



PGDESIGN | Programa de Pós-Graduação
Mestrado | Doutorado



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
FACULDADE DE ARQUITETURA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN**

Jaqueline Dilly

**INFLUÊNCIA DA FOTO-OXIDAÇÃO NO DESIGN DE PRODUTOS:
Levantamentos técnico-científicos para reciclagem de produtos eletroeletrônicos**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2016

JAQUELINE DILLY

Influência da foto-oxidação no design de produtos: Levantamentos técnico-científicos para reciclagem de produtos eletroeletrônicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Design.

Orientador: Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido

Porto Alegre

2016

Jaqueline Dilly

INFLUÊNCIA DA FOTO-OXIDAÇÃO NO DESIGN DE PRODUTOS: Levantamentos técnico-científicos para reciclagem de produtos eletroeletrônicos

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Design, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS.

Porto Alegre, vinte e um de novembro de dois mil e dezesseis.

Prof. Dr. Régio Pierre da Silva

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS

Banca Examinadora:

Orientador: **Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido**

Departamento de Design e Expressão Gráfica (DEG)

Prof. Dr. Renan Demori

IFRS Farroupilha – Examinador Externo

Prof. Dr^a. Lisete Cristine Scienza

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) – Examinador Externo

Prof. Dr^a. Jocelise Jacques de Jacques

Departamento de Design e Expressão Gráfica (DEG) – Examinador Interno

AGRADECIMENTOS

Agradeço a “força maior” que me guiou até aqui.

Aos meus pais, a quem devo agradecer pela base que recebi para a vida, meu pai (in memoriam) que me ensinou que a única coisa que não nos pode ser tirada é o conhecimento, e a minha mãe que me mostrou que com garra, amor e trabalho tudo conquistamos e também a todos os meus familiares que participaram desta caminhada, partilho a alegria deste momento.

Ao meu marido Artur e minha querida filha Helena, agradeço pela compreensão, força, alegria, companheirismo e por deixarem os meus dias mais completos e felizes. Amo vocês.

Agradeço a todos professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Design, em especial aos professores do Laboratório de Design e Seleção de Materiais.

Ao meu orientador professor Dr. Luis Henrique Cândido pela liberdade e confiança referente ao presente trabalho.

A todos os Laboratórios da UFRGS, em especial ao LACER a quem recorri várias vezes durante esta pesquisa, pois cada análise foi fundamental para a conclusão desse estudo.

Agradeço aos meus colegas e amigos do LdSM, em especial ao Gabriel Barbieri, Elisa Ashton e a bolsista de iniciação científica Alexandra pela alegria, ajuda e troca de conhecimentos.

Ao CNPQ e CAPES pelo auxílio e bolsa concedido.

EPÍGRAFE

“Os circuitos de consagração social serão tanto mais eficazes quanto maior a distância social do objeto consagrado.” Pierre Bourdieu

RESUMO

DILLY, J. **Influência da foto-oxidação no design de produtos:** Levantamentos técnico-científicos para reciclagem de produtos eletroeletrônicos. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

No contexto em que vivemos é crescente a necessidade de reciclar materiais, principalmente, devido a questões que envolvam a redução dos impactos ambientais, como, por exemplo, a reciclagem de materiais para fabricação de produtos tecnológicos. Equipamentos eletroeletrônicos possuem grande potencial para reciclagem e são descartados diariamente. A degradação por foto-oxidação é um fator que pode influenciar nas propriedades dos polímeros que compõe um equipamento eletroeletrônico, e em sua reciclagem, mesmo em ambientes internos, pois o UVA tem capacidade de transpor janelas de vidro. Este estudo analisou alguns aspectos da foto-oxidação do poliestireno de alto impacto (PS-HI) reciclado de carcaças de impressoras, exposto à radiação UVA com base nas normas de envelhecimento ASTM G24 e G154. Amostras de PS-HI virgem e reciclado foram injetadas e expostas ao envelhecimento acelerado em laboratório por meio de grades, com a exposição total das amostras, e em máscara, com o direcionamento da radiação UVA em ponto determinado das amostras. As consequências da foto-oxidação nas propriedades das amostras foram caracterizadas por: Colorimetria, Espectroscopia de Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Térmica Dinâmico Mecânico, com o objetivo de avaliar a degradação foto-oxidativa do poliestireno de alto impacto reciclado e caracterizar e as diferenças entre a exposição total e direcionada. Os resultados apontaram que as amostras recicladas expostas a radiação UVA não apresentaram mudanças consideráveis em relação as suas propriedades ou processabilidade quando comparado com o material virgem, pois a foto-oxidação ficou concentrada na superfície das amostras.

Palavras-chave: PS-HI, degradação foto-oxidativa, reciclagem pós-consumo.

ABSTRACT

DILLY, J. **Influência da foto-oxidação no design de produtos:** Levantamentos técnico-científicos para reciclagem de produtos eletroeletrônicos. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

In today's context it is increasingly necessary to recycle materials, such as the ones used in the manufacturing of technological products, mainly due to issues involving the reduction of environmental impact. Electronic devices are discarded daily and they have a great potential for recycling. Degradation by photo-oxidation is a factor that can influence the properties and the recycling of polymers that make up pieces of electronic equipment. This factor exists even indoors, because UVA is able to travel across glass windows. This study analyzes some aspects of the photo-oxidation of high impact polystyrene (HIPS) recycled from printer carcasses that were exposed to UVA under the ASTM G24 and G154 aging standards. Virgin and recycled HIPS samples were injected and exposed to an accelerated aging process in the laboratory through the use of pallets, with the total exposure of the samples, and masks with the targeted UVA exposure at certain points of the samples. The consequences of the photo-oxidation on the properties of the samples were characterized by: colorimetry, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and Dynamic Mechanical Thermal Analysis with the objectives of evaluating the degradation of recycled HIPS caused by photo-oxidation and characterizing the differences between pallet and mask exposure. The results showed that when compared to the virgin material, the recycled samples that were exposed to UVA radiation did not undergo significant changes regarding the properties and processability because the photo-oxidation effect remained focused on the areas near the surface of the samples.

Palavras-chave: HIPS, photo-oxidative degradation, post-consumer recycling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação entre Estrutura, Propriedades, Processamento e Aplicação de Materiais	19
Figura 2 - Ciclo de Massa Biológica e Massa Tecnológica	21
Figura 3 - Ciclo de vida dos materiais	22
Figura 4 - Sistema de reciclagem polímeros termoplásticos, tipos de reciclagem	26
Figura 5 - Fotodegradação PS-HI	31
Figura 6 - PS-HI sem a fase de polibutadieno	32
Figura 7 - FTIR, evolução dos espectros de PS-HI por meio da foto-oxidação	33
Figura 8 - Espectro de radiação Solar	34
Figura 9 – Radiação UVA ambientes internos	35
Figura 10 - Degradação acelerada x degradação natural	36
Figura 11 - Processo de extrusão	37
Figura 12 - Processo de Injeção	38
Figura 13 – Foto-oxidação acelerada, UVA	39
Figura 14 - Espaço de Cor CIELAB	41
Figura 15 - Modos de solitação mecânica no ensaio de DMTA	43
Figura 16 - Curvas DMTA - típicas de material viscoelástico	44
Figura 17 - Simulação virtual do processo de ensaio	46
Figura 18 - Fluxograma dos processos dos ensaios	47
Figura 19 - Materiais utilizados na pesquisa	48
Figura 20 - Símbolos do poliestireno de alto impacto nas carcaças das impressoras	49
Figura 21 - Extrusora Seibt e Injetora AS Plásticos	51
Figura 22 - Corpos de prova injetados	52
Figura 23 - Câmara Climática com Controle de Umidade Relativa e Temperatura	52
Figura 24 – Composição das amostras e os ciclos de radiação UVA	53
Figura 25 - Formas de exposição das amostras à radiação UVA	53
Figura 26 - Radiação UVA nas amostras	54
Figura 27 - Disposição das grades e máscaras de exposição na câmara climática	54
Figura 28 – Disposição das amostras nas grades de exposição	55
Figura 29 - Máscara para ensaio de radiação UVA	56

Figura 30 - Simulação da radiação UVA em amostras dispostas em Máscara de exposição	57
Figura 31 - Colorímetro, Colorium 2 da Delta Color	58
Figura 32 - Microscópio Eletrônico de Varredura	59
Figura 33 - Marcação orientadora	59
Figura 34 - Equipamento para análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA)	60
Figura 35 - Equipamento FTIR	61
Figura 36 – Análise visual do amarelamento da amostra 01	62
Figura 37 - Imagens MEV da amostra 01	67
Figura 38 - Imagens MEV da amostra 02	68
Figura 39 - Imagens MEV da amostra 03	69
Figura 40 - Imagens MEV da amostra 04	69
Figura 41 - Gráfico Tan Delta das amostras 01, 02, 03 e 04.	71
Figura 42 - Módulo de Armazenamento das amostras 01, 02, 03 e 04 expostas em máscara e grade para os tempos 0 e 750 horas de radiação UVA	72
Figura 43 – Análise FTIR amostra 01	75
Figura 44 - Análise FTIR amostra 02	76
Figura 45 - Análise FTIR amostra 03	77
Figura 46 - Análise FTIR amostra 04	78
Figura 47 - Análise FTIR, comparação dos espectros de absorvância das amostras para 0 e 750 horas de exposição UVA	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mercado de impressoras no Brasil, 2005-2012	24
Tabela 2 - Características mecânicas do PS-HI virgem	28
Tabela 3 - Composições das amostras	49
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para a extrusão	50
Tabela 5 - Parâmetros injeção das amostras	51
Tabela 6 – Amostras utilizadas no ensaio de envelhecimento acelerado com máscara	56
Tabela 7 – Medições colorímetro	63
Tabela 8 – Degradação na superfície das amostras	66
Tabela 9 - Resultados da Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	73

