensaio utiliza um sistema de carga de três pontos aplicado a uma viga simplesmente apoiada.

4.6.4 Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D-638-08 (2009) no mesmo equipamento utilizado nos ensaios de flexão (equipamento universal de ensaios da marca Instron, modelo 3369), conforme Figura 20.

Segundo a norma, as propriedades de tração podem variar de acordo com a preparação de amostras, a velocidade e o ambiente de teste. Do mesmo modo, para comparações dos resultados, é necessário ter cuidado para assegurar uniformidade na preparação das mesmas. Este método de teste determina as propriedades de tração de polímeros elásticos não reforçados e reforçados na forma de amostras padrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Coleta e separação por marca e modelo

Após a coleta dos monitores, os mesmos foram separados por marca e ano de fabricação para que fossem desmontados.

Devido ao fato da coleta ter sido realizada em lojas de assistência técnica multi marcas pode-se observar uma grande variedade de marcas obtidas. No trabalho as marcas foram substituídas e identificadas por letras, como “marca A ate a marca G”. Existem duas amostras de nome C, pois para esta marca coletou-se 5 monitores, sendo 3 monitores com ano de fabricação anterior ao ano de 2005, os quais consideramos como monitores mais antigos, e 2 monitores mais novos. Esta divisão também serve para avaliarmos se um maior tempo de vida (possivelmente com maior degradação) comparado com monitores mais novos teria uma significativa influência nas propriedades mecânicas do polímero reciclado.

5.2 Desmontagem e pesagem

A pesagem de todos os monitores obtidos nas assistências técnicas e utilizados no trabalho mostrou que a massa das carcaças poliméricas varia de 14 à 21 % em relação a massa do monitor. Na Tabela 4 é possível verificar a relação da massa da carcaça polimérica comparado com a massa total de um monitor.

Durante a pesagem não foi observada uma relação direta entre o ano de fabricação com o percentual mássico das unidades.

Tabela 4: Proporção da massa da carcaça polimérica em relação a todo o monitor.

Amostra	% carcaça polimérica
1	14,3
2	14,8
3	18
4	16,5
5	21,4
6	18,14
7	18,6
8	21,1

A amostra 5, marca D, foi a que apresentou a maior proporção. Esta amostra também é a mais antiga coletada. Comparando a amostra 3 e 4, que são da mesma marca, podemos verificar uma diminuição na proporção entre a amostra mais antiga, amostra 3, para a amostra 4. Porém, essa tendência de que amostras mais antigas teriam uma maior proporção mássica em relação ao monitor inteiro não se confirma, visto que a amostra 8, uma das mais novas coletadas, apresentou a segunda maior proporção. Desta forma, pode-se verificar que as proporções são características de cada marca e devem estar relacionadas a formulação do polímero e não ao ano de fabricação.

5.3 Moagem e Injeção

As carcaças foram inicialmente cominuídas em uma granulometria inferior a 8 mm utilizando um moinho de facas. A Figura 21 apresenta uma imagem do material cominuído.



Figura 21: Exemplo de material obtido na moagem para obtenção dos corpos de prova para ensaios.

As perdas de massa ocorridas durante o processo de cominuição não foram mensuradas.

Com o material cominuído foi realizada a injeção dos corpos de prova. A Figura 22 apresenta a imagem dos corpos de prova “gravatas” injetados utilizados para a realização dos ensaios mecânicos.

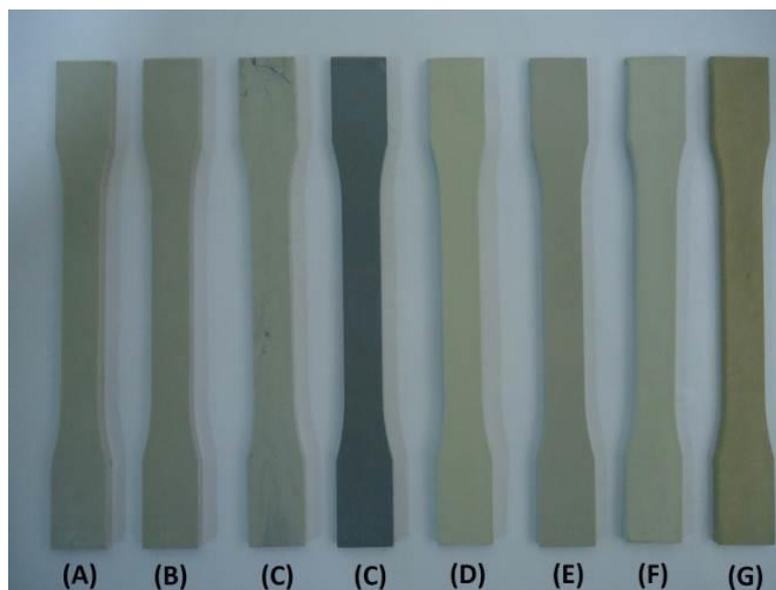


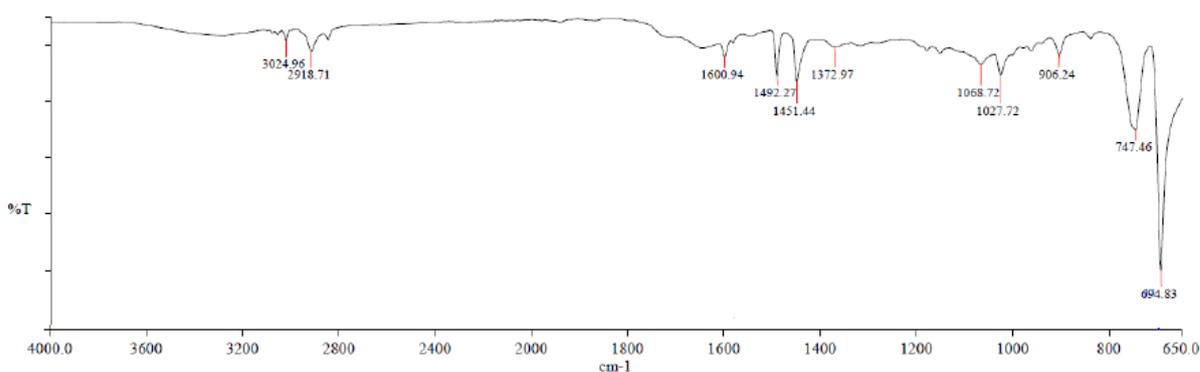
Figura 22: Corpos de prova utilizados para ensaios mecânicos, onde percebe-se diferença na tonalidade das cores obtidas.

5.4 Caracterização

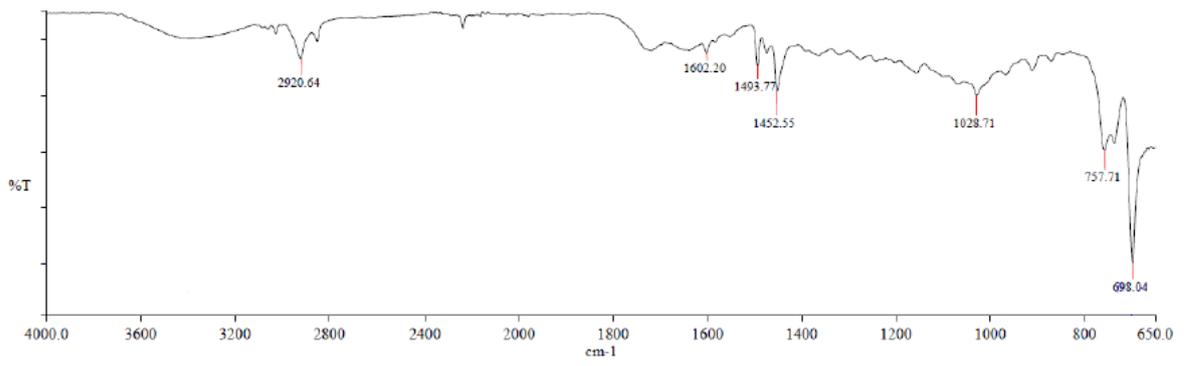
5.4.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As carcaças poliméricas dos monitores, em sua maioria, são fabricadas com ABS, porém, em algumas unidades coletadas para este trabalho, não havia a identificação do tipo de polímero presente. Desta forma, foram realizadas a identificação pela técnica de FTIR.

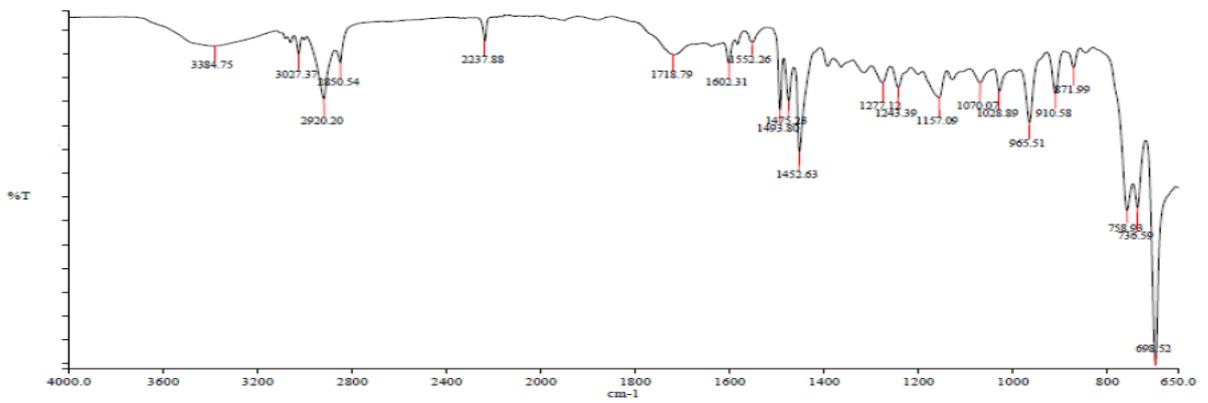
Como pode ser observado na Figura 23, a partir dos espectros de Infravermelho, existe a presença de um pico pequeno, mas significativo em torno de 2230 à 2240 cm^{-1} indicando a presença de ligações $\text{C}\equiv\text{N}$, típicas das nitrilas que pode ser relacionado ao grupo nitrila do copolímero ABS ⁽⁷⁴⁾. As bandas mais importantes e que fornecem mais informações sobre a estrutura dos compostos são encontrados na região de baixa frequência, entre 900 a 675 cm^{-1} , essas bandas provêm da deformação angular das ligações $\text{C}-\text{H}$ do anel aromático. Observa-se ainda vibrações do esqueleto da cadeia polimérica em aproximadamente 1600 a 1585 cm^{-1} e em 1500 a 1400 cm^{-1} , relacionadas à deformação axial das ligações carbono-carbono do anel ⁽⁷⁵⁾. Os picos próximos a 910 e a 960 cm^{-1} indicam fases de butadieno (ligações $-\text{CH}=\text{CH}-$) que pode ser relacionado ao grupo butadieno do copolímero ABS. Os picos próximos a 700 e 760 cm^{-1} indicam a presença de anel aromático relacionado ao estireno no copolímero ABS.



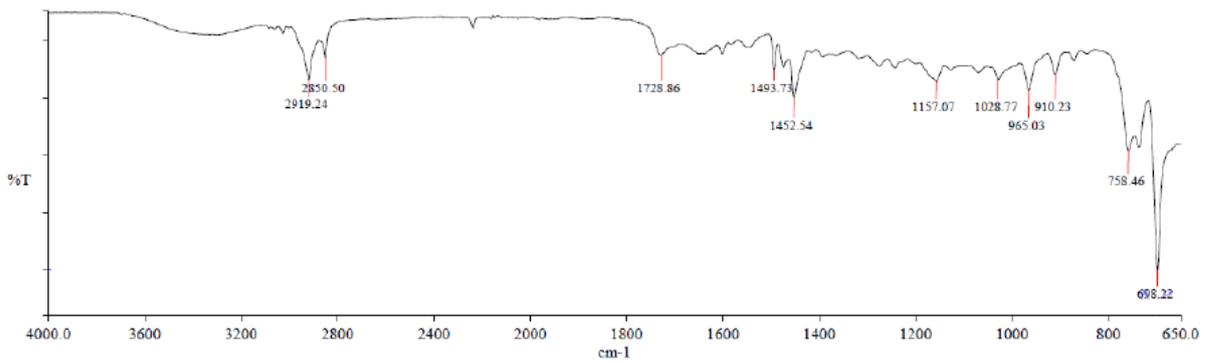
(AMOSTRA 1)



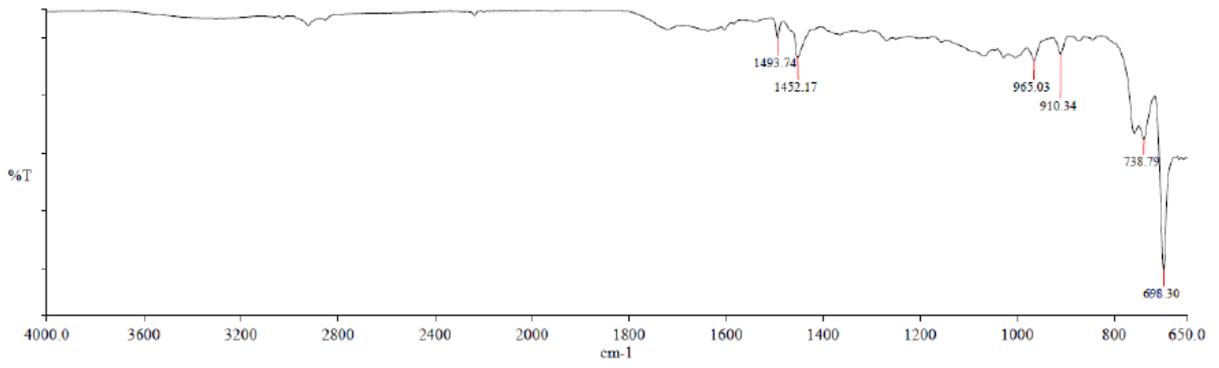
(AMOSTRA 2)