LISTA DE ABREVIATURAS

DMTA	Análise Térmica Dinâmico Mecânico
FTIR	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier
HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
HIPS	<i>High Impact Polystyrene</i>
LdSM	Laboratório de Design e Seleção de Materiais
MDF	Medium Density Fiberboard, material fabricado por meio da mistura de fibra de madeira e resina sintética
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PB	Polibutadieno
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PS	Poliestireno
PSAI	<i>High Impact Polystyrene</i>
PS-HI	Poliestireno de alto impacto
REEE	Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Radiação Luminosa Ultravioleta
UVA	Radiação Luminosa Ultravioleta Longa
UVB	Radiação Luminosa Ultravioleta Média
UVC	Radiação Luminosa Ultravioleta Curta ou Germicida

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. OBJETIVOS	16
1.1.1. Objetivo Geral.....	16
1.1.2. Objetivos Específicos	16
1.1.3. Justificativa	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. DESIGN E SELEÇÃO DE MATERIAS	18
2.2. DESIGN E AMBIENTE.....	20
2.2.1. Ecodesign.....	22
2.2.2. Equipamentos eletroeletrônicos	23
2.3. RECICLAGEM DE MATERIAIS	25
2.3.1 Reciclagem de materiais poliméricos.....	25
2.4. MATERIAIS POLIMÉRICOS	27
2.5. DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA.....	28
2.5.1 Processos de iniciação de degradação	30
2.5.2 Foto-oxidação do poliestireno de alto Impacto	31
2.6. RADIAÇÃO UV	34
2.7. TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO	37
2.7.1. Processo de extrusão e injeção	37
2.7.2. Processo - Ensaio de envelhecimento acelerado	39
2.7.3. Caracterização ótica – Colorimetria	40
2.7.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
2.7.5. Caracterização por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	42
2.7.6. Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1. MATERIAIS - PS-HI VIRGEM E PS-HI RECICLADO.....	48
3.2. MATERIAIS - COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS	48

3.3.	COLETA, DESMONTAGEM DAS IMPRESSORAS E SEPARAÇÃO DAS CARÇAÇAS	49
3.4.	PROCESSO DE EXTRUSÃO E INJEÇÃO.....	50
3.5.	ENSAIO DE RADIAÇÃO UVA, ENVELHECIMENTO ACELERADO	52
3.5.1.	Grades de exposição.....	55
3.5.2.	Máscara de exposição	55
3.6.	COLORIMETRIA	57
3.7.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	58
3.8.	ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	60
3.9.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	61
4.	RESULTADOS.....	62
4.1.	COLORIMETRIA.....	62
4.2.	MEV – ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS EM DECORRÊNCIA DA RADIAÇÃO UVA	64
4.3.	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)	71
4.4.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR	74
5.	CONCLUSÕES	81
	FUTUROS TRABALHOS.....	84
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE	90

1. INTRODUÇÃO

No contexto em que vivemos, reprimir produção e consumo não bastam para solucionar a problemática ambiental. Por mais que ocorra a diminuição desses, ainda estaremos contribuindo em menor escala para a produção de resíduos.

É necessário analisar essa questão por outro viés, projetando produtos com o entendimento de que o desperdício não deve existir, selecionando materiais que, ao seu final de vida, possam retornar ao ambiente sem muito prejuízo ao meio, ou retornar como fonte material para novos produtos (MCDONOUGH; BRAUNGART, 2010).

O design de produto, quando voltado para questões ambientais, tem como compromisso desenvolver produtos com desempenho eficiente, tecnológico e estético, buscando a melhor alternativa de material, com o objetivo de menor interferência e impacto no ambiente. Unir essas necessidades tornou-se um desafio, em que a reciclagem pode ser apontada como uma ferramenta importante para associar novos produtos, tecnologia e materiais à questão ambiental.

A constante evolução tecnológica vem causando a obsolescência dos equipamentos eletroeletrônicos em um curto espaço de tempo. Em consequência, esses equipamentos são descartados com mais rapidez, tornando-se um resíduo eletrônico, dentre os quais estão incluídas as impressoras jato de tinta, objeto de estudo deste trabalho.

Um relatório divulgado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Pnuma) alerta que até 2017 deverão ser geradas 50 milhões de toneladas de lixo eletrônico no mundo (Pnuma, 2015). A ONU, em seu relatório, estima que o Brasil é o país que mais produz lixo eletrônico por habitante entre os países em crescimento, sendo que descarta 1,4 milhões de toneladas por ano, dos quais, 17,2 mil toneladas são impressoras (ABRELPE, 2013).

Os equipamentos eletrônicos, como as impressoras, são, em sua maioria, estruturados e revestidos por polímeros. Estes equipamentos, durante seu uso, são submetidos diariamente à radiação, e referente a sua utilização em ambientes internos, fotodegradam mesmo em ambientes de baixa incidência de luz natural. O efeito da radiação ultravioleta, nos equipamentos eletrônicos é facilmente observado na parte externa, carcaça, pelo amarelamento ocorrido no decorrer de alguns anos.

A reciclagem de polímeros é uma opção concreta para a diminuição dos equipamentos eletrônicos em locais como lixões e aterros sanitários, porém, os polímeros utilizados nestes equipamentos recebem ao longo de sua utilização a influência do meio em que estavam inseridos. Isso, somado ao processo de reciclagem, pode refletir diretamente nas propriedades desse material, visto que a degradação de um produto polimérico inicia durante seu processamento e tem continuidade com sua utilização.

Dentre os polímeros, o poliestireno de alto impacto (PS-HI) é um dos materiais mais utilizados na fabricação de impressoras, por ter um custo acessível, oferecer ótimas propriedades físicas e químicas e ser de fácil processabilidade.

Para avaliar as propriedades de um polímero, que compõe ou que compôs um determinado produto, é necessário submetê-lo a ensaios que simulem as condições às quais ele estaria, ou fora exposto durante a sua vida útil (DE PAOLI, 2009), pois o processamento e as condições de uso dos polímeros estão completamente interligados com as suas propriedades (CALLISTER, 2013). Em meio a esse contexto, podemos indicar a radiação UV como um dos possíveis fatores responsáveis pelo amarelamento e degradação da superfície de um polímero.

Neste trabalho, para avaliar a radiação UVA em materiais poliméricos reciclados pós-uso, foi utilizado material polimérico oriundo de impressoras danificadas ou obsoletas, nas quais as carcaças foram separadas (polímero PS-HI), identificadas visualmente por meio da simbologia do PS-HI, moídas, extrudadas e injetadas para obter corpos de provas para os ensaios.

Para compreender os possíveis danos causados pela radiação UVA em polímeros, as amostras confeccionadas para esse estudo foram submetidas a ensaios de degradação foto-oxidativa, expostas em grade para exposição total (radiação UVA em todas as faces da amostra), e em máscaras para exposição localizada (radiação UVA em um ponto determinado da amostra). Realizados em laboratório, em câmara climática com exposição ao intemperismo durante um período total de 750 horas, que equivalem a 10 meses e meio de degradação natural.

As mudanças das propriedades do PS-HI, em consequência do envelhecimento acelerado, foram caracterizadas por meio dos ensaios de Colorimetria, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), com a

finalidade de verificar a possibilidade de reprocessamento desse material para utilização em produtos técnicos.

Este estudo intenta caracterizar a intensidade da degradação do PS-HI de carcaças de impressoras durante a reciclagem, processamento e uso a que estes os materiais poliméricos são expostos como tipos de iniciação das reações de degradação.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi o de avaliar a degradação foto-oxidativa do poliestireno de alto impacto reciclado, oriundo de carcaças de impressora jato de tinta em meio simulado.

1.1.2. Objetivos Específicos

Para contemplar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Avaliar e caracterizar as amostras de PS-HI, confeccionadas por injeção, a ensaio de envelhecimento foto-oxidativo e caracterizá-las por: I) Colorimetria, II) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) III) Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) e IV) Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).
- Relacionar a extensão da degradação foto-oxidativa das amostras expostas sob exposição total e sob exposição direcionada (localizada), com as propriedades estruturais e óticas.

1.1.3. Justificativa

Produtos, principalmente os eletroeletrônicos, ocupam uma posição imprescindível nas atividades humanas, sendo produzidos em larga escala para atender as crescentes demandas. Em consequência ao aumento do consumo, às novas tecnologias e aos novos materiais, ocorre o descarte de um produto antigo antes mesmo do final de seu ciclo de vida.

A quantidade de resíduos poliméricos oriundos de equipamentos eletroeletrônicos vem tomando proporções preocupantes ao longo dos anos. Alguns fatores podem limitar a reciclagem do material oriundo desses aparatos, o uso dos equipamentos durante sua vida útil, ou onde foram dispostos após serem descartados, podem interferir nas propriedades poliméricas e limitar seu uso após a reciclagem, como exemplo tem-se a radiação UVA que mesmo em um ambiente interno pode interferir nas propriedades poliméricas.