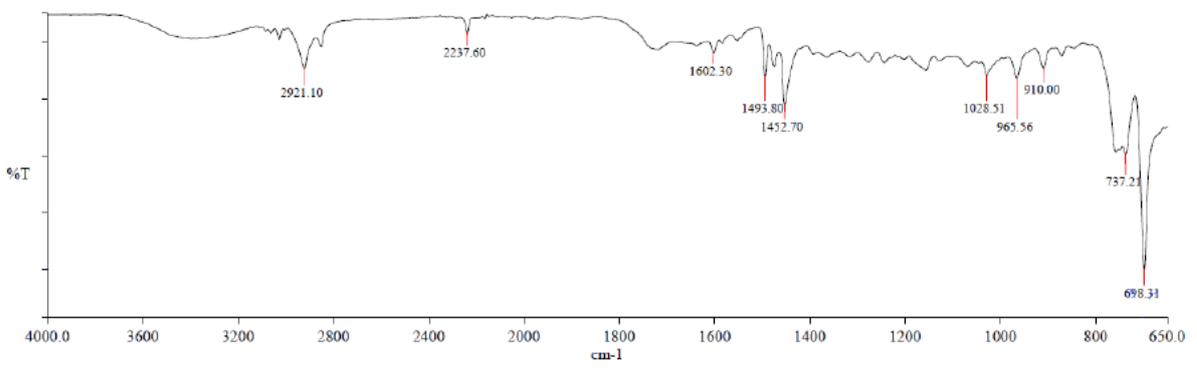
(AMOSTRA 3)



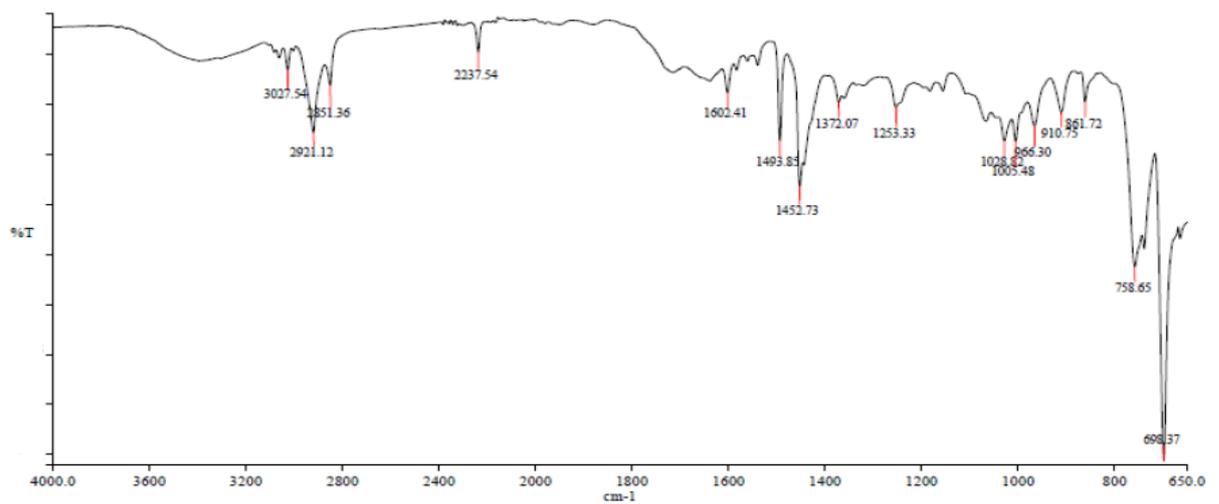
(AMOSTRA 4)



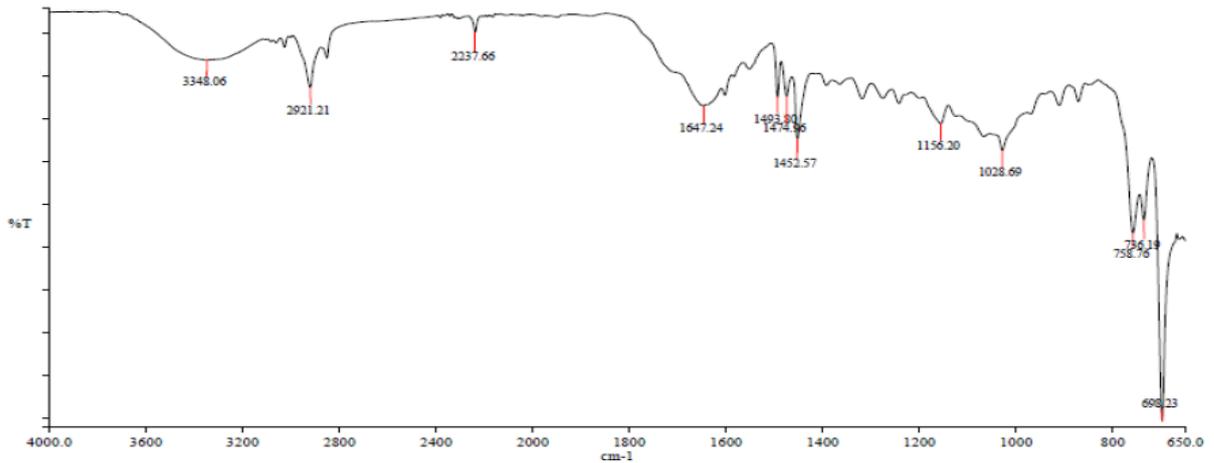
(AMOSTRA 5)



(AMOSTRA 6)



(AMOSTRA 7)



(AMOSTRA 8)

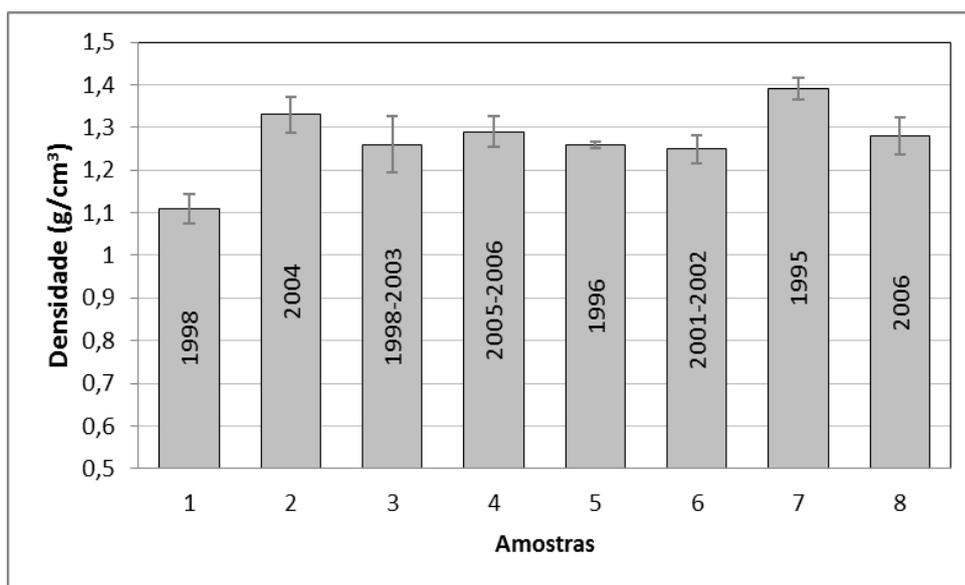
Figura 23: Análise de FTIR referente as amostras de 1 a 8 das carcaças dos monitores.

Percebe-se que na amostra 1 não encontram-se picos visíveis de acrilonitrila, indicando que nem sempre o símbolo encontrado na carcaça corresponde efetivamente ao material real, ou seja, a carcaça possui o símbolo do ABS marcado na superfície interna, porém a composição utilizada para a fabricação da carcaça pode não corresponder. Após a comprovação de que todas as carcaças, independente da marca, utilizadas neste trabalho eram compostas de materiais semelhantes, com exceção da amostra 1, foram produzidos corpos de prova normatizados, através de injeção, para realizar a caracterização física e mecânica. Os espectros de FTIR comprovaram que as carcaças são compostas basicamente com ABS e/ou HIPS. Desta forma, também foi possível comprovar que os materiais são semelhantes, não importando a marca do monitor.

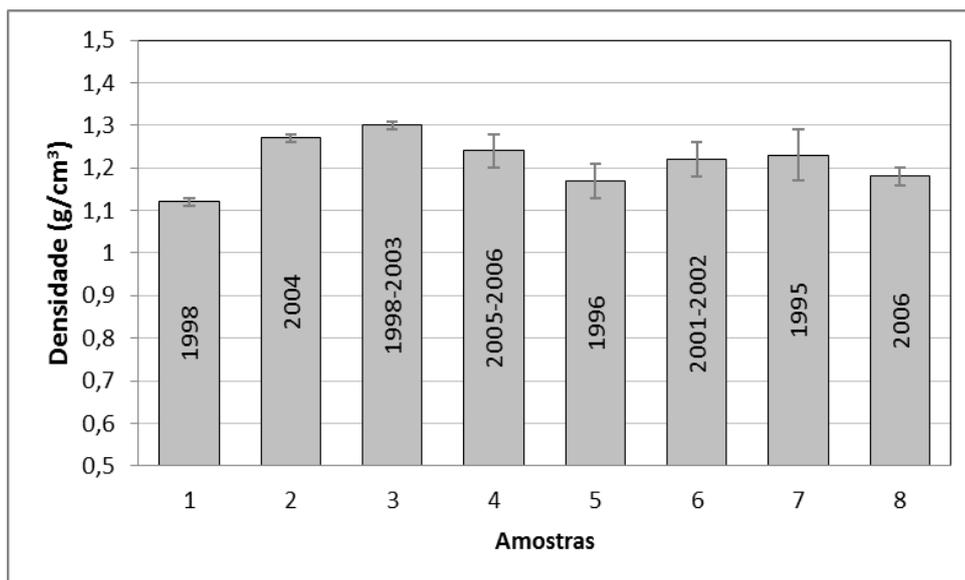
Davis et al ⁽⁷⁶⁾ estudaram o efeito do intemperismo no ABS utilizando a análise espectroscópica e concluíram que, mesmo o ABS estando exposto a intempéries, não haveria variações no resultado do ensaio de FTIR. Tal como em muitos polímeros, a degradação termo-oxidativa do ABS gera grupos carbonila ⁽²⁰⁾. O início da oxidação seria prevista para o polibutadieno que é conhecido por ser o componente mais sensível do ABS ^(77,78).

5.4.2 Densidade

Na Figura 24 estão apresentados os resultados dos ensaios de densidade. No ensaio de densidade do material moído (Figura 22-a), os resultados demonstraram variações entre 1,1 e 1,4 g/cm³. Quando comparado com a densidade do material injetado (Figura 22-b) percebe-se algumas mudanças nos valores, na maioria dos casos inferiores. Quando o material passa pelo processo de injeção, o mesmo pode absorver água tornando-se mais poroso. No resultado da densidade do material injetado, observa-se que a amostra 7 (marca F) que apresentava no material moído o maior valor, diminuiu para aproximadamente 1,22 g/cm³. As diferenças de densidade entre marcas e amostras estão provavelmente associadas ao tipo e quantidade de carga e aditivos colocados para formulação do material. Segundo Tiganis et al⁽⁷⁹⁾, a degradação termo-oxidativa na superfície da fase do polibutadieno provoca um aumento na densidade do polímero. Porém, nas amostras ensaiadas, apenas a amostra 3 apresentou um aumento na densidade, enquanto nas demais não houve variação ou houve diminuição.



(a)



(b)

Figura 24: Resultados do ensaio de densidade do material moído (a) e injetado (b).