Tendo em vista que a capacidade de extrair matérias-primas não renováveis da natureza está se esgotando, a reciclagem de materiais vem assumindo um papel fundamental no contexto mundial. No Brasil, o método de reciclagem mais utilizado é a reciclagem mecânica, que consiste na utilização de polímeros pós-consumo.

Diante desse panorama, os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos precisam ser percebidos como fonte de materiais para o desenvolvimento de produtos da mesma linha, uma vez que estes rejeitos são uma realidade crescente em nosso meio e que são materiais modificados sinteticamente pelo homem, ou seja, a natureza não possui capacidade imediata de reciclá-los biologicamente. Assim, a reciclagem é uma possibilidade para minimizar o problema do resíduo eletroeletrônico, transformando um resíduo em um material com potencial para ser utilizado em um produto técnico.

As impressoras, objeto de estudo deste trabalho, em muitos casos são substituídas em um curto período de tempo, tempo esse, de possível relevância para a análise da interferência da radiação UVA nos materiais poliméricos e em sua reciclagem.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DESIGN E SELEÇÃO DE MATERIAIS

O mercado é um poderoso motivador do design de produto, que desperta o desejo e cria novas necessidades, impulsionando o desenvolvimento de novos produtos. Novos produtos e novas tecnologias fazem com que, em algum momento, haja descarte.

Lobach (2001) define o design como a concretização de uma ideia em forma de projeto ou modelos que resultam em um produto industrial passível de produção em série. Já Pugh (1991), propõe o Projeto de Produto Total como a atividade sistemática necessária, a partir da identificação das necessidades do mercado e do usuário até a venda bem-sucedida do produto que satisfaça tais necessidades, encampando: produto, processo, pessoas e organização. Observa-se, ainda, nesta definição, que o design de produto ultrapassa o entorno do produto, pois o mesmo se relaciona fortemente com os processos utilizados para sua produção, com as organizações onde são realizados, com as pessoas que o desenvolvem e, principalmente, as que o utilizam.

No contexto do design, os materiais devem ser vistos como um estímulo à criatividade em sua aplicação, podendo ser utilizado como uma forma de tornar o produto atraente. A escolha dos materiais e dos processos de fabricação contribuem para o desenvolvimento do conceito do produto, não se limitando unicamente a um problema de engenharia, gerando possibilidades e inovações com referência ao design (LESKO, 2004).

Como afirma Ashby (2011), os materiais são a matéria de que é feito o design de produto. Mas, o que faz um material ser uma boa escolha? Quais as propriedades necessárias? Qual a durabilidade que se deve perseguir? O que é um material seguro?

A seleção de materiais, oriundos da reciclagem, torna-se fundamental quando necessitamos considerar parâmetros técnicos científicos para sua escolha. Assim, conforme Ashby (2011, p. 3), “vivemos em um mundo de materiais, são os materiais que dão substância a tudo que tocamos”, essa ideia nos remete à diversidade do meio, sentir, tocar, ver. O material é algo concreto, com propriedades distintas a serem exploradas.

O modo de pensar em materiais ou em materialidade depende de fatores como: contexto, cultura, demografia, estilo, tendências e outros. Assim, falar especificamente

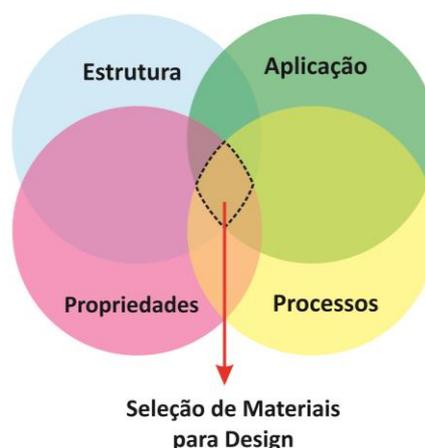
sobre os materiais que compõe um determinado produto é extremamente complexo (ASHBY, 2010).

Para compreender e facilitar o processo de seleção de materiais Ashby (2010) desenvolveu um método de seleção de materiais que envolve quatro etapas básicas: (1) um método de tradução dos requisitos de projeto com especificação para o processo e materiais, (2) processo de triagem para eliminar materiais que não satisfaçam as especificações, (3) sistema de classificação de materiais e processos sobreviventes, identificando aqueles que têm o maior potencial e (4) documentação, maneira de procurar por informações de apoio sobre os materiais melhores classificados, apresentando o máximo de informações sobre os seus pontos fortes, pontos fracos, a história de uso e potencial futuro.

Quando se desenvolve um produto, selecionar materiais faz parte de todas as etapas do processo de projeto. A fabricação de um produto e seu desempenho adequado são definidas por Walter (2006) apud Tomasi & Botta (1991), como Aplicação e dependem da tríade Estrutura - Propriedade - Processamento.

A relação entre esta tríade e a Aplicação está demonstrada na Figura 01.

Figura 1 - Relação entre Estrutura, Propriedades, Processamento e Aplicação de Materiais



Fonte: Adaptado de Walter (2006) apud Tomasi & Botta (1991)

Para Walter (2006), a indicação da melhor aplicação para um material provém das diversas possibilidades deste material que podem tomar forma por um grande número de

processos de fabricação, gerando inúmeras combinações de propriedades. Realizando o caminho inverso, a partir de uma determinada aplicação desejada – um produto – que demanda certo conjunto de propriedades possíveis por meio de determinadas estruturas obtidas por determinado processamento, faz-se necessária uma sistemática de atuação que permita mergulhar nesta vasta possibilidade de combinações, extraíndo daí um material que cumpra com maior eficiência os requisitos da aplicação.

Para selecionar o material mais adequado para um determinado produto, de acordo com Ashby (2010), deve-se partir do princípio de que todos os materiais podem ser utilizados. Mas, para se chegar a um único material é necessária à concretização das etapas de triagem, classificação e documentação. Além disso, é necessário apontar que a seleção de materiais deve ser sempre efetuada em conjunto com a seleção do processo de fabricação.

Os recursos não renováveis estão se esgotando gradualmente, o que implica na necessidade de reciclar materiais ou desenvolver novos materiais tendo propriedades comparáveis e impacto ambiental menos adverso.

A todo o momento novos produtos são inseridos no mercado, ao passo que outros são descartados e retornam ao ambiente. Cabe aos profissionais de desenvolvimento, analisar e decidir por meio da seleção de materiais, não só qual o melhor material para o uso durante o ciclo de vida de um produto, mas também como será o seu fim e qual interferência terão no ambiente.

2.2. DESIGN E AMBIENTE

No início da civilização, a maneira como os materiais eram manipulados influenciava pouco no ambiente, e o ser humano também não tinha a necessidade de exercer grande influência sobre os materiais. E a quantidade existente de materiais dispostos no planeta era mais do que suficiente para satisfazer as necessidades do homem primitivo (MARQUES, 2008).

Além de satisfazer as necessidades do homem primitivo, o planeta vivia em equilíbrio biológico. A revolução industrial, e avanços tecnológicos em diferentes áreas (saúde, agricultura, habitação...), possibilitaram o crescimento populacional. Que por consequência alterou o equilíbrio natural dos materiais no planeta – modificou e transformou as

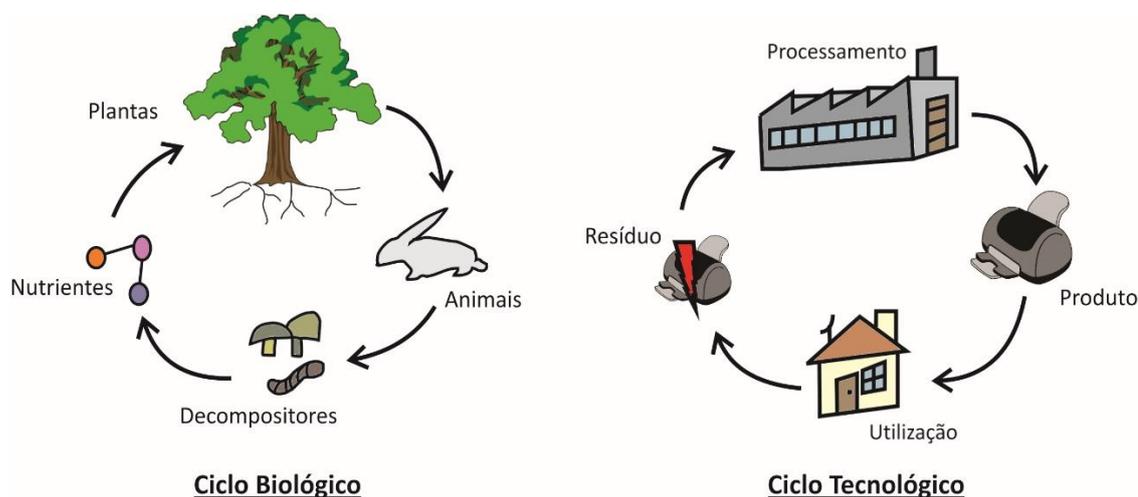
substâncias do meio, alterando e sintetizando materiais em grandes quantidades que não podem mais retornar ao solo, após o descarte, com segurança (MCDONOUGH; BRAUNGART, 2014).

A natureza opera de acordo com um sistema de nutrientes e de metabolismos em que o desperdício não existe, pois, o ciclo é fechado. Os principais nutrientes da terra – carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, são aproveitados e reciclados, situação em que resíduos são nutrientes (MCDONOUGH; BRAUNGART, 2014).

O impacto ambiental de um produto pode ocorrer na extração das matérias-primas, em sua fabricação, distribuição, na utilização e em seu descarte. A percepção e a integração de considerações ambientais desde o início do processo de desenvolvimento de um produto pode ser uma das maneiras de introduzir mudanças que afetam positivamente a questão ambiental em todos os estágios do seu ciclo de vida.

Devido ao aumento de materiais sintéticos (transformados pelo homem), de acordo com Braungart e McDonough (2014), os fluxos de materiais podem ser divididos em duas categorias: Massa Biológica e a Massa Tecnológica, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Ciclo de Massa Biológica e Massa Tecnológica



Fonte: Adaptado de Jaques (2011) apud McDonough; Braungart, 2014).

O ciclo biológico não possui capacidade imediata de reciclar (MCDONOUGH; BRAUNGART, 2014), por exemplo, uma impressora (composta por polímeros), que se não for reprocessada por meio do ciclo tecnológico, se disposta na natureza, passará milhares de anos como um agente poluidor contaminando o seu entorno. Neste sentido, os

equipamentos eletroeletrônicos vêm tornando-se um dos componentes que influenciam diretamente o impacto ambiental negativo no ambiente.

Para que se tenha um equilíbrio ambiental, tudo que o ciclo biológico não conseguir aproveitar ou reciclar deve ser reusado, remanufaturado ou reciclado pelo ciclo tecnológico.

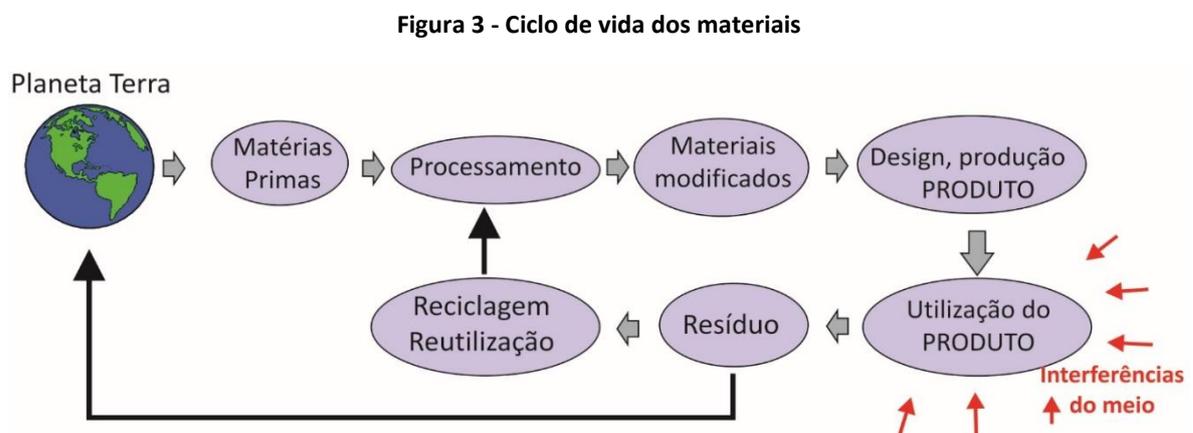
2.2.1. Ecodesign

Com a finalidade de melhoria contínua no desenvolvimento de produtos, e redução dos efeitos prejudiciais no ambiente com relação ao desempenho ambiental a NBR ISO 14006 de 12/2014 - Sistemas da gestão ambiental - Diretrizes para incorporar o Ecodesign foi implementada no Brasil.

De acordo com a ISO 14006, Ecodesign, é a integração de aspectos ambientais no projeto de desenvolvimento de produto, com o objetivo de reduzir impactos ambientais adversos ao longo de todo o ciclo de vida de um produto. Ainda, de acordo com Callister (2011), o ciclo de vida de um material, quando utilizado para um determinado produto, passa por diversos estágios de utilização e interferências do meio.

Fazem parte das etapas do Ecodesign: um novo conceito de desenvolvimento de produto, seleção de materiais de baixo impacto, redução de materiais, a otimização de técnicas de produção e do sistema de produção, redução do impacto no estágio de uso do produto, otimização do tempo de vida do produto e, por fim, a otimização do sistema fim de vida (United Nation Environment Programme, 2015).

A Figura 3 mostra o ciclo de vida dos materiais: extração, processamento, utilização e descarte ou reciclagem.



Fonte: Adaptado de Cândido, 2011.

Os materiais, independente de serem naturais ou sintéticos, são oriundos da natureza e retornam a ela. Os 3 R's – reduzir, reutilizar e reciclar, desempenham um papel importante no ciclo de vida de materiais. O princípio dos 3R's está orientado para a mudança nos padrões de produção e consumo e está interligado ao gerenciamento de resíduos baseado em: reduzir o uso de matérias-primas e energia, reutilizar os produtos usados dando-lhes outras funções e reciclar, que é o retorno ao ciclo do que foi utilizado (TRIGUEIRO, 2012).

A prática dos 3 R's no desenvolvimento de novos produtos, em conjunto com a conscientização ambiental, torna-se uma ferramenta eficiente para a preservação do planeta. Neste sentido quando um projetista desenvolve um produto com menor quantidade de material, que possa ser reutilizado e no final de sua vida reciclado, por maior que seja a interferência do meio a este produto, se for dado destino correto a esse produto no final de sua vida ele poderá retornar para o ciclo por meio da reciclagem.

Produtos como os equipamentos eletroeletrônicos, se dispostos em local adequado quando descartados, podem servir de matéria-prima para novos produtos, diminuindo assim o seu impacto negativo para o ambiente.

2.2.2. Equipamentos Eletroeletrônicos

São todos aqueles produtos cujo funcionamento depende do uso de corrente elétrica ou de campos eletromagnéticos. Ao fim de sua vida útil, esses produtos passam a ser considerados Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE). Alguns deles, notadamente os equipamentos de telecomunicações, têm um ciclo de vida curto, devido à obsolescência. Em outras palavras, devido à introdução de novas tecnologias ou à indisponibilidade de peças de reposição, eles são substituídos e, portanto, descartados mais rapidamente (ABDI, 2012).

As alterações tecnológicas ocorrem constantemente e têm como resultado uma quantidade crescente de produtos eletroeletrônicos descartados, visto que na maioria dos casos é mais barato comprar um novo equipamento do que consertar um produto danificado ou obsoleto, como é o caso das impressoras jato de tinta.

Os números da obsolescência dos equipamentos eletroeletrônicos são impressionantes, a cada ano toneladas de impressoras são descartadas, com isso a produção de resíduo eletroeletrônico aumenta consideravelmente. A Tabela 1 mostra os dados de vendas de impressoras colocadas no mercado no período de 2005 a 2012, com base nos dados do IBGE deste período.

Tabela 1 - Mercado de impressoras no Brasil, 2005-2012

Impressoras comercializadas	Ano							
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
(Total em milhares de unidade)	2.463	3.241	4.505	4.554	4.437	5.916	5.929	5.055
Produtos (em toneladas)	15.547	20.457	28.434	28.748	28.007	37.342	37.421	31.907

Fonte: Leismann e Oliveira (2015).

Grande parte dos materiais que compõem os equipamentos eletrônicos é polimérica. A identificação visual dos diferentes polímeros é facilitada para o processo de reciclagem quando utilizados os padrões de identificação durante o processo produtivo de acordo com a norma brasileira NBR 13230.

Os principais fatores que afetam a reciclagem de impressoras são: a quantidade do fluxo de resíduos – são necessárias grandes quantidades de resíduo e constantes, para que um processo em larga escala se torne viável, e o local onde são dispostos – podem comprometer as propriedades dos polímeros.

A necessidade de legislar para cuidar do ambiente em que vivemos, fez com que vários países aprimorassem suas legislações quanto ao descarte, meios de reciclagem e perigo do descarte incorreto dos resíduos de REEE. No Brasil, com a lei 12.305/2010 constitui-se a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que regulamenta e apresenta instrumentos capazes de superar os principais problemas decorrentes da geração de resíduos sólidos. Os principais objetivos dessa política são: a minimização, a reutilização, reciclagem e disposição correta dos resíduos (HIRAYAMA, 2015).

No caso das impressoras que estragaram ou se tornaram obsoletas, uma das alternativas economicamente e ambientalmente viável é a reciclagem. Nesse caso, as carcaças de impressoras, geralmente fabricadas com polímeros de melhor qualidade e maior

custo, como por exemplo o poliestireno de alto impacto (PS-HI). A reciclagem energética é descartada em um primeiro momento, pois o material reciclado pode apresentar boas propriedades para ser novamente utilizado pela indústria. Assim, a reciclagem deve ser observada como uma importante ferramenta para o controle dos resíduos no ambiente, bem como propor soluções que proporcionem menor extração de recursos virgem.

2.3. RECICLAGEM DE MATERIAIS

Como visto anteriormente, a reciclagem também ocorre em meio natural, porém a capacidade da natureza de reciclar materiais modificados sinteticamente pode demorar séculos, provocando, conseqüentemente, graves prejuízos ao meio.

A reciclagem, de acordo com Cândido (2011), consiste em aproveitar os materiais descartados do processo produtivo e também materiais provenientes de produtos descartados. Navarro (2001), afirma que a reciclagem envolve a conversão do resíduo em algo utilizável e que possa ser comercializado, compreendendo no mínimo três etapas: a coleta e separação, revalorização e transformação.