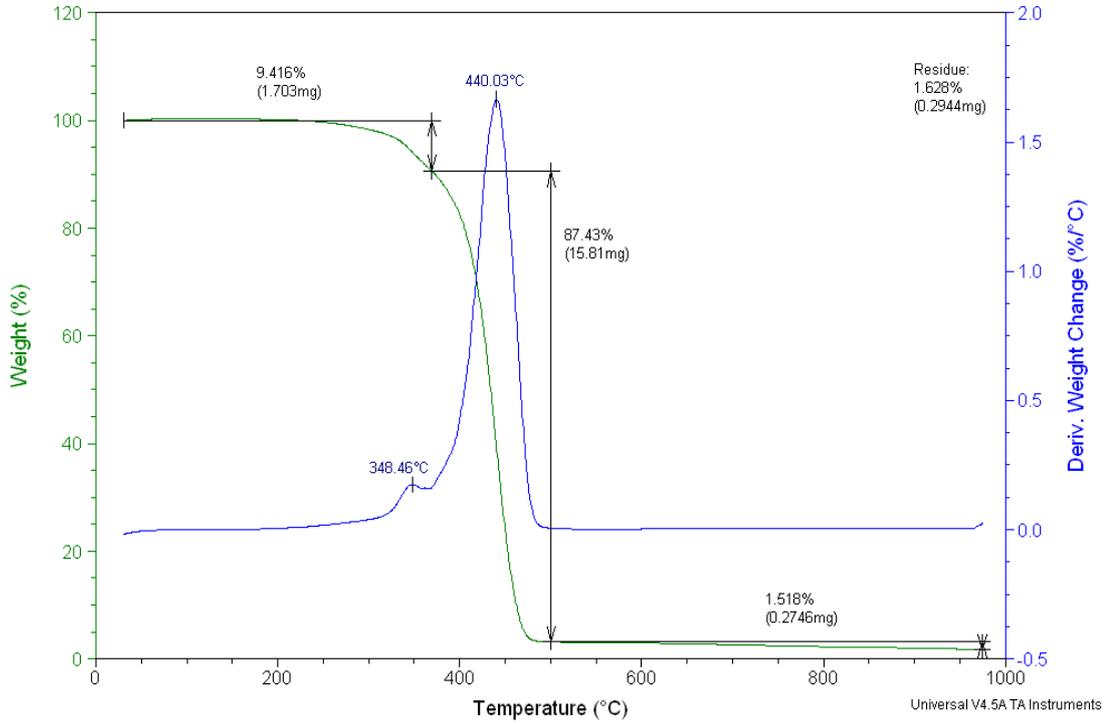
5.4.3 Análise termogravimétrica - TGA

A Figura 25 apresenta as curvas de TGA e DTG das amostras avaliadas onde é possível verificar que a partir de, aproximadamente 300°C todas as amostras apresentaram início de decomposição. Yang et al ⁽⁸⁰⁾ estudou que a degradação dos componentes do ABS inicia-se a 340°C com o butadieno e a 350°C com o estireno. Nos resultados obtidos neste trabalho, Figura 25 e Tabela 5, pode-se perceber que o primeiro pico de degradação ocorreu entre 332°C e 356°C, coincidindo com o início da degradação do butadieno. Também é possível perceber que a maioria das amostras perdeu cerca de 25% de massa durante esta primeira degradação. Outro dado importante é o teor de resíduo encontrado, especialmente nas amostras 5 e 8, cerca de 11%, que pode corresponder a cargas e aditivos adicionados na formulação dos polímeros. Candido ⁽⁸¹⁾ estudou a termodegradação do ABS em comparação com o PC durante os processos de extrusão e injeção através de análises de TGA. Como o butadieno e o estireno são mais sensíveis termicamente em relação aos componentes do policarbonato os resultados obtidos foram coerentes, mostrando que a degradação térmica do ABS iniciou na faixa de 220° a 235°C e a degradação do PC iniciou em 274°C, porém neste trabalho o início foi em 300°C.

Sample: 1
Size: 18.0840 mg
Comment: atm N2

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 23-Apr-2012 15:31
Instrument: 2050 TGA V5.4A

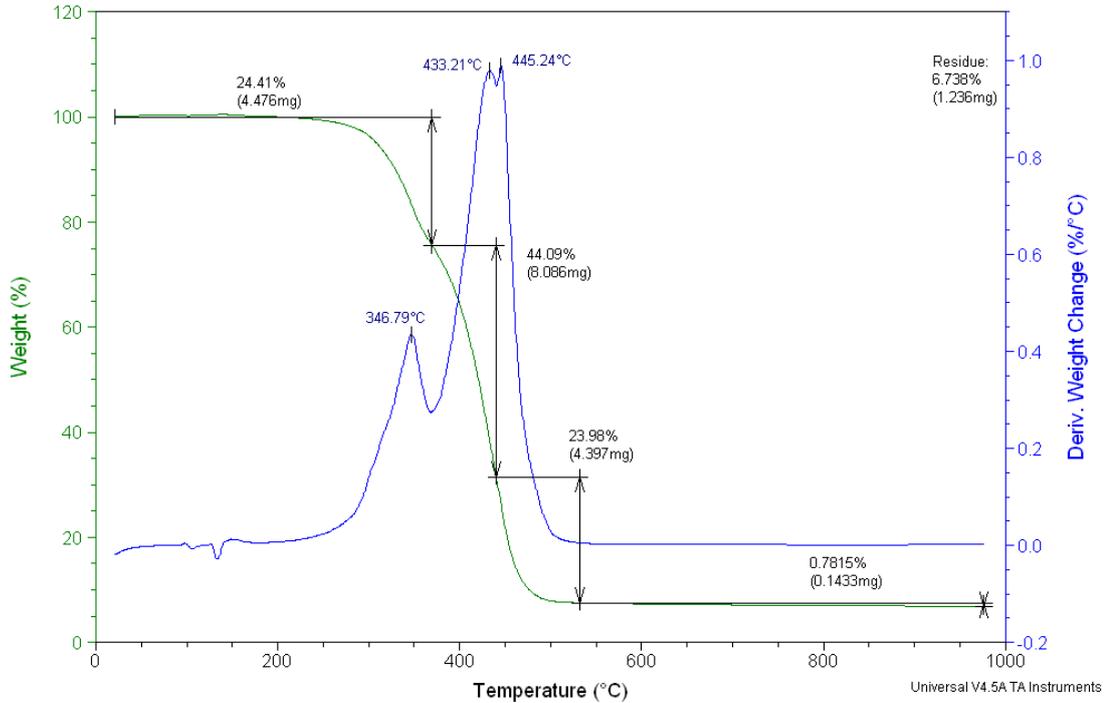


(a)

Sample: 2
Size: 18.3380 mg
Comment: Atm N2

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 27-Apr-2012 15:32
Instrument: 2050 TGA V5.4A

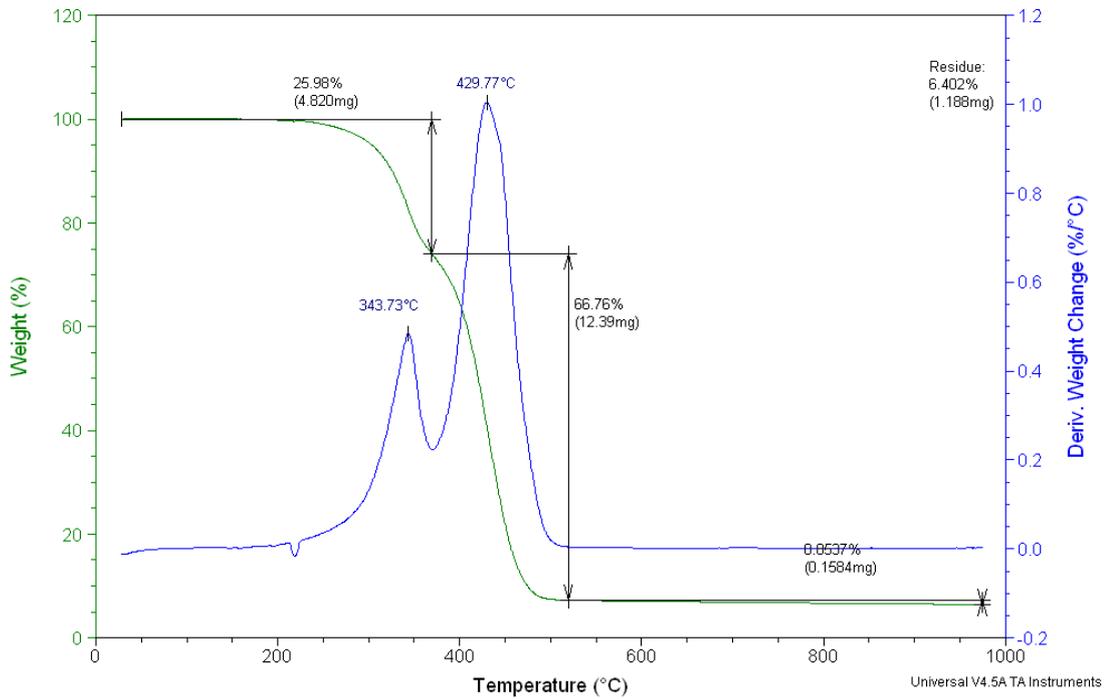


(b)

Sample: 3
Size: 18.5520 mg
Comment: atm N2

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 17-May-2012 15:57
Instrument: 2050 TGA V5.4A

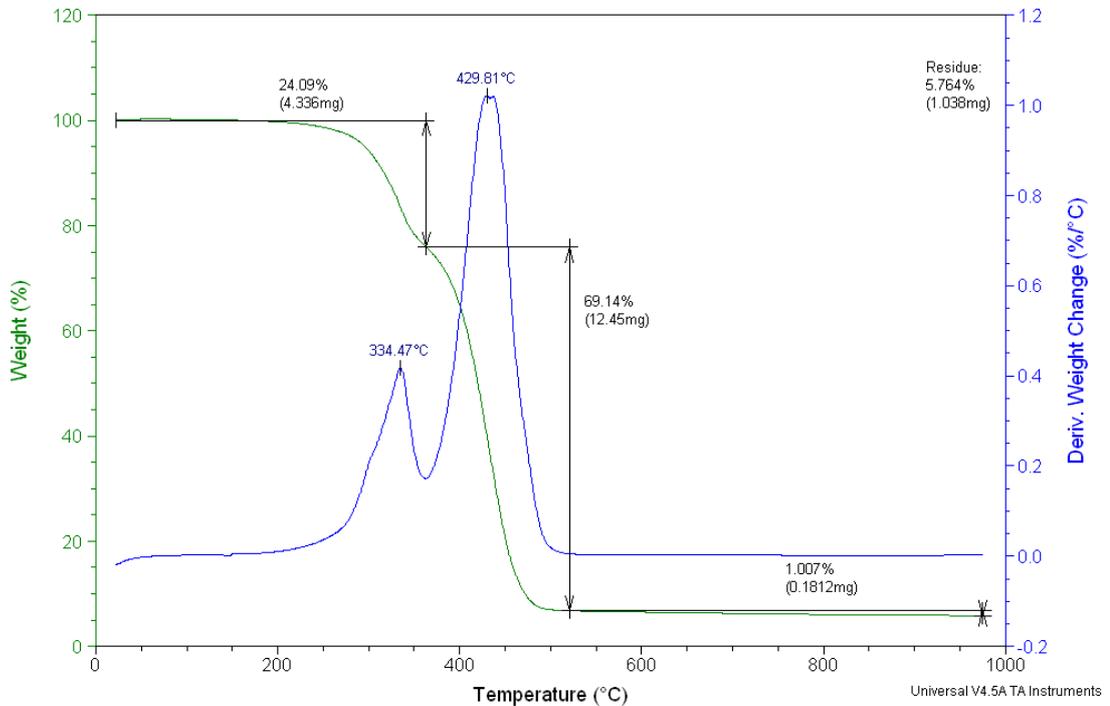


(c)

Sample: 4
Size: 18.0010 mg
Comment: atm N2

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 21-May-2012 11:00
Instrument: 2050 TGA V5.4A

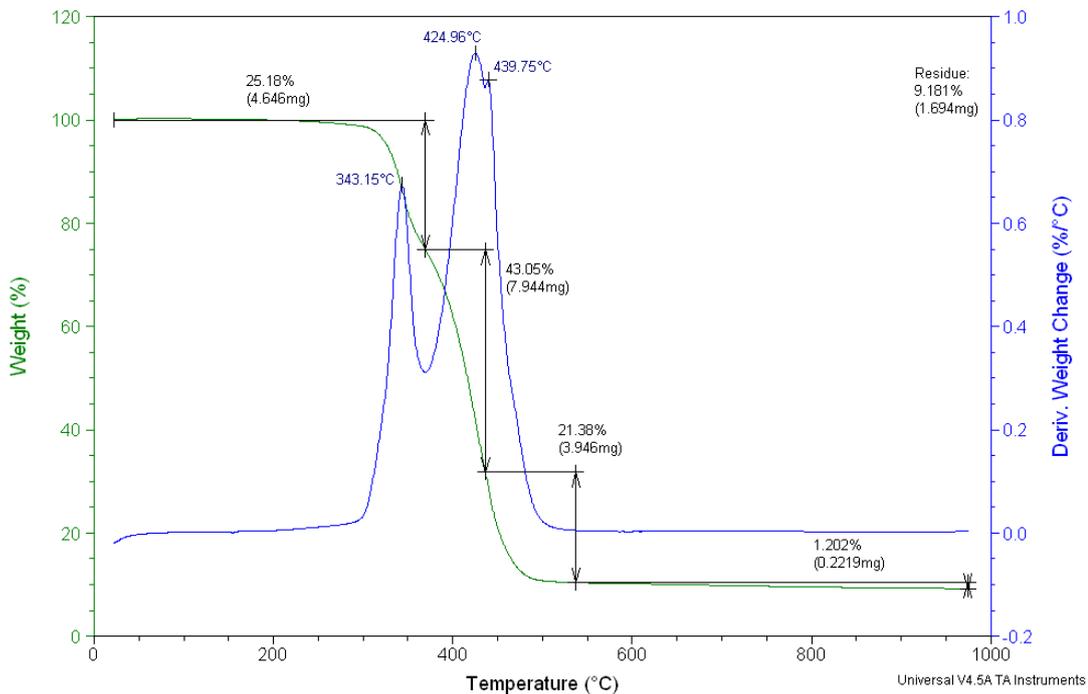


(d)

Sample: 5
Size: 18.4520 mg
Comment: Atm N2

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 22-May-2012 15:21
Instrument: 2050 TGA V5.4A

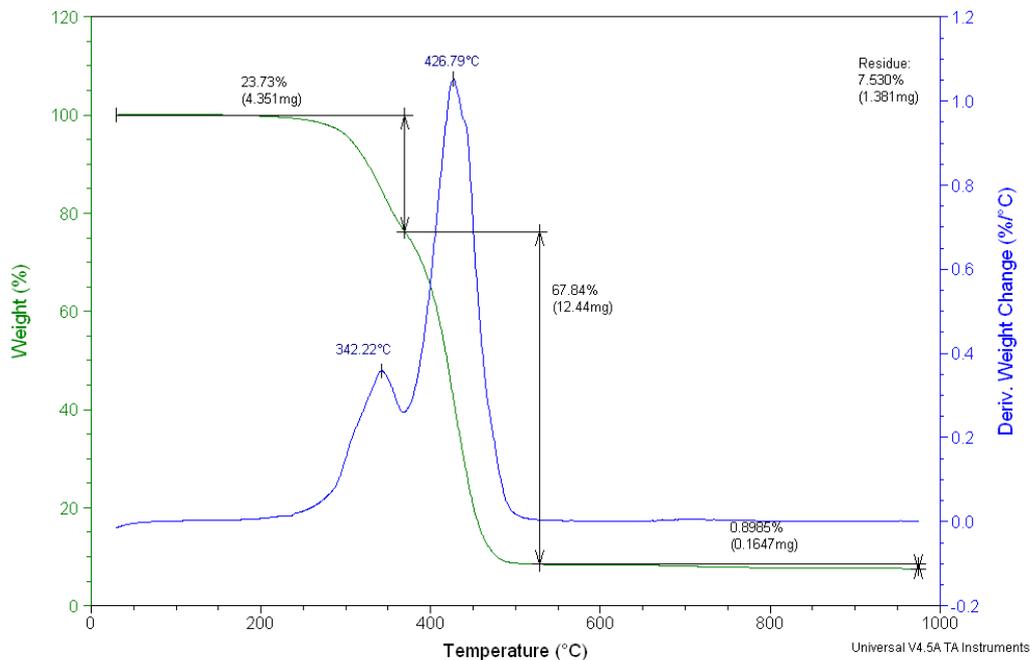


(e)

Sample: 6
Size: 18.3360 mg
Comment: atm N2

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 25-May-2012 13:55
Instrument: 2050 TGA V5.4A

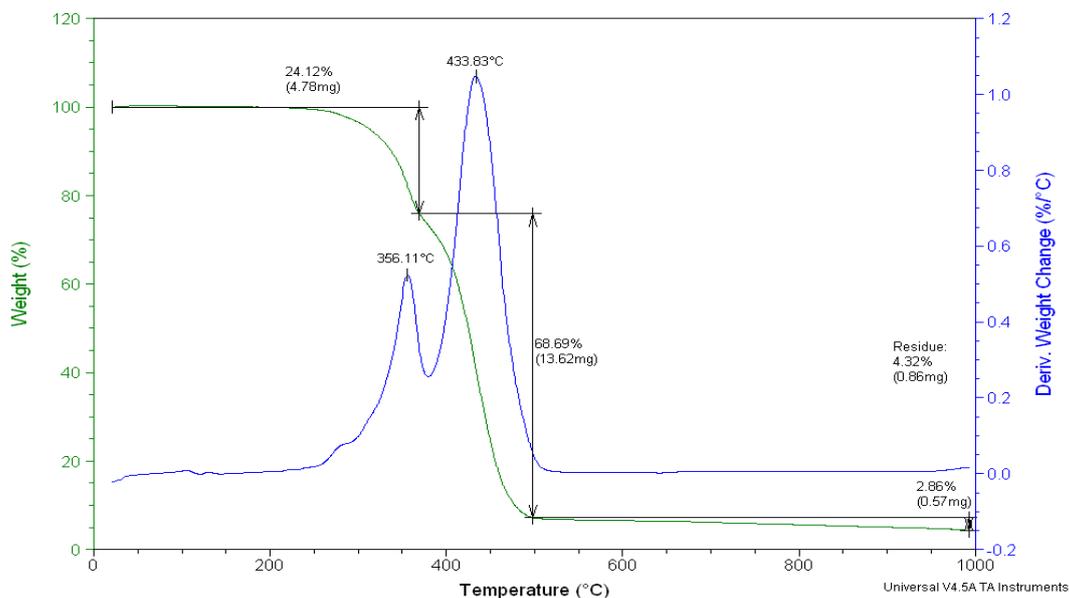


(f)

Sample: 7
Size: 19.8210 mg

TGA

Operator: Luiza
Run Date: 28-Sep-2012 14:48
Instrument: 2050 TGA V5.4A



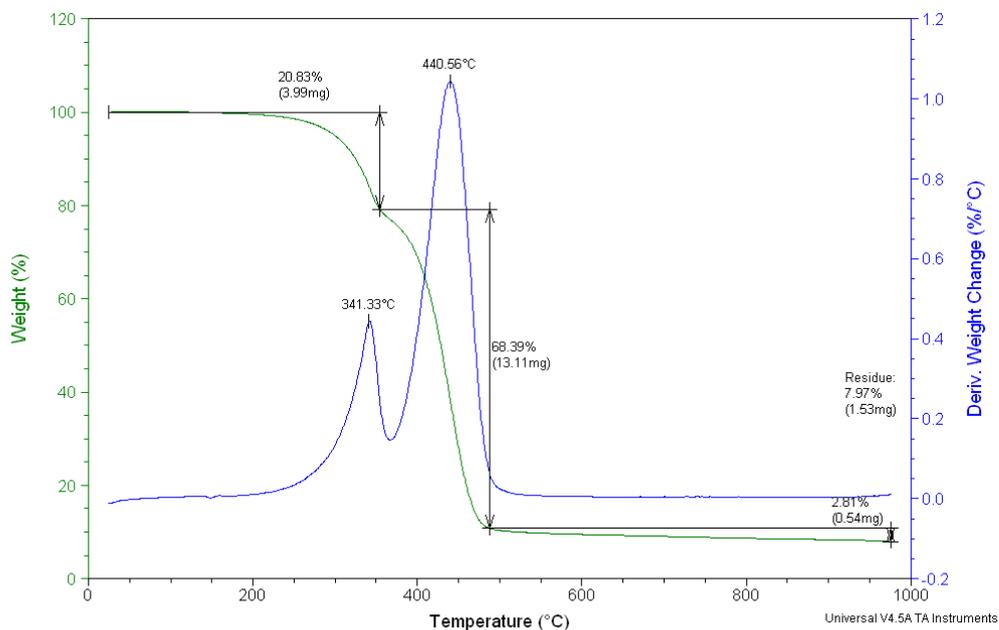
(g)

Sample: 8
Size: 19.1760 mg

TGA

Operator: Luiza
Run Date: 01-Oct-2012 11:35
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: Atm N2



(h)

Figura 25: Resultados do ensaio de TGA. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4; (e) amostra 5; (f) amostra 6; (g) amostra 7; (h) amostra 8.

A Tabela 5 apresenta os resultados do ensaio de TGA das amostras avaliadas onde é possível verificar que entre as amostras, houve uma pequena variação no teor dos componentes, tanto no material polimérico como nas cargas inorgânicas e/ou aditivos que podem estar influenciando na maior estabilidade térmica entre as amostras. Percebe-se que a amostra 1 possui uma perda de massa, no primeiro pico, inferior quando comparado com as outras amostras, Isso pode estar relacionado com o resultado do ensaio de FTIR, onde não foi encontrado pico de Acrilonitrila. Com esse resultado pode-se dizer que a amostra 1 deve ser HIPS.

Tabela 5: Resumo das propriedades encontradas no ensaio de TGA.

Amostras	TG			DTG	
	% M1	%M2	Resíduo	T p1(°C)	T p2(°C)
1	9,41	87,43	3,14	348,46	440,03
2	24,41	68,07	7,51	346,79	433,24/445,24
3	25,98	66,76	6,45	343,7	429,8
4	24,09	69,14	6,75	332,5	429,8
5	25,18	64,43	10,39	343,15	424,96/439,75
6	23,73	67,84	8,43	342,22	426,79
7	24,12	68,69	7,18	356,11	433,83
8	20,83	68,39	10,78	341,33	440,56

5.5 Ensaio Mecânicos

A seguir estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados nos corpos de provas dos polímeros reciclados. Estes ensaios demonstram a condição mecânica obtida após a etapa de injeção (onde pode ocorrer processos de degradação) além de trazer informações sobre possíveis processos de degradação ocorridos previamente nas carcaças.

5.5.1 Dureza

A Figura 26 apresenta um pedaço de corpo de prova onde é possível visualizar os pontos penetrados pelo identador para obter os valores de dureza.



Figura 26: Exemplo de amostra utilizada no ensaio de dureza, onde é possível perceber os pontos penetrados pelo identador.

Os resultados do ensaio de dureza estão apresentados na Figura 27 onde é possível observar um comportamento bastante semelhante entre as amostras. A amostra 1 foi a que apresentou dureza levemente superior as outras amostras, provavelmente devido a alguma variação na adição e tipo de cargas e aditivos⁽⁸²⁾ e coerente com um dos menores valores de resistência ao impacto obtido, que podem ser observados na Figura 29. Segundo Arostegui et al⁽⁸³⁾, o teor de butadieno acrescentado na formulação do material é um dos fatores que pode contribuir na dureza final do material. Porém, o teor de borracha em resinas de ABS e HIPS comerciais está limitado a 14% em massa devido à alta viscosidade do meio, sendo o conteúdo de borracha normalmente inferior a 10%⁽⁵⁰⁾. Rahiman et al⁽⁸⁴⁾ estudou as

propriedades mecânicas do ABS e suas misturas, e diz que uma variação considerável da dureza pode estar relacionada com uma variada composição que o material possua.

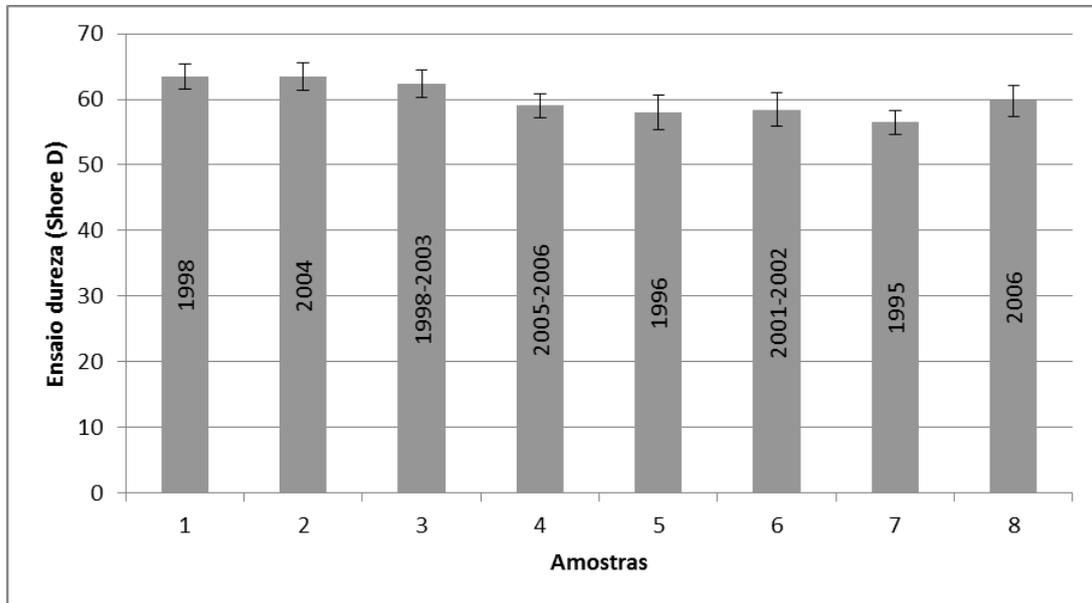


Figura 27: Resultados obtidos no ensaio de dureza das amostras avaliadas.

5.5.2 Impacto

Na Figura 28 é possível visualizar um exemplo de um corpo de prova fraturado do material obtido no ensaio de impacto.



Figura 28: Exemplo de amostra utilizada no ensaio de impacto, onde é possível perceber a fratura do corpo de prova.

Na Figura 29 verifica-se diferentes respostas mecânicas com relação à resistência ao impacto das amostras dos corpos de prova reciclados. Isto deve-se provavelmente às diferentes marcas possuírem composições de carcaças específicas com relação a cargas e aditivos e também pela possível degradação termo mecânica e química que estes materiais podem ter sofrido no uso e no seu reprocessamento. Em particular, é bem sabido que a resistência ao impacto de ABS é intrinsecamente dependente da fase de butadieno ⁽⁸⁵⁾. Ito et al ⁽⁸⁶⁾, estudaram que quando o ABS possui uma menor quantidade da fase elastomérica e uma maior quantidade do copolímero estireno, este ABS tem como característica uma maior facilidade de processamento e uma resistência ao impacto não muito elevado. Brennan et.al ⁽⁸⁷⁾ diz que a resistência ao impacto do ABS diminui significativamente após a reciclagem. Esta redução é devido aos efeitos da injeção, o que pode causar degradação do polímero, diminuindo a capacidade de resistir a cargas de impacto súbitas. Foi também concluído que a diminuição na propriedade de impacto do ABS, devido à reciclagem, não pode ser apenas devido aos efeitos da degradação da cadeia, mas também pode ser provocada pela presença de pigmento e/ou carga.