Essas afirmações demonstram o grande desafio para a área de design que precisa indicar soluções para o desenvolvimento de produtos balizados por parâmetros de reciclagem.

2.3.1. Reciclagem de Materiais Poliméricos

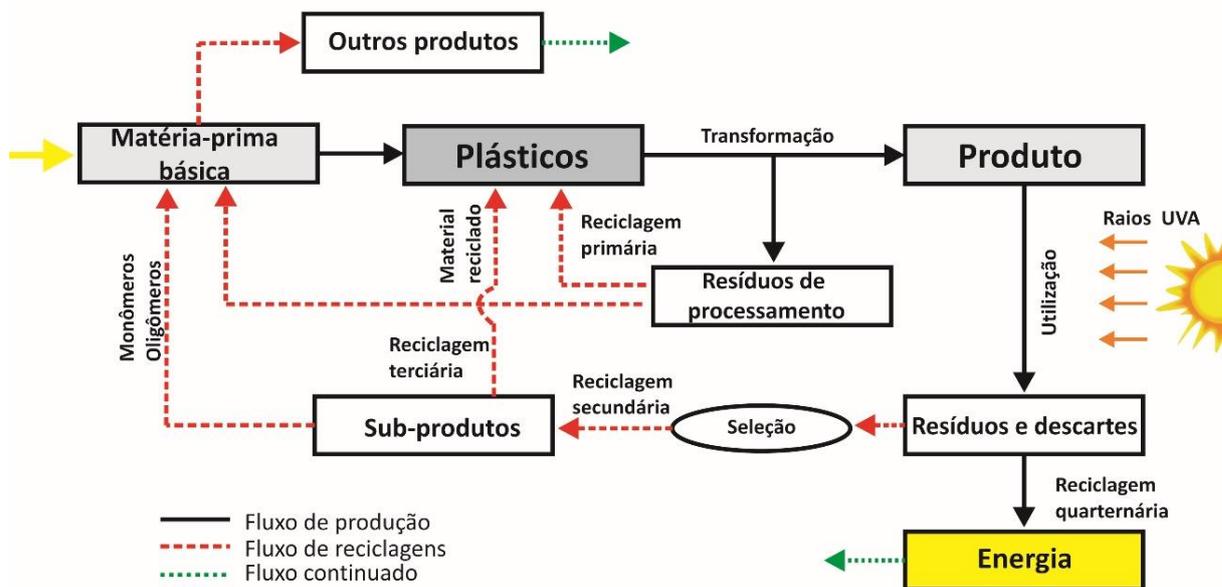
A reciclagem de polímeros tem se tornado um propulsor na geração de economia de energia e recursos, sendo aplicada em diversos setores tecnológicos com o objetivo de reintroduzir o material polimérico no processo produtivo. Os sistemas de reciclagem de polímeros são classificados em níveis operacionais, a partir do modo como são gerados e tratados os resíduos poliméricos (CÂNDIDO; KINDLEIN, 2009; DA SILVA SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

Esses níveis partem da reciclagem primária, que são resíduos provenientes da linha de produção (canal de injeção para cortes, peças danificadas e rebarbas). A reciclagem

secundária utiliza diversos tipos de resíduos, refere-se a refugos pós-consumidos, descartados. A reciclagem terciária emprega resíduos com a finalidade de produzir subprodutos, para isso os polímeros são submetidos a reações químicas, obtendo, assim, a “quebra” das ligações que formam as cadeias. Já a reciclagem quaternária emprega resíduos de diversas origens, inclusive com mistura de polímeros e elastômeros, pois tem como objetivo recuperar a energia contida nesses materiais por meio da combustão.

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que as diferencia é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética (DA SILVA SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). Para uma melhor compreensão do sistema de reciclagem, o fluxo de operação é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Sistema de reciclagem de polímeros termoplásticos, tipos de reciclagem



Fonte: Adaptado de Cerqueira (2010)

Observa-se na Figura 4 que o ponto da incidência dos raios UVA ocorre com maior frequência na utilização do produto, ocorrendo a degradação no polímero, sendo esse de relevante interferência no processo de reciclagem.

A reciclagem é o meio que possibilita a recuperação dos materiais a partir dos rejeitos industriais ou pós-consumo (CERQUEIRA, 2010). De acordo com Gabriel, Grochau e Santana (2013), a reciclagem mecânica ainda é a mais utilizada no Brasil e consiste no uso de

polímeros pós-consumo que são submetidos a processos que podem incluir alguns ou todos os seguintes passos: moagem, lavagem, secagem, reafiação (flocos) ou aglutinação e reprocessamento.

2.4. MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os materiais poliméricos fazem parte de nossa rotina e aos poucos foram tomando espaço, tendo em vista que são mais baratos tanto para comprar como para conformar, em muitos casos, substituíram materiais nobres como, por exemplo, os metais. Quanto a suas propriedades, são leves e muitos são flexíveis, possuem alta resistência química e física. A liberdade de forma e cor desses materiais permite um design inovador. São sensíveis à radiação UV, possuem resistência elétrica e dielétrica muito boas. Porém, por serem derivados de petróleo, fonte não renovável, e difíceis de descartar ao final de sua vida útil, os polímeros têm sido considerados agressivos ao ambiente (ASHBY, 2011).

A condutividade térmica dos polímeros é bem baixa, quando comparada, por exemplo, com a condutividade de materiais metálicos. Do ponto de vista do processamento, a baixa condutividade térmica produz alguns problemas, como a limitação da taxa com a qual o polímero pode ser aquecido e plastificado. O calor específico de polímeros amorfos aumenta linearmente com a temperatura abaixo e acima da temperatura de transição vítrea (T_g), sendo que ao redor dessa temperatura ocorre uma variação brusca dessa propriedade (SANTOS, 2005).

Dentre os principais materiais poliméricos utilizados atualmente pela indústria encontra-se o Poliestireno de Alto Impacto (PS-HI). O PS-HI é um material com ampla aplicação no meio industrial (MANO, 2004). Em produtos comerciais é usado como peças internas e externas de aparelhos eletrônicos e de telecomunicações. Pode ser empregado também em diversos utensílios, como brinquedos, jogos, artigos descartáveis e utilidades domésticas (CORREA, 2008).

As propriedades do PS-HI estão relacionadas principalmente com a presença de polibutadieno, quimicamente ligado à matriz de PS por meio de reações de grafitação entre as cadeias do PS em crescimento e o elastômero. Apresenta boa resistência ao

impacto e ao alongamento são atribuídos ao poliestireno de alto impacto, com a adição de blocos de polibutadieno em sua composição (MACHADO, 2008).

Durante a polimerização e o processamento ocorre uma oclusão da fase contínua nas partículas do elastômero, aumentando o volume efetivo da fase elastomérica. Esta morfologia é, provavelmente, um dos fatores responsáveis pelo seu elevado desempenho mecânico, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Características mecânicas do PS-HI virgem

Propriedades	PS-HI virgem ficha técnica
Temperatura de processamento (°C)	180-250
Contração no molde (%)	0,30-0,60
Módulo de tração (Mpa)	23
Resistência ao impacto (J/m)	107
Temperatura de amolecimento (°C)	96

O PS-HI é um copolímero imiscível de poliestireno e polibutadieno. Um termoplástico bifásico de grande versatilidade com propriedades decorrentes das variações de composição e morfologia das partículas de borracha dispersas na matriz estirênica (AMANI et al, 2015; DE PAOLI, 2009; VIANNA, 2004).

Poliestireno de Alto Impacto (PSAI ou high impact polystyrene – HIPS ou PS-HI) é tipicamente caracterizado por uma segunda fase borrachosa (polibutadieno – PB) dispersa em uma matriz polimérica contínua (AMANI et al, 2015; CORREA, 2008). Algumas características do PS-HI podem ser destacadas de acordo com alguns produtores deste polímero: não possui um ponto de fusão, no entanto, quando virgem, apresenta um amolecimento gradual em uma ampla categoria de temperatura acima de 90 °C.

2.5. DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

Os materiais interagem com ambientes diversos, tais interações podem prejudicar a utilidade desses materiais ocasionando modificações de suas propriedades.

Cada material possui um mecanismo de degradação. Os metais corroem pela formação de carepa ou filme não metálico (oxidação). Os cerâmicos são relativamente resistentes à

deterioração, que usualmente ocorre a elevadas temperaturas ou em condições extremas; podem dissolver-se quando expostos a um solvente líquido ou podem absorver o solvente e inchar. Também, radiação eletromagnética (principalmente a ultravioleta) e calor podem causar alterações na sua estrutura molecular (CALLISTER, 2013).

Nos polímeros a degradação consiste em qualquer fenômeno que provoca uma mudança química na cadeia polimérica, normalmente com redução da massa molar e conseqüentemente queda nas propriedades físico-mecânicas (CANEVAROLO, 2002).

As causas da degradação em polímeros podem ser ataques físicos ou químicos, como a radiação ultravioleta, que quebra a cadeia principal do polímero ocasionando a sua fragilidade (RABELLO, 2000).

A degradação dos polímeros implica em mudanças das propriedades, e é geralmente analisada pelos aspectos superficiais que alteram o aspecto visual do material polimérico – principalmente a cor em polímeros de cores claras; e estrutural – que altera as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas dos polímeros (DE PAOLI, 2008).