Percebe-se que as amostras 1 e 8 foram as que apresentaram menor resistência ao impacto, sendo que a amostra 8, apresentou a menor resistência, isto provavelmente devido ao ambiente de descarte (expostas as intempéries) a que foi submetida. Segundo Arostegui et.al, ⁽⁸³⁾ o primeiro parâmetro que pode ser um indicador de alguma degradação em materiais é uma mudança na cor do material. Kim e Kang ⁽⁸⁸⁾ estudaram a reciclagem mecânica de ABS, onde todos os materiais tornaram-se amarelados, o escurecimento do ABS reciclado com apenas um ciclo pode ser atribuído a algumas degradações da fase de butadieno. Como pode ser visualizado na Figura 22 a amostra 8 era a que apresentava a cor mais amarelada, sendo um indicativo de degradação prévia somado a degradação do próprio processo de injeção. O baixo resultado da amostra 1 pode estar relacionado com os resultados dos ensaio de FTIR e TGA que mostraram uma menor quantidade de butadieno na amostra, ou seja, possui menos borracha na sua estrutura, tornando-se mais frágil.

Por outro lado, a amostra 7, apresentou o melhor resultado. Este resultado é coerente, visto que uma melhora na absorção de energia no ensaio de impacto se correlaciona a um menor valor no ensaio de dureza. Uma variação na resistência ao impacto poderia ocorrer devido a variação da composição na formulação em relação a cargas e aditivos e também através do aumento do número de ciclos no reprocessamento ⁽⁸³⁾. Porém, nas

amostras ensaiadas esta última situação não ocorreu. Isto indica novamente que existem diferenças entre as marcas relativas a formulação do material.

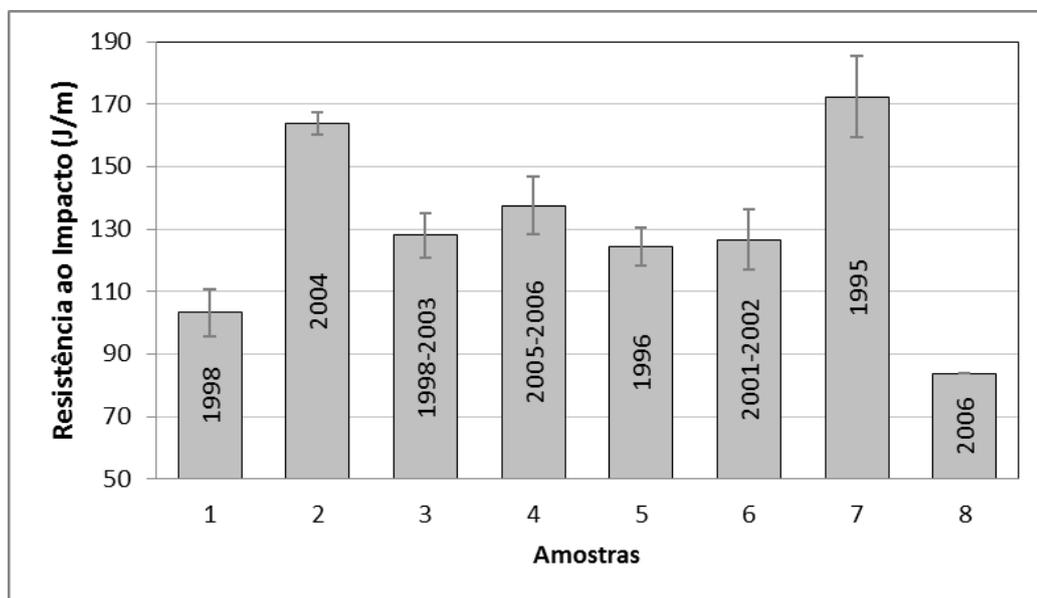


Figura 29: Resultados obtidos no ensaio de impacto das amostras avaliadas.

5.5.3 Flexão

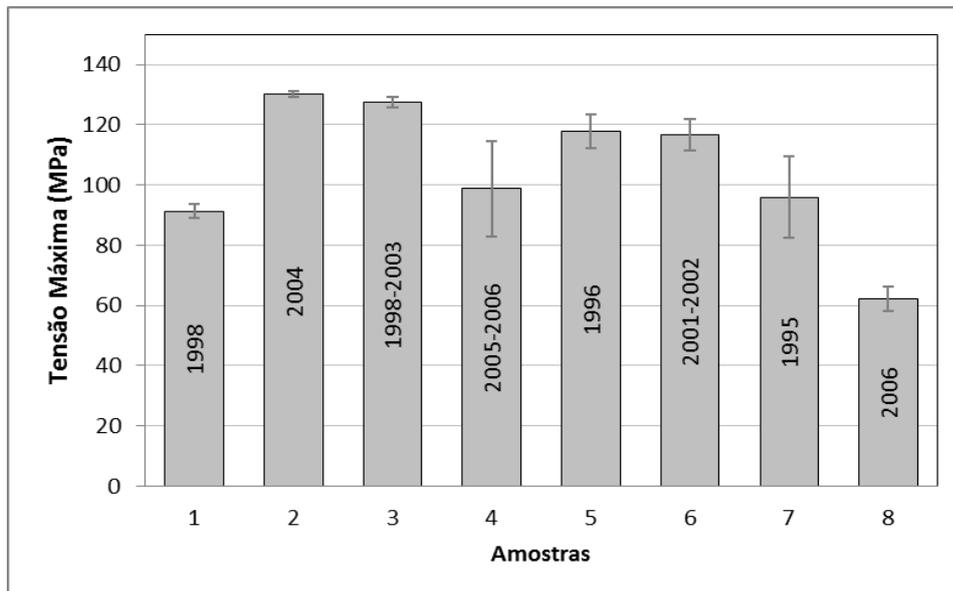
Na Figura 30 é possível visualizar exemplos de amostras utilizadas para a realização do ensaio de flexão. Pode-se perceber facilmente a variação no comportamento das amostras em relação ao ensaio de flexão.



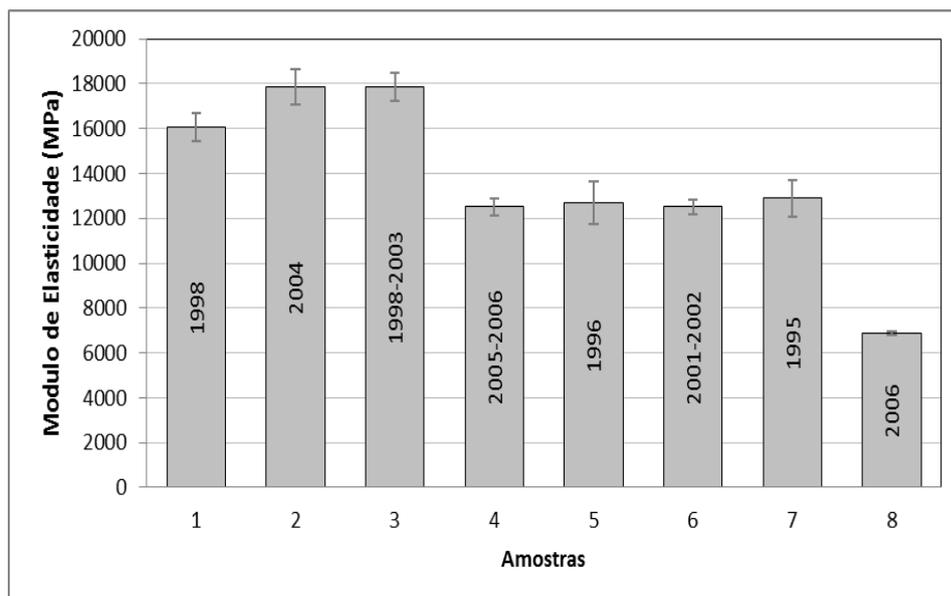
Figura 30: Exemplos de amostras utilizadas para ensaio de Flexão, onde é possível verificar a flexão que o material foi submetido.

Os resultados do ensaio de flexão estão apresentados na Figura 31. A Figura 29-a apresenta os resultados da tensão máxima obtida onde é possível verificar que a amostra 8 obteve um valor inferior de tensão, quando comparado com as outras amostras. Esse resultado corrobora o indicativo de que o intemperismo acelera a degradação do material prejudicando as propriedades mecânicas, visto que a amostra 8 é a que apresentou a maior degradação prévia. As amostras 2 e 3 apresentaram os maiores valores de tensão e também do módulo de elasticidade (Figura 29 b). Essas variações ocorrem provavelmente devido às diferentes marcas possuírem composições de carcaças específicas com relação a cargas e aditivos, e no caso da amostra 8 devido ainda ao intemperismo, que agiliza a degradação do material.

Como esperado, os materiais apresentaram um comportamento diferente entre as propriedades de flexão. Isto pode ser explicado considerando que ocorre variação da carga em relação a formulação do material ⁽⁷³⁾. Brennan et al ⁽⁸⁷⁾ estudaram que a reciclagem do ABS pode diminuir a tensão média do ABS, isto implica que o processo da reciclagem provavelmente poderia provocar a degradação mecânica do polímero.



(a)



(b)

Figura 31: Resultados obtidos no ensaio de Flexão relativos a Tensão Máxima (a) e Módulo de Elasticidade (b).

Os gráficos do ensaio de resistência à flexão foram utilizados para a obtenção de valores estimados do módulo de elasticidade, através da inclinação da zona elástica linear. Em relação ao módulo de elasticidade, as amostras também apresentaram valores bastante variados, como mostra a Figura 29-b. Esse comportamento, novamente, deve-se às diferentes marcas possuírem composições de carcaças específicas com relação a cargas e aditivos e as diferentes degradações prévias sofridas. Novamente a amostra 8 é a que apresentou o resultado mais inferior. Yeh et.al⁽⁸⁹⁾ estudaram que estas diferenças de propriedade, além dos fatores já citados, também podem ocorrer devido à presença de impurezas existentes no polímero reciclado. Estas impurezas agem como concentradores de tensão e provocam uma deterioração nos principais resultados das propriedades mecânicas. Ozcelik et al⁽⁹⁰⁾ estudaram que um outro parâmetro que pode afetar o módulo de flexão é a pressão de injeção no molde.

5.5.4 Tração

Na Figura 32 podemos visualizar exemplos de amostras utilizadas para o ensaio de tração e também a fratura originada pelo ensaio.



Figura 32: Corpo de prova da amostra injetada segundo a norma ASTM D638-08 após ensaio de tração.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de tração das amostras. Este tipo de ensaio fornece informações importantes quanto à resistência mecânica (módulo de elasticidade, tensão de ruptura, entre outros) das amostras reprocessadas. Segundo Tiganis ⁽⁷⁹⁾ existe uma influência da degradação da superfície dos polímeros nas propriedades mecânicas do ABS. O alongamento à tração rompe mais rápido nas amostras mais envelhecidas, e também o baixo módulo de elasticidade ocorre devido a imperfeições na superfície da amostra. Uma leve diminuição dos resultados do ensaio de tração também podem ser explicados considerando que as propriedades mecânicas do ABS são influenciadas pela quantidade da fase de butadieno no copolímero ⁽⁷³⁾.

Nos resultados obtidos a amostra 1 apresentou menor tensão de escoamento, seguido da amostra 8. No caso da amostra 8, que corresponde a carcaça exposta em intempérie, a degradação prévia pode ser um fator complicador e explicar este comportamento. No caso da amostra 1, a explicação novamente recai sobre as variações de composição na formulação, visto que esta mesma amostra também apresentou resultados inferiores em relação a tensão máxima em flexão e também no resultado de impacto. As amostras 2 e 6 foram as que obtiveram melhor resultado em relação a tensão máxima de escoamento, porém as demais estão com valores muito próximos. Porém, não se deve descartar outros fatores que podem afetar a resistência a tração. A fusão das cadeias moleculares do polímero, que ocorre no processo de injeção, faz com que as cadeias maiores

se quebrem, aumentando assim o número de cadeias mais curtas desse respectivo polímero. Isto resulta em menos emaranhamentos e uma diminuição na resistência à tração ⁽⁹¹⁾.

Tabela 6: Resultados obtidos no ensaio de tração.

Amostra	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Defor. Máx. Elástica (%)
1	23,35 ± 1,21	13,46 ± 0,81	1386,23 ± 16,10	3,08 ± 2,26
2	37,64 ± 0,43	21,49 ± 0,31	1588,05 ± 7,30	2,92 ± 0,03
3	36,14 ± 0,67	20,58 ± 0,89	1565,56 ± 16,10	2,79 ± 0,05
4	35,64 ± 0,69	20,48 ± 0,79	1526,45 ± 16,10	2,88 ± 0,09
5	36,37 ± 1,25	20,66 ± 0,99	1478,87 ± 11,80	3,11 ± 0,10
6	38,20 ± 1,08	21,85 ± 1,01	1567,80 ± 20,90	2,98 ± 0,04
7	36,71 ± 0,81	21,66 ± 0,82	1466,20 ± 25,83	3,34 ± 0,07
8	30,46 ± 0,45	17,47 ± 0,96	1672,73 ± 47,66	2,07 ± 0,27

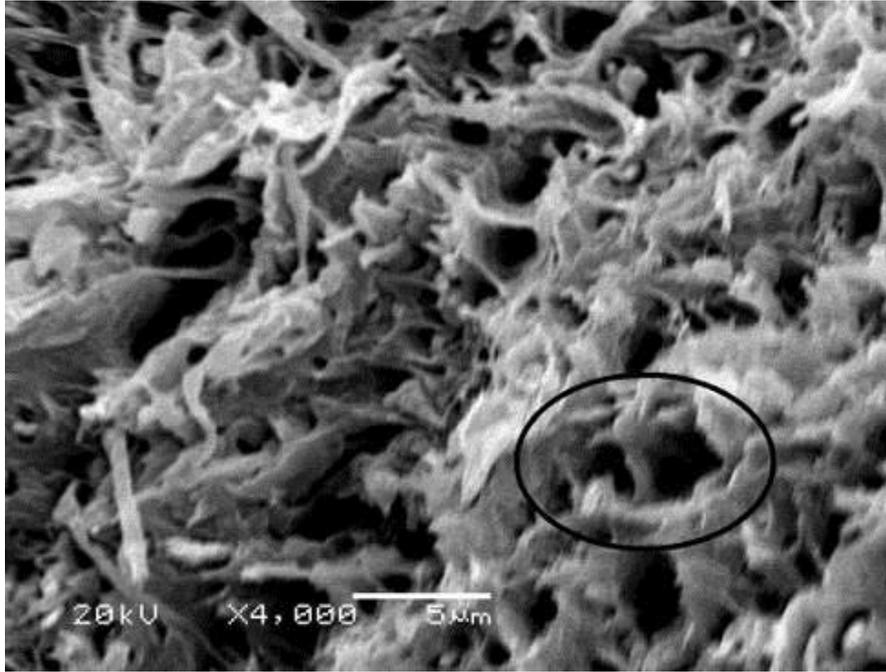
Em relação aos resultados do módulo de elasticidade do ensaio de tração percebe-se que as amostras 1 e 7 apresentaram os menores valores. Quanto maior o módulo do material, mais frágil e mais dura será a amostra, conseqüentemente menor a resistência ao impacto. Por outro lado, a amostra 8 alcançou aproximadamente 1700Mpa, mostrando que se trata de um material bastante frágil. Observa-se também que as amostras 3 e 4, que são amostras da mesma marca (C), não apresentaram variação significativa do módulo de elasticidade, provavelmente devido a presença dos mesmos tipos e quantidades de cargas e aditivos. Tarantili ⁽⁵¹⁾ mostra que o módulo de elasticidade diminui à medida que a concentração de ABS aumenta em uma mistura de ABS/HIPS. Ele explica que estes resultados indicam uma redução significativa na ductilidade do material reciclado com um aumento da rigidez, o que pode ter sido causada por alterações da massa molecular e/ou pelos efeitos de reticulação, devido ao aparecimento de degradação durante o processamento ⁽⁸⁷⁾. Scaffaro et al ⁽⁷³⁾ estudou as propriedades mecânicas do ABS puro e constatou que o módulo de elasticidade teve o resultado sensivelmente afetado devido aos ciclos de reprocessamento.

5.5.5 Morfologia na superfície da Fratura (MEV)

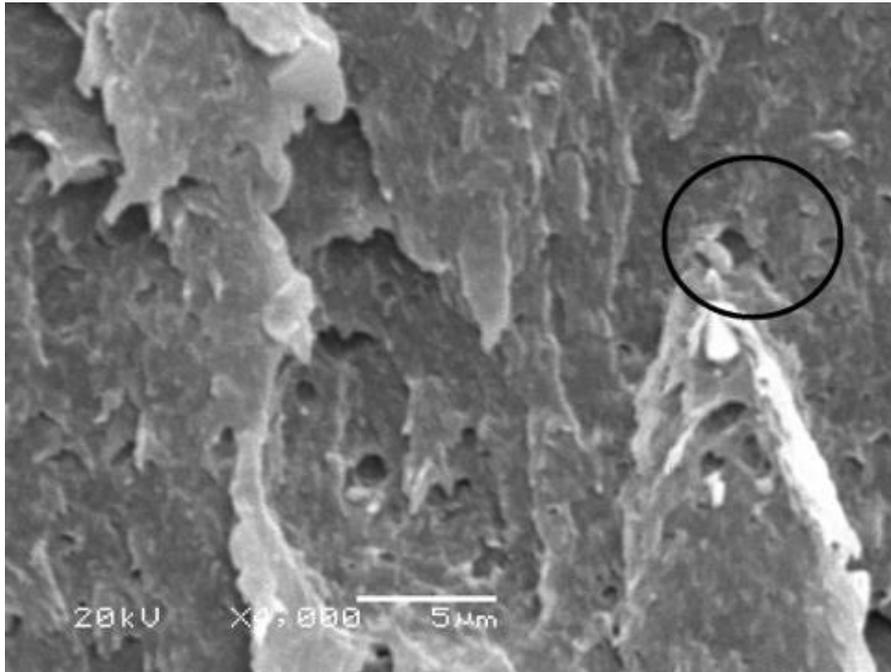
A análise morfológica da superfície de fratura de corpos de prova após ensaio de tração foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A característica morfológica dos moldados por injeção é principalmente o resultado da orientação das fases ao longo das linhas de fusão durante o enchimento do molde ⁽⁶⁷⁾. A observação da superfície de fratura por MEV é uma forma de verificar a correlação entre o tipo de fratura e as características apresentadas pelas amostras nas imagens (poros, cargas, pigmentos, deformações, entre outras) ⁽⁹²⁾.

Na Figura 33 são apresentadas as imagens das superfícies onde observa-se que a amostra 1 possui características de um material com muita porosidade e ausência de carga, resultando uma amostra de fratura frágil, o que vem ao encontro do pobre desempenho mecânico. A análise de TGA também mostrou quantidade baixa de resíduo. A superfície da amostra 2 mostra um material mais compacto. Essa amostra apresentou uma boa resistência à tração e flexão e confirma a superfície do tipo dúctil. A amostra 3 percebe-se que é menos compacta que a amostra 2 devido a presença de alguns vazios, conforme destacado na Figura 33. Os resultados de tração e flexão foram bons, próximos da amostra 2. No caso da superfície da amostra 4 verifica-se a presença de partículas incrustadas na matriz, partículas que podem ser relacionadas a pigmento ou carga usado nesta amostra, já que justamente esta amostra corresponde ao monitor de cor cinza, diferente da amostra 3 que embora sejam da mesma marca são de cores diferentes. Possui superfície compacta, quase sem a presença de poros.

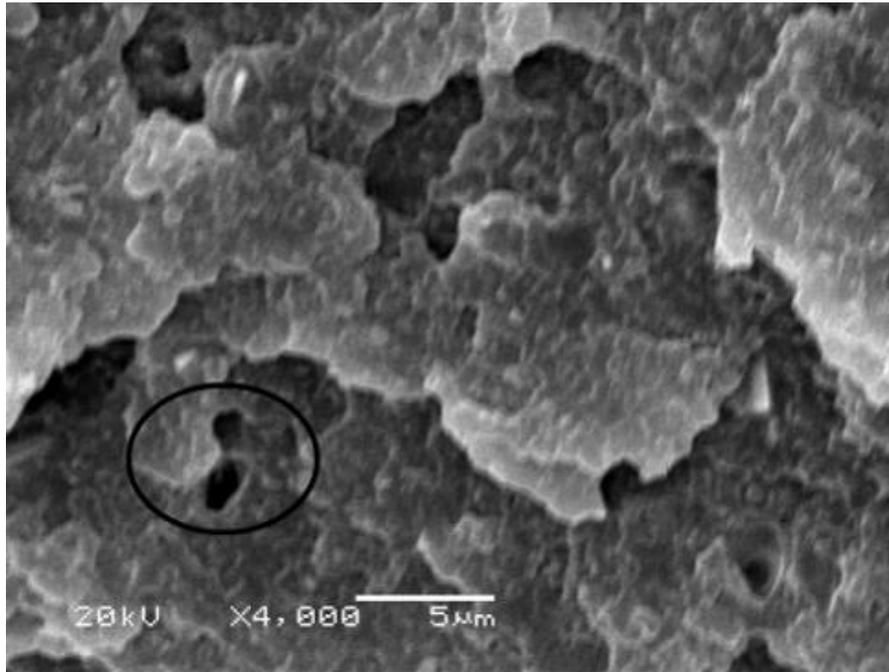
Na amostra 5 é possível detectar também a presença de algumas partículas que podem ser também carga e ou pigmento, visto que no ensaio de TGA percebe-se uma maior quantidade de resíduo. A amostra 6 mostra uma textura mais compacta, com deformações nas bordas da imagem indicando ruptura. Essa amostra obteve a maior tensão de escoamento no ensaio de tração. A amostra 7 possui a superfície rugosa e com fibrilas apresentando deformação plástica. A amostra 8 apresentou superfície de ruptura frágil, confirmando a ausência de deformação plástica, com superfície compacta e nenhuma carga presente. Foi a única amostra que rompeu na região elástica.



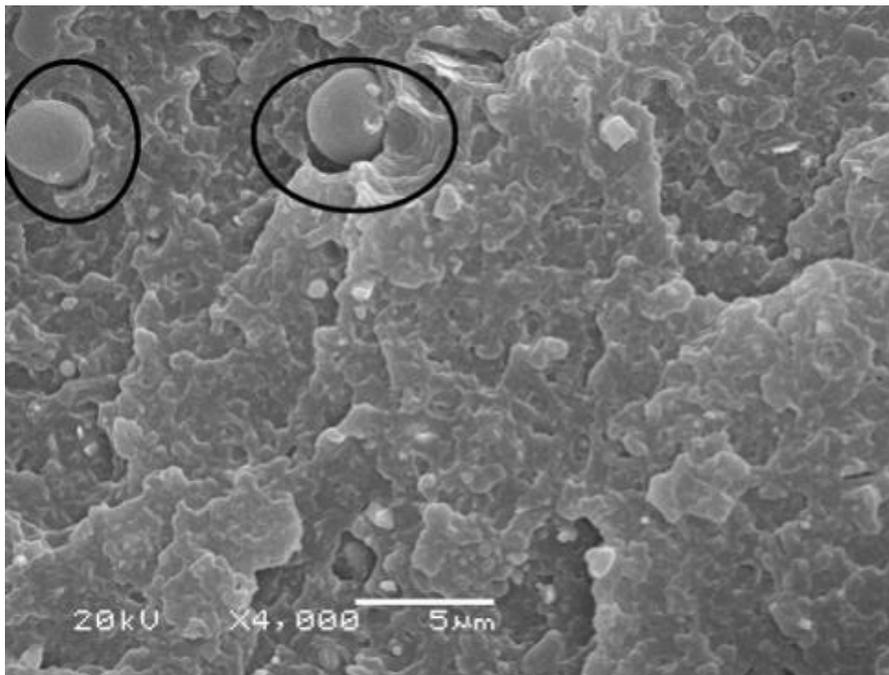
(a)



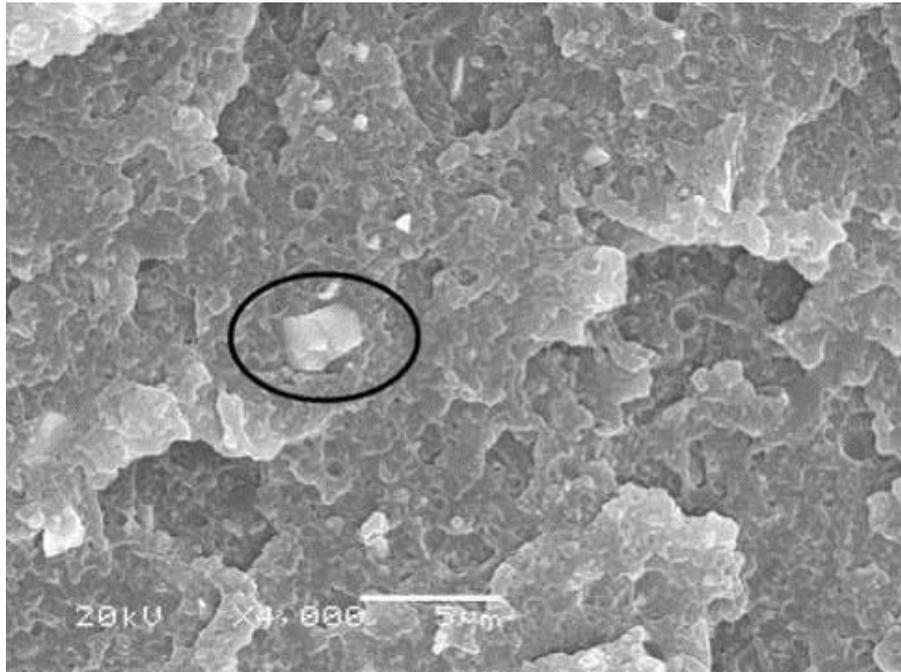
(b)



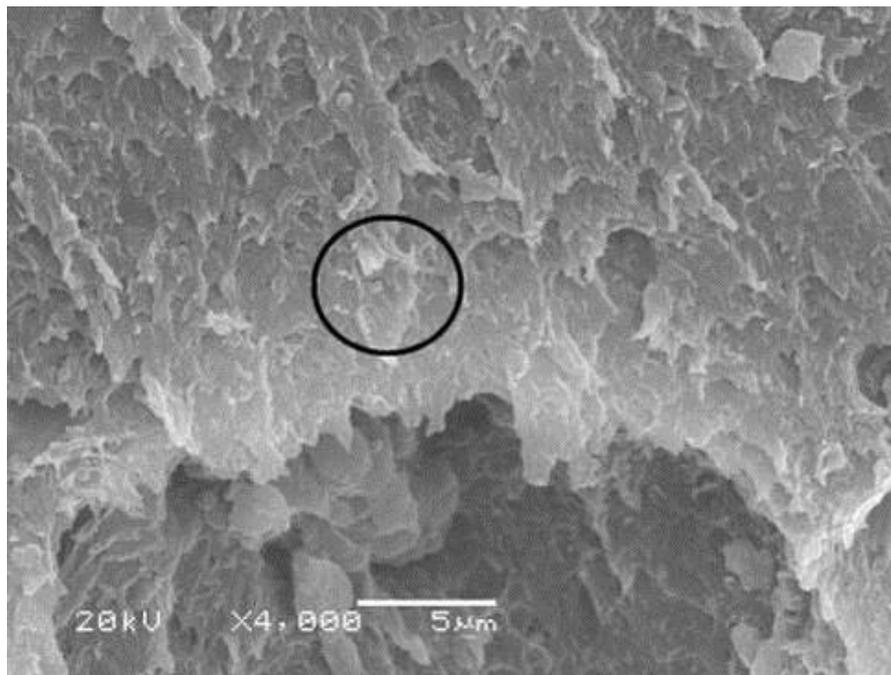
(c)