Em uma mistura polimérica, geralmente a fase mais suscetível à degradação é a elastomérica, neste caso o polibutadieno. Em decorrência da foto-oxidação, o polímero perde resistência ao impacto e tem seu módulo de elasticidade aumentado, indicando que este está perdendo sua elasticidade. Isso acontece devido à formação de ramificações ou reticulações da borracha, o que reduz sua mobilidade molecular (KLEIN, 2009).

De acordo com De Paoli (2008), existem várias formas de abordar a degradação de polímeros. Uma das maneiras é através dos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização. Outra forma de falar sobre degradação é pelo processo de iniciação destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química, *stress-cracking* e a biodegradação.

Independente do tipo de classificação ou da forma de degradação, a primeira etapa que ocorre na degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente. Esse rompimento de ligação vai gerar espécies reativas (radicais livres) que serão responsáveis pela propagação do processo de degradação, podendo ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico (DE PAOLI, 2008).

2.5.1. Processos de iniciação de degradação

Na maioria das vezes, o polímero é exposto simultaneamente a diferentes situações.

Segundo De Paoli (2008), dependendo de cada situação, as formas de iniciação de degradação podem ser mais drásticas ou mais brandas. Cada uma destas formas: térmica, mecânica ou foto-oxidativa, representa uma maneira diferente de fornecer energia para o sistema de modo a quebrar ligações químicas. Este estudo abordará a degradação polimérica pela iniciação foto-oxidação.

A iniciação térmica dos polímeros é dada por meio da elevação de temperatura. Pois a sensibilidade térmica dos polímeros orgânicos está em suas ligações covalentes, e essas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo. A temperatura de degradação térmica dependerá da energia das ligações químicas que constituem os polímeros (DE PAOLI, 2008).

A iniciação mecânica da degradação polimérica é dada por esforço mecânico, ou por aplicação de uma tensão mecânica, que compreende desde os fenômenos de fratura, o processamento, até as modificações induzidas pela tensão mecânica ou por cisalhamento combinado com reação química (DE PAOLI, 2008).

Iniciação fotoquímica ou foto-oxidativa são aquelas que ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado ocasionando o rompimento de ligações. Esses estados excitados podem ser gerados pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda, que vão do ultravioleta (200 a 370 nm) ao visível (370 a 700 nm), ou pela energia liberada em reações químicas (DE PAOLI, 2008).

Todos os efeitos do processo degradativo foto-oxidativo iniciam na superfície do material polimérico, ocorrendo variações com relação à distância da superfície atingida e interior do material, pelo tempo e forma de envelhecimento (SANCHEZ et al, 2003; SARON; FELISBERTI, 2004).

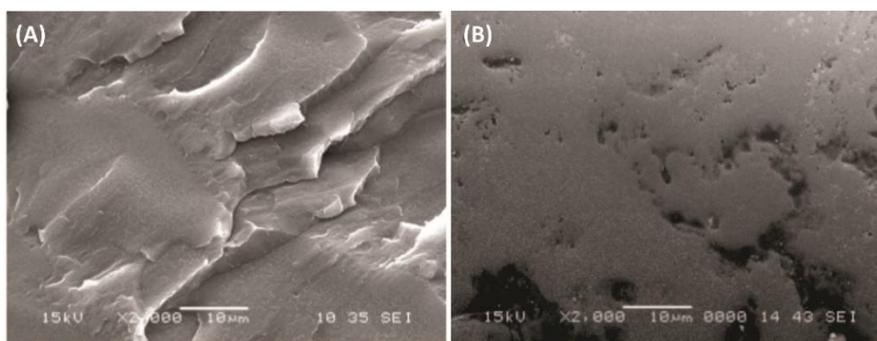
Os efeitos da foto-oxidação nos polímeros são percebidos de maneira distintas em meio à diversidade de composições polimérica e suas misturas existentes no mercado, nesse estudo foi dado ênfase ao poliestireno de alto impacto reciclado.

2.5.2. Foto-oxidação do poliestireno de alto Impacto

No PS-HI, a fase borrachosa, (polibutadieno – PB) dispersa na matriz polimérica contínua, rígida, (poliestireno - PS) fornece excelente resistência ao impacto e alongamento na ruptura, porém suas ligações duplas de carbono (C=C) são particularmente suscetíveis à degradação térmica e oxidativa. A degradação e a reticulação da fase borrachosa, decorrentes do processo de foto-oxidação, podem reduzir o efeito tenacificante e aumentar a viscosidade do polímero (DE PAOLI, 2009; ISRAELI et al., 1994; PRASAD e SINGH, 1998; PASCAULT et al., 2000).

A Figura 5 mostra a fratura de PS antes e depois de exposição UV (REMILI et al, 2011). Na Figura 5-A observa-se que a superfície de PS puro fraturado antes da irradiação é homogênea e com a presença de vários planos na superfície, indicando mudanças no caminho de quebra que ocorreram durante a fratura. Na Figura 5-B, mostra a imagem do PS puro fraturado depois de 192 horas de exposição UV, que exibe danos por meio da superfície erodida resultante da foto-oxidação; muitos orifícios com grandes áreas são claramente evidentes na superfície irradiada.

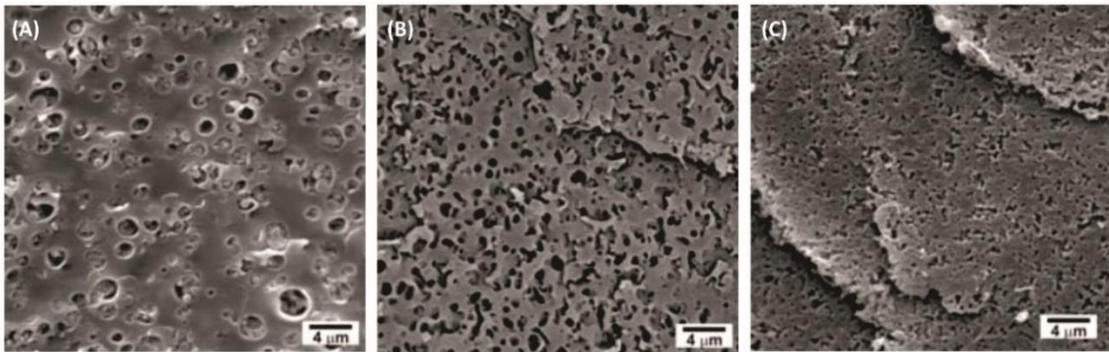
Figura 5 - Fotodegradação PS-HI



(A) Superfície de PS puro fraturado, (B) Superfície do PS puro fraturado depois de 192 horas de exposição UV. Fonte: Remili et al., (2011).

A fase elastômera do PS-HI pode conter diferentes dimensões das partículas borrachosas, na forma de grânulos. Essas podem ser observadas na Figura 6, a qual mostra a análise de um estudo de Vianna et al. (2004), onde três formulações de PS-HI que possuem um teor de elastômero na faixa de 8,5 a 9,0% dispersa na forma de partículas na matriz estirênica, as quais foram submetidas a um ataque químico com solução sulfocrômica para a extração da fase borracha.

Figura 6 - PS-HI sem a fase de polibutadieno



Microscopia eletrônica de varredura das amostras de HIPS puro após a extração da fase borracha: (a) PS-HI 476L, (b) PS-HI 495F, (c) PS-HI 585K. Fonte: Vianna et al., (2004).

A extração da fase elastômera permite verificar a dimensão das partículas, por meio das cavidades, e avaliar de forma quantitativa a distribuição dos tamanhos das partículas para as três formulações.

Estudos realizados por Kushwaha et al. (2014), confirmam a utilização do MEV como ferramenta para avaliação de degradação por foto-oxidação em superfícies poliméricas. As imagens capturadas no MEV, em seus estudos, retrataram polímeros com superfícies lisas e após a exposição prolongada ao UV e superfícies com defeitos de fratura.

A maior parte dos polímeros oriundos de produtos eletroeletrônicos descartados, têm aditivos para proteção UV em sua composição.

De acordo com estudos realizados pela Innova (indústria petroquímica) em 2005, referenciados por Machado (2008) e Yousif, Haddad (2013) os estabilizadores de UV mais comuns utilizados na proteção de poliestirenos são HALS (estabilizadores de luz amina impedidos), que atuam tanto na superfície como no interior do material (MCCUSKER, 1999). Porém, quando na composição de um polímero é utilizado somente esse aditivo para proteção UV, após o período de seis meses aproximadamente a proteção é perdida (MACHADO, 2008).

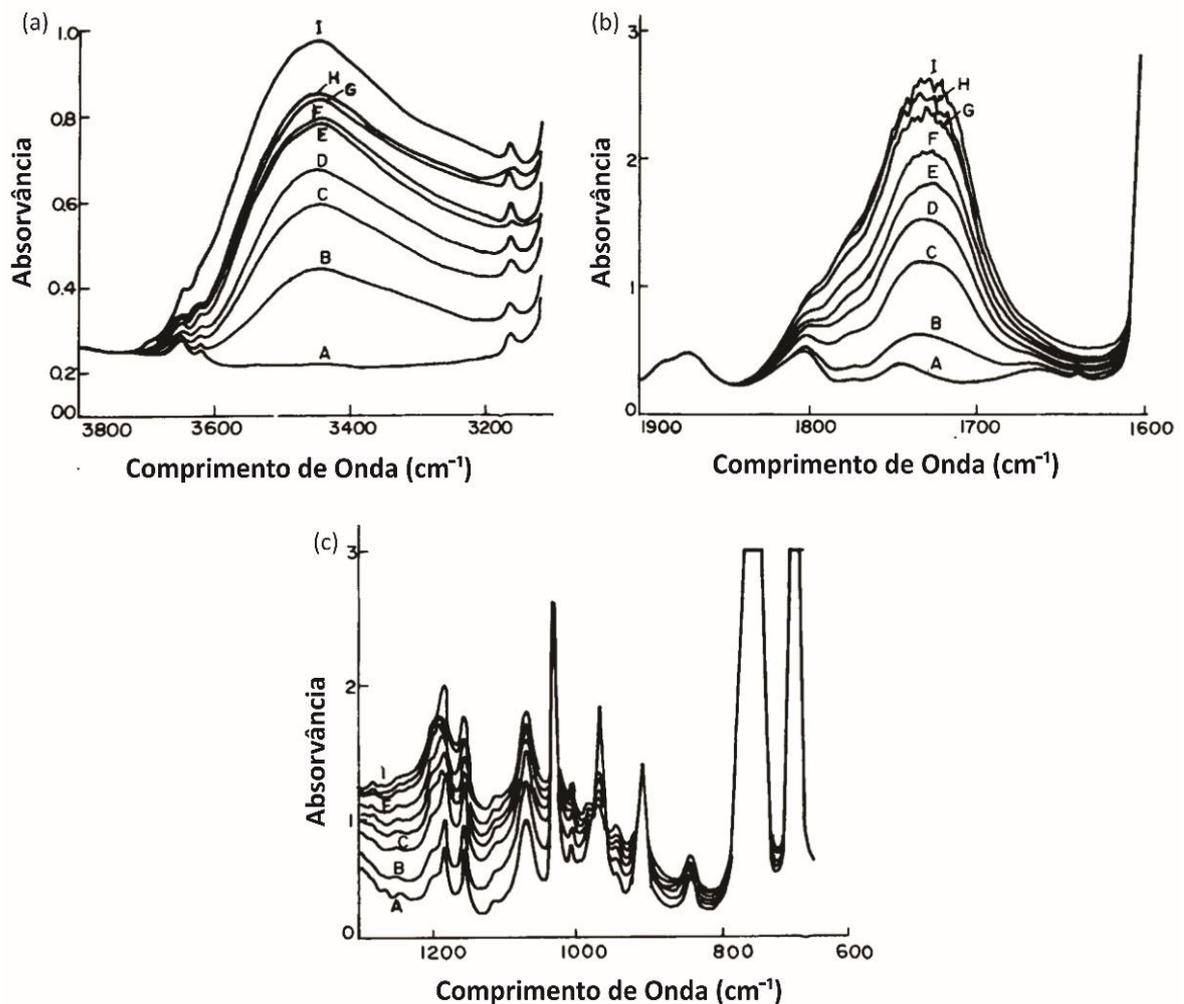
Os aditivos HALS, têm a capacidade de proteção e compatibilidade química para criar ligações com a matriz do PS-HI, bem como se auto regenerar através de recombinação com o oxigênio (LOMBARDO, 2015; LONKAR et al., 2012; GUGUMUS, 1995).

As modificações na estrutura polimérica decorrentes da radiação UV podem ser verificadas por meio da análise dos espectros de absorvância da superfície das amostras PS-

HI submetidas ao envelhecimento foto-oxidativo, para assim caracterizar e estudar dando ênfase às possíveis bandas suscetíveis a foto-oxidação.

Segundo Israeli et al. (1994), as regiões específicas de absorção entre 4000 a 600 cm^{-1} , em particular as regiões que correspondem aos grupos hidroxila (espectros entre 3600 a 3100 cm^{-1}), os grupos da carbonila (espectros entre 1900 cm^{-1} a 1400 cm^{-1}) e os grupos insaturados a partir da fase de polibutadieno (espectros entre 1200 cm^{-1} a 600 cm^{-1}), devem ser observados na avaliação da ocorrência da degradação foto-oxidativa do o PS-HI. Os espectros de FTIR utilizados como balizadores dessa pesquisa podem ser observados a seguir, na Figura 7.

Figura 7 - FTIR, evolução dos espectros de PS-HI por meio da foto-oxidação



Fonte: Israeli et al., (1994). Evolução dos espectros de PS-HI, filme (espessura = 106 μm) mediante radiação UVA, 60 $^{\circ}\text{C}$: (a) hidroxila, espectros entre 3600 a 3100 cm^{-1} , (b) carbonila, espectros entre 1900 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} e (c) fase polibutadieno, espectros entre 1400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , para as exposições: (A) 0h, (B) 9h, (C) 19h, (D) 29h, (E) 39h, (F) 49h, (L) 64 horas, (H) 74 H, (I), 84 h;

Cabe destacar que a intensidade das bandas de hidroxila ($3450 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) e carbonila (1725 cm^{-1}) aumentam com o envelhecimento. Mudanças na banda correspondente às ligações insaturadas de carbono trans-1,4 (966 cm^{-1}) sugere degradação, que ocorre principalmente na fase do polibutadieno com a formação de carbonilas e hidroxilas (ISRAELI et al., 1994; VILAPLANA, 2006).

Em decorrência da radiação UV ser uma das causas de degradação por foto-oxidação em polímeros, é necessária uma visão ampla sobre o tema.

2.6. RADIAÇÃO UV

O sol irradia energia numa faixa bastante ampla de comprimento de onda, cerca da metade de sua energia na parte visível do espectro eletromagnético, 40% de sua energia na região infravermelha e em torno de 10% de sua radiação como raios ultravioleta, ilustrada na Figura 08 (BORNMAN, 2015 e BORRELLY, 2002).

Figura 8 - Espectro de radiação Solar

	Ultravioleta			Luz visível	Infravermelho
	UVC	UVB	UVA		
Comprimento de onda (nm)	< 280	280-315	315-400	400 - 700	> 700
Irradiância (W/m ²)	6,4	21,1	85,7	532,0	722,0
%	0,5	1,5	6,3	38,9	52,8

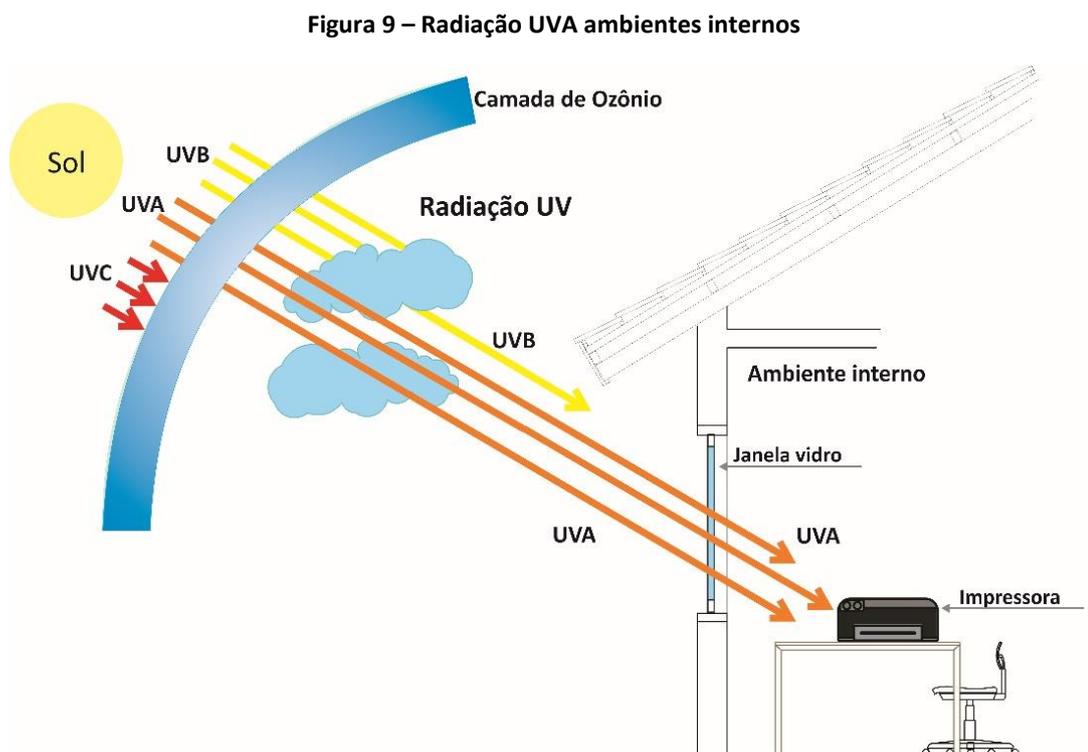
Fonte: adaptado de Correa (2006).

O comprimento de onda de uma dada radiação é inversamente proporcional à sua energia associada. Logo, na faixa do ultravioleta a energia da radiação UVC é maior que a da UVB que, por sua vez, é maior que a da UVA. Sendo a irradiância definida como um fluxo de energia por unidade de área para uma mesma região, a radiação UVA tem um fluxo de energia maior que a radiação UVB, e esta maior que a UVC. Ou seja, entre as três, para uma mesma área, a radiação UVA é aquela cuja energia atinge mais rapidamente a superfície terrestre (FRAGATA, 2010).