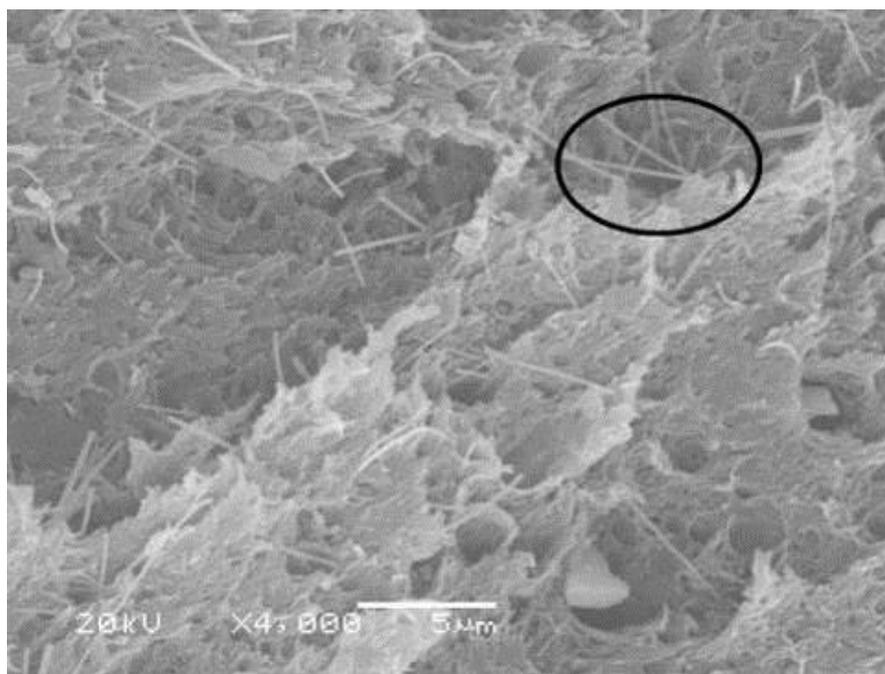
(d)



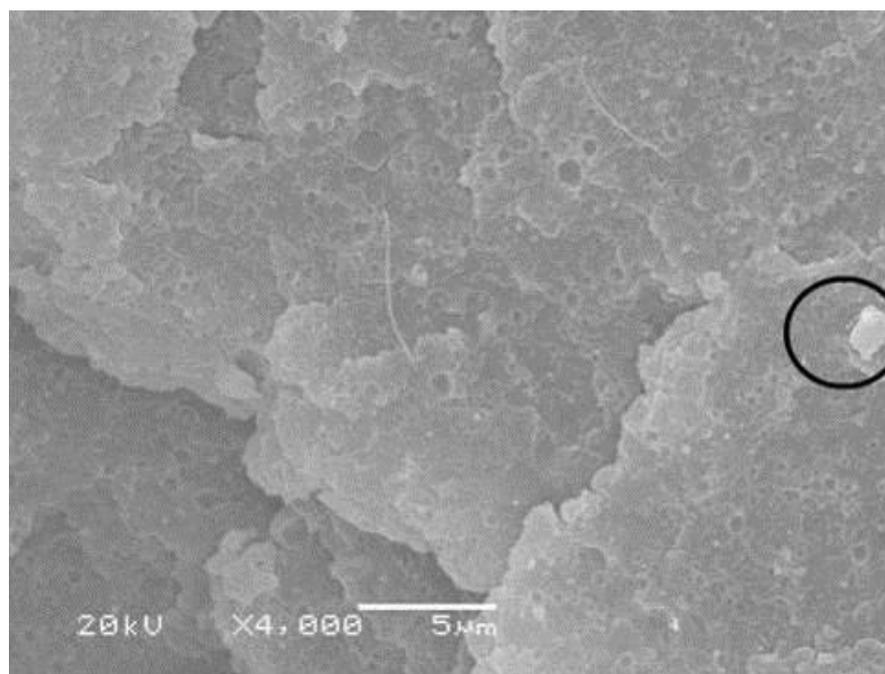
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 33: Imagens da superfície da fratura por microscopia eletrônica de varredura correspondente as amostras após ensaio de tração. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4; (e) amostra 5; (f) amostra 6; (g) amostra 7; (h) amostra 8.

6 CONCLUSÕES

Os resultados das análises de Infravermelho levaram a conclusão de que os materiais presentes na produção de carcaças de monitores são essencialmente o ABS (acrilonitrila butadieno estireno) independente da marca do monitor e do ano de fabricação. Este resultado é interessante, pois demonstra que em um processo de reciclagem em larga escala não seria necessário uma etapa prévia de segregação e/ou classificação de carcaças, por ano e marca, facilitando o processo. Mesmo para a amostra 1, que não confirmou-se como ABS, o material detectado foi muito similar e provavelmente não influenciaria nas propriedades do material reciclado.

Para o ensaio da densidade, percebeu-se que as amostras não possuem grandes variações entre marcas e também entre o material apenas cominuído e o injetado. De uma forma geral a densidade diminui após o processo de injeção. Isto se deve, provavelmente, a absorção de água (umidade) que o material sofre no processo de injeção.

No ensaio de TGA foi possível verificar a temperatura de degradação através dos picos presentes nos gráficos. Os resultados foram coerentes visto que a temperatura de degradação do butadieno começa em torno de 340°C, compatível com os dados encontrados para todas as amostras. Também foi possível concluir através do TGA que houve uma pequena variação no teor dos componentes, tanto no material polimérico como nas cargas e/ou aditivos.

No ensaio de dureza, novamente, não é possível perceber diferenças significativas nos resultados encontrados, sendo um indicador que o ano de fabricação dos monitores não é um fator preponderante na qualidade mecânica do produto reciclado.

No ensaio de impacto ocorreram algumas variações mais significativas entre as amostras. Estas variações são devido, principalmente, aos processos de degradação prévia sofrida pelas amostras, visto que o pior resultado se deu na amostra que havia sido exposta a intempéries e apresentava uma coloração bastante amarelada. Outros fatores também afetam a resistência ao impacto como formulações levemente diferenciadas em relação a cargas e aditivos e a própria degradação ocorrida no processo de injeção. Porém, não percebeu-se influência do ano de fabricação nos resultados.

No ensaio de flexão foi possível analisar a rigidez do material, e nele concluiu-se que a degradação prévia foi novamente o fator preponderante, pois a amostra 8 foi a que apresentou uma variação significativa em seus resultados, apresentando uma tensão máxima equivalente a 50% da resistência apresentada pela amostra 2, o melhor resultado.

Com relação aos ensaios de tração foi possível analisar a deformação e as tensões máximas suportadas pelo material reciclado. Este ensaio levou a conclusão de que as amostras 1 e 8, obtiveram um valor baixo de tensão de escoamento, quando comparado com as outras amostras. Estas mesmas amostras já haviam apresentado resultados inferiores em outros ensaios, especialmente a amostra 8. No ensaio de tração esta amostra apresentou a menor deformação e o maior módulo de elasticidade comprovando a sua maior fragilidade. A degradação prévia contribuiu para o rápido rompimento da amostra, ainda na região elástica.

As imagens de MEV ajudaram na explicação dos comportamentos mecânicos, pois na amostra 1 percebe-se uma grande porosidade, o que acarreta em baixa qualidade mecânica e a amostra 8 mostrou ausência de deformação plástica na superfície de fratura. Também foi possível verificar, especialmente na amostra 4, a presença de pigmentos e/ou cargas coincidindo com a única amostra cinza entre os monitores coletados. Foi possível verificar fratura dúctil na maioria das amostras e fratura frágil na amostra 8.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível verificar que a qualidade do material reciclado, com relação a propriedades mecânicas, não é influenciado pelo ano de fabricação mas provavelmente pelas condições de uso e armazenamento que estes polímeros estiveram expostos durante da sua vida útil e pelas suas composições específicas quanto a cargas e aditivos..

De uma forma geral, pôde-se concluir que a reciclagem das carcaças poliméricas oriundas de monitores obsoletos e/ou danificados é viável tecnicamente do ponto de vista das características mecânicas obtidas no material reciclado. Não existe a necessidade da separação entre carcaças antigas e novas, visto não haver variações comprometedoras nas propriedades mecânicas e térmicas analisadas neste trabalho. Essa conclusão não inclui a amostra 8, visto que a degradação prévia sofrida por este material afetou significativamente suas propriedades mecânicas.

Também podemos concluir que o polímero reciclado a partir das carcaças de monitores poderia ser novamente utilizado na confecção de carcaças para produtos eletrônicos, possivelmente utilizando um percentual de resina virgem na formulação, ou em

vários outros setores, como por exemplo, a indústria de calçados (uso de ABS em partes do solado), indústria automobilística (painéis, acabamentos, carenagens), indústria de móveis (usado em acabamentos, puxadores), entre outros.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Identificar os tipos de cargas e aditivos usualmente utilizados e estudar a sua influência na reciclagem mecânica dos polímeros;
- ✓ Comparar resultados dos testes realizados com monitores CRT com resultado dos testes realizados com o ABS virgem para analisar possíveis diferenças;
- ✓ Estudar a adição de percentuais variados de ABS virgem com o material das carcaças dos monitores para avaliar se existe uma melhora significativa nas propriedades mecânicas;
- ✓ Avaliar a possibilidade do uso conjunto de carcaças poliméricas de diversos tipos de produtos eletroeletrônicos;
- ✓ Utilizar as carcaças poliméricas na produção de protótipos em escala real avaliando viabilidade técnica e econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] KASPER A.C., COSTA R.C., ANDRADE P.A., VEIT H.M., BERNARDES A.M., **Caracterização de Sucatas Eletrônicas Provenientes de Baterias Recarregáveis de Íons de Lítio, Telefones Celulares e Monitores de Tubos de Raios Catódicos.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais - Número 12, p26-35 (2009).

[2] KASPER A.C., **Caracterização e reciclagem de materiais presentes em sucatas de telefones celulares.** Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. Porto Alegre 2011.

[3] UNEP (2012) - *United Nations Environment Programme*. Disponível em: <http://www.unep.org>. Acesso em: 10-04-2012.

[4] MACAULEY, M., PALMER K., SHIH J. S., **Dealing with electronic waste: modeling the costs and environmental benefits of computer monitor disposal.** Journal of Environmental Management, 68 (2003) 13–22.

[5] RODRIGUES, A. C., **Impactos sócios ambientais dos resíduos de equipamentos eletro e eletrônicos: estudo da cadeia pós consumo no Brasil.** Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP), Santa Bárbara do Oeste, SP, 2007.

[6] SCHAIK A.V., REUTER M.A. **Dynamic modelling of E-waste recycling system performance based on product design.** Minerals Engineering 23 (2010) 192–210.

[7] GRAMATYKA P., NOWOSIELSKI R., SAKIEWICZ P. **Recycling of waste electrical and electronic equipment.** Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Vol. 20 Issues 1-2, p 535-538 (2007).

[8] PLANETA SUSTENTÁVEL. Disponível em www.planetasustentavel.abril.com.br. Acesso em: 08-11-2012.

[9] GUIA ROHS. Disponível em: www.rohsguide.com. Acesso em 08-11-2012.

[10] POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS; nº 9.605, 12 de fevereiro de 1998. Disponível em www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em 08-11-2012.

[11] COMPUTER INDUSTRY ALMANAC. Disponível em www.c-i-a.com. Acessado em 10/01/2012.

[12] PROGRAMA DAS NAÇÃO SUNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE. Disponível em: www.pnuma.org.br. Acesso em: 08-11-2012.

[13] IDC (ANALYSE THE FUTURE. Disponível em: <http://br.idclatin.com> Acesso em: 13-11-2012.

[14] CHING-HWA L., CHANG-TANG C., KUO-SHUH F., TIEN-CHIN C., **An overview of recycling and treatment of scrap computers**. Journal of Hazardous Materials B114 (2004) 93–100.

[15] GABRIEL A. P., FERON G. L., SANTANA R.M.C., VEIT H.M. **Reciclagem mecânica de monitores de computadores de tubos de raios catódicos**. In: 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente Bento Gonçalves – RS, Brasil (2012).

[16] GUTIERREZ R.M.V., FILHA D.C.M., KAUSS I.F., OLIVEIRA M.J. **Complexo Eletrônico: Displays e nanotecnologia**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 23, p. 27-84, mar. 2006.

[17] BRETT H. R., **E-waste: An assessment of global production and environmental impacts**. Science of the Total Environment, 408 (2009) 183 – 191.

[18] JUNG S.H., KIM S.J., KIM J.S. **Thermal degradation of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) containing flame retardants using a fluidized bed reactor: The effects of Ca-based additives on halogen removal**. Fuel Processing Technology 96 (2012) 265–270.

[19] BAI X; STEIN B K; SMITH K; ISAAC D H. **Effects of reprocessing on additives in ABS plastics, detected by gas chromatography/mass spectrometry.** Journal: Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. v28. n1 (2012).

[20] BOLDIZAR A, MOLLER K. **Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing.** Polymer Degradation and Stability 81 (2003) 359–366.

[21] BORONAT T., SEGUI V.J., PEYDRO M.A., REIG M.J. **Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process.** Journal of materials processing technology 209 (2009) 2735–2745.

[22] ARNOLD J.C., ALSTON S., HOLDER A. **Void formation due to gas evolution during the recycling of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene copolymer (ABS) from waste electrical and electronic equipment (WEEE).** Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 693–700.

[23] SPINACÉ M.A.SILVA., PAOLI M.A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005

[24] COUTINHO F.M.B., DELPECH M.C. **Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície.** *Polímeros* vol.9 no.1 São Carlos 1999.

[25] VEIT H.M., BERNARDES A.M., FERREIRA J.Z., TENÓRIO J.A.S., MALFATTI C.F. **Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy.** Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1704–1709.

[26] BABU, B. R., PARANDE, A. K., BASHA, C. A. **Electrical and electronic waste: a global environmental problem.** Waste Management e Research, 25, 307–318 (2007).

[27] ELDIK, R. V., SCHLUMMER, M., GRUBER, L., MAURER, A., WOLZ, G. **Characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management.** Chemosphere, 67, 1866–1876 (2007).

[28] SEPÚLVEDA, A., SCHLUEP, M., RENAUD, F. G., STREICHER, M., KUEHR, R., HAGELÜKEN, C., GERECKE, A. C. **A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India.** Environmental Impact Assessment Review 30, 28–41 (2010).

[29] TSYDENOVA, O., BENGTTSSON, M. (2011) **Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment.** Waste Management 31, 45–58.

[30] EPA (United States Environmental Protection Agency). The life cycle of a mobile phone, Solid waste and emergency response. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em: 15-11-2012.

[31] VASCONCELOS R.C. **Análise Ambiental E Simulação Para Substituição de Monitores CRT Por LCD.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Itajubá (MG) (2007).

[32] GLOBAL MATERIALS TECHNOLOGY GROUP (UMICORE) – Disponível na internet: <http://www.unicore.com>. Acesso em 26-04-2012.

[33] GUIA DO LIXO ELETRÔNICO (E-WAST GUIDE) – Disponível na internet: www.ewasteguide.info. Acessado em 14/06/2012.

[34] SCHWARZ, T., LORBER, K. E., POMBERGER, R., ARNBERGER, A., LUKAS, S., CURTIS, A. GRINSCHGL, A. **Case study on weee recycling in Austria.** In: 3RD International Conference on industrial and Hazardous Waste Management. Grete 2012.

[35] COMPUTER INDUSTRY ALMANAC. Disponível em www.c-i-a.com. Acesso em 10-01-2012.

[36] BASEL ACTION NETWORK (BAN), organização que fiscaliza o fluxo de lixo tóxico no mundo. Disponível em <http://www.ban.org>. Acesso em 01-12-12.

[37] VILAPLANA F., KARLSSON S., RIBES-GREUS A. **Changes in the microstructure and morphology of high-impact polystyrene subjected to multiple**

processing and thermo-oxidative degradation. *European Polymer Journal* 43 (2007) 4371–4381.

[38] KIRNER NP, TROYER GL, JONES RA, GRAY EW JR: **Radioactivity in cathode ray tubes.** *Health Phys*; 2004.

[39] OLIVEIRA E.L.B., GABRIEL A.P., RICHTER G.M., VEIT H.M. **Caracterização e tratamento térmico de Tubos de Raios Catódicos de Monitores CRT.** 20° Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. P. 2558- 2565.

[40] RELATÓRIO DISPONIBILIZADO PELA ICER. GW-12.10-130: **New Approach To Cathode Ray Tube (CRT) Recycling.** REPORT PREPARED BY ICER FOR DTI, AUGUST 2003. Disponível em: www.bis.gov.uk. Acesso em: 28-07-2012.

[41] MENAD N. **Cathode ray tube recycling.** *Resources, Conservation and Recycling* 26 (1999) 143–154.

[42] FRAZZOLI, C., ORISAKWE, O. E., DRAGONE, R., MANTOVANI, A. **Diagnostic health risk assessment of electronic waste on the general population in developing countries' scenarios.** *Environmental Impact Assessment Review*, v. 30, 388–399 (2010).

[43] GERBASE A.E., OLIVEIRA C.R. **Reciclagem do Lixo de Informática: Uma oportunidade para a Química.** *Química Nova*, Vol. 35, No. 7, 1486-1492, 2012.

[44] MANO E. B., MENDES L. C. *Introdução a polímeros.* 2ª ed. Rev e ampl. – Sao Paulo: Editora Edgard Blucher, 1999.

[45] LONG L., SUN S., ZHONG S., DAI W., LIU J., SONG W. **Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards.** *Journal of Hazardous Materials* .177 (2010) 626-632.

[46] KASPER A.C., BERSELLI G.B.T., FREITAS B.D., TENÓRIO J.A.S., BERNARDES A.M., VEIT H.M. **Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper.** *Waste Management* 31 (2011) 2536–2545.

-
- [47] VEIT, H.M. **Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placas de Circuito Impresso**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS (2005).
- [48] CUI J., FORSSBERG E. **Characterization of shredded television scrap and applications for materials recovery**, Waste Management 27, 415–424 (2007).
- [49] SANCHES E. M. S., FELISBERTI M. I., COSTA C. A. R., GALEMBECK F., **Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS para Fins de Reciclagem**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 3, p. 166-172, 2003.
- [50] GRASSI V. G., FORTE M. M. C., **Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, p. 158-168, 2001.
- [51] TARANTILI P.A., MITSAKAKI A.N., PETOUSSI M.A., **Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)**. Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 405 - 410.
- [52] SANTANA R.C., MANRICH S., **Studies on Thermo-mechanical Properties of Post-Consumer High Impact Polystyrene in Five Reprocessing Steps**. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, vol 18, nº 2, p. 99-110 (2002).
- [53] CHANCEREL P., ROTTER S. **Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment**. Waste Management 29 (2009) 2336–2352.
- [54] VILAPLANA F., RIBES-GREUS A., KARLSSON S. **Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation**. Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2163 - 2170.
- [55] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1994). D5592-94: Standard guide for material properties needed in engineering design using plastics; (2000). D5033-00: *Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics*;

[56] SANTOS A. S. F., AGNELLI J. A. M., MANRICH S., **Estudo da Influência de Resíduos Catalíticos na Degradação de Plásticos Reciclados (Blenda HDPE/PP e PET) Provenientes de Lixo Urbano**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.9, n°4, p.189-194, 1999.

[57] SORIANO F., MORALES G., DÍAZ DE LEÓN R., **Recycling of high impact polystyrene in coextruded sheet: Influence of the number of processing cycles on the microstructure and macroscopic properties**. *Polymer Engineering & Science* 46, n°12, p.1698-1705 (2006).

[58] DONG L., GRECO R., ORSELLO G. **Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: Complementary etching techniques for morphology observations**. *Polymer*, v.34, n.7 (1993).

[59] LIXO ELETRÔNICO . Disponível em: <http://www.lixoeletronico.org>. Acesso em: 10-12-2011.

[60] GOODMAN P., ROBERTSON C. **Review of Directive 2002/95/EC (RoHS) Categories 8 and 9**. Inglaterra: Leatherhead (2006).

[61] ESTADO DE SÃO PAULO. Lei LEI N° 13.576, de 6 julho de 2009. Institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico. *Diário de São Paulo*, n° 125. São Paulo. 7 de Julho de 2009.

[62] LACERDA, L. **Logística reversa: uma visão sobre os conceitos básicos e as práticas operacionais**. Rio de Janeiro: COPPEAD/UFRJ, 2002.

[63] GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Publicada no Doe de 31-12-2010 SEÇÃO I PÁG 36. Resolução SMA N° 131 de Dezembro de 2010.

[64] GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. Assembléia Legislativa do Estado do Paraná decretou e sancionou a Lei 15851 - 10 de Junho de 2008.

[65] GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Decreto N° 38.356, de 01 de abril de 1998. Aprova o Regulamento da Lei n° 9.921, de 27 de julho de 1993, que

dispõe sobre a gestão dos resíduos sólidos no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial da União, 02 abril de 1998.

[66] GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Lei N° 11.187, de 07 de julho de 1998. Altera a Lei n° 11.019, de 23 de setembro de 1997, acrescentando normas sobre o descarte e destinação final de lâmpadas fluorescentes, baterias de telefone celular e demais artefatos que contenham metais pesados. Diário Oficial da União. Julho de 1998.

[67] LEE M.P., HILTNER A., BAER E., **Phase morphology of injection-moulded polycarbonate/acrylonitrile-butadien styrene blends**. Polymer, vol. 33, n° 4, p. 685-697, 1992.

[68] BALART R. LOPEZ J., GARCIA D., SALVADOR M. D. **Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends**. European Polymer Journal 41 (2005) 2150–2160.

[69] PÉREZ J. M., VILAS J. L., LAZA J.M., ARNAPIZ S., MIJANGOS F., BILBAO E., LEON L. M. **Effect of Reprocessing and Accelerated Weathering on ABS Properties**. J Polym Environ (2010) 18:71–78.

[70] WIERZBICKI L., SZYMICZEK M., **Mechanical and chemical properties of sewage pipes**. Archives of Materials Science and Engineering 53/1 (2012) 38-45.

[71] SIBILIA J.P.; **A Guide to materials characterizations and chemical analysis**. VHC Publishers, 1988.

[72] HUNT B.J., James M.I. **Polymer Characterisation**. Blackie Academic & professional, London 1993. P. 214.

[73] 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 48 (2012) 637–648.

[74] BALART R., SÁNCHEZ L., LÓPEZ J., JIMÉNEZ A. **Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment.** *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 527e534.

[75] SILVERSTEIN R.M., WEBSTER F.X., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6ª ed. LTC, Rio de Janeiro (2006).

[76] DAVIS P., TIGANIS B.E., BURN L.S. **The effect of photo-oxidative degradation on fracture in ABS pipe resins.** *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 233e242.

[77] SUZUKI M, WIKLIE C.A. **The thermal degradation of acrylonitrile butadiene styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR.** *Polymer Degradation and Stability* 1995;47(2):217–21.

[78] KELLEHER P.G. **Thermal oxidation of thermoplastics.** *Journal of Applied Polymer Science*. v10. Issue 6. p843–857 (2003).

[79] TIGANIS B.E, BURN L.S, DAVIS P, HILL A.J. **Thermal degradation of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) blends.** *Polymer Degradation and Stability* 76 (2002) 425–434.

[80] YANG, S., CASTILLEJA J., BARRERAB E., LOZANO K. **Thermal analysis of an acrylonitrile-butadiene-styrene/SWNT composite.** *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 383-388.

[81] CANDIDO L.H.A., **Estudo do ciclo de reciclagem de materiais em blendas acrilonitrila-butadieno-estireno/ policarbonato.** Tese de Doutorado. UFRGS. Porto Alegre – RS (2011).

[82] KASPER A.C., BERSELLI G.B.T., FREITAS B.D., BERNARDES A.M., VEIT H.M. **Estudo da reciclagem das Blendas PC+ABS e PC+ABS+EPÓXI provenientes de sucatas eletrônicas.** *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. 16 (2010).

[83] AROSTEGUI A., SARRIONANDIA M., AURREKOETXEA J., URRUTIBEASCOA I. **Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile e butadiene estyrene copolymer.** *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2768e2774.

[84] RAHIMAN K. H., UNNIKRISHNAN G., SUJITH A., RADHAKRISHNAN C.K. **Cure characteristics and mechanical properties of styrene–butadiene rubber/acrylonitrile butadiene rubber.** *Materials Letters* 59 (2005) 633– 639.

[85] ELMAGHOR F., ZHANG L., FAN R., LI H. **Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS.** *Polymer* 45 (2004) 6719–6724.

[86] ITO E.N, PESSAN L.A. **Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14, nº 2, p. 83, (2004).

[87] BRENNAN L. B., ISAAC D. H., ARNOLD J. C., **Recycling of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene and High- Impact Polystyrene from Waste Computer Equipment.** *Journal of Applied Polymer Science*. v 86, p 572–578 (2002).

[88] KIM J.K., KANG C.K. **Basic Studies on Recycling of ABS Resin.** *Polym Plast Technol Eng*, 34. p. 875-890 (1995).

[89] YE H S.K., AGARWAL S., GUPTA R.K., **Wood-plastic composites formulated with virgin and recycled ABS.** *Composites Science and Technology* 69, p.2225-2230 (2009).

[90] OZCELIK B., OZBAY A., DEMIRBAS E. **Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding.** *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37 (2010) 1359–1365.

[91] NORIMAN N.Z., ISMAIL H. **The effects of electron beam irradiation on the thermal properties, fatigue life and natural weathering of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile–butadiene rubber blends.** *Materials and Design* 32 (2011) 3336–3346

[92] CORREA C.A., YAMAKAWA R.S., HAGE E.J. **Determinação de Temperatura de Transição Dúctil-frágil de Plásticos Através de Testes de Impacto Instrumentado.** Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jan/Mar – 99.