Segundo o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) 2015, a intensidade de radiação ultravioleta depende de uma série de elementos, como a concentração do ozônio, altitude, hora do dia, condições atmosféricas e outros, pois quanto mais próximo da Linha do Equador, maiores serão os níveis de radiação ultravioleta.

A radiação não atinge a Terra de maneira uniforme por causa do formato desta, portanto, se o estudo fosse realizado no Brasil, e não nos EUA, provavelmente esses números de degradação natural e acelerada corresponderiam a outros. Mesmo no Brasil pode-se verificar a diferença dos índices de radiação em um mesmo local, mesmo período, mas em anos diferentes.

Da radiação UV emitida pelo Sol, a UVA possui comprimento de onda mais elevado provocando alteração das propriedades químicas dos polímeros, destruindo pouco a pouco a cadeia polimérica. Observa-se na Figura 9 que a radiação UVA é a mais penetrante, passando pela atmosfera, pelas nuvens, atingindo os locais de moradia e utilização de produtos (DUARTE; SANTOS, 2013; DE PAOLI, 2009). Cabe destacar que esse raio possui um potencial elevado de atravessar janelas de vidro, fato que demonstra a potencialidade da degradação polimérica no interior das residências. Assim, torna-se fundamental avaliar essa exposição, na qual o produto fotodegrada principalmente na superfície.

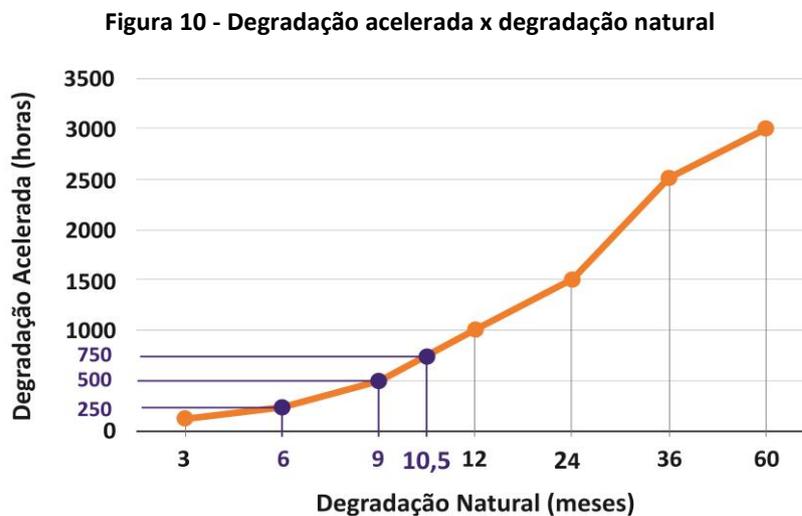


Fonte: Adaptado de Duarte e Santos (2013).

A redução da vida útil de um polímero pode ser determinada pelos efeitos da interação da radiação UV com outros fatores, como a temperatura (BORRELLY, 2002 apud ANDRADY et al., 1998).

Nos últimos anos, o uso da radiação UVA em ensaios cíclicos tem sido cada vez mais frequente uma vez que a UVA possui um espectro mais próximo ao da radiação solar e, portanto, mais próximo das condições reais de exposição ao intemperismo (FRAGATA, 2010).

Em virtude das inúmeras condições climáticas e parâmetros sobre os efeitos destrutivos da natureza é difícil obter dados reais de tempo no sistema de envelhecimento acelerado em relação ao tempo de exposição. Assim, com base em um estudo estatístico apontado por Rios (2012) e Brandalise (2008), a Figura 10 apresenta um gráfico que correlaciona a degradação acelerada com a degradação natural, levando em consideração o número de horas de exposição. O presente gráfico foi desenvolvido conforme instruções da norma ASTM – G153.



Fonte: Adaptado de Brandalise (2008); Rios (2012).

Os dados apresentados na Figura 10 foram balizadores para o desenvolvimento da presente pesquisa para a exposição dos corpos de prova na câmara climática, mais especificamente, focada na degradação foto-oxidativa.

A radiação ultravioleta é um dos fatores mais efetivos para a degradação de materiais orgânicos por meio da foto-oxidação, esse é um fator decisivo com respeito ao tempo de

vida de polímeros que são expostos ao tempo. A radiação ultravioleta causa modificações químicas irreversíveis que afetam as propriedades mecânicas de materiais orgânicos. Essa degradação pode tornar os materiais quebradiços com perda de resistência e mudança de cor (KASPER, 2015 apud BERRE; LALA, 1989).

A foto-oxidação é induzida pela radiação UV e pode produzir, entre outros efeitos, a oxidação de ligações duplas e a cisão de segmentos de polímeros, ou seja, foto-oxidação resulta na ruptura de ligações químicas (FRAGATA, 2010), o que pode impactar consideravelmente as propriedades mecânicas, físicas e estéticas de um produto.

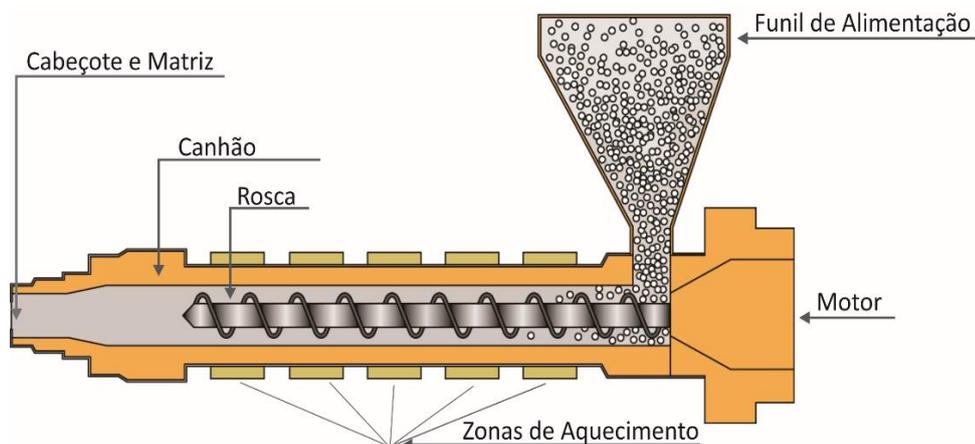
2.7. TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO

2.7.1. Processo de extrusão e injeção

Todo polímero tem que passar por uma ou mais fases de processamento para chegar ao seu formato final para ser usado. Durante o processamento ele está sujeito à temperatura, ao esforço de cisalhamento e a maior ou menor exposição ao oxigênio (DE PAOLI, 2009).

O processamento por extrusão, Figura 11, consiste em alimentar na parte inicial da rosca com material sólido por meio do funil, forçando a passagem (controlada) do material granulado por dentro de um cilindro aquecido, por meio de uma ou duas roscas, que transportam, misturam e compactam este material.

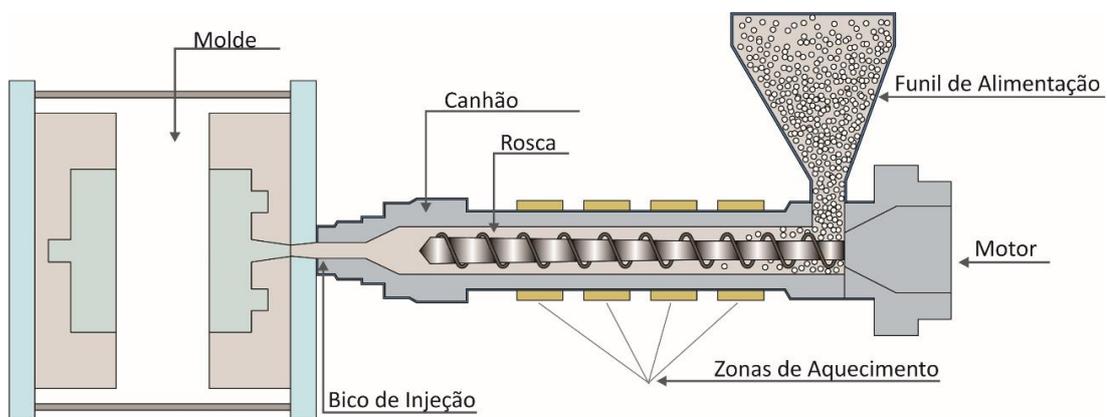
Figura 11 - Processo de extrusão



Durante o processo de mistura, o material polimérico já é submetido a esforços mecânicos e ao cisalhamento, após a passagem pelo funil o material se aquece, pelo efeito do cisalhamento e do aquecimento do canhão, até o ponto onde a sua viscosidade é suficiente para o polímero ser transportado pela rosca. A temperatura, a velocidade de rotação e o desenho da rosca são fatores importantes para o transporte e a fluidez do material dentro da extrusora. Ao sair da matriz no cabeçote, o material é resfriado em um banho de água. Para a transformação em *pellets*, o filamento, primeiro é resfriado para depois passar por um picotador. Nas grandes extrusoras usadas para peletização, geralmente o material fundido é picotado diretamente na saída da matriz e sob um fluxo de água. Para a produção de materiais acabados também é feito o resfriamento, com banho de água, ou com ar comprimido (DE PAOLI, 2009).

Na grande maioria dos casos de fabricação de produtos poliméricos, após o processo e extrusão é executada a moldagem por injeção conforme Figura 12.

Figura 12 - Processo de Injeção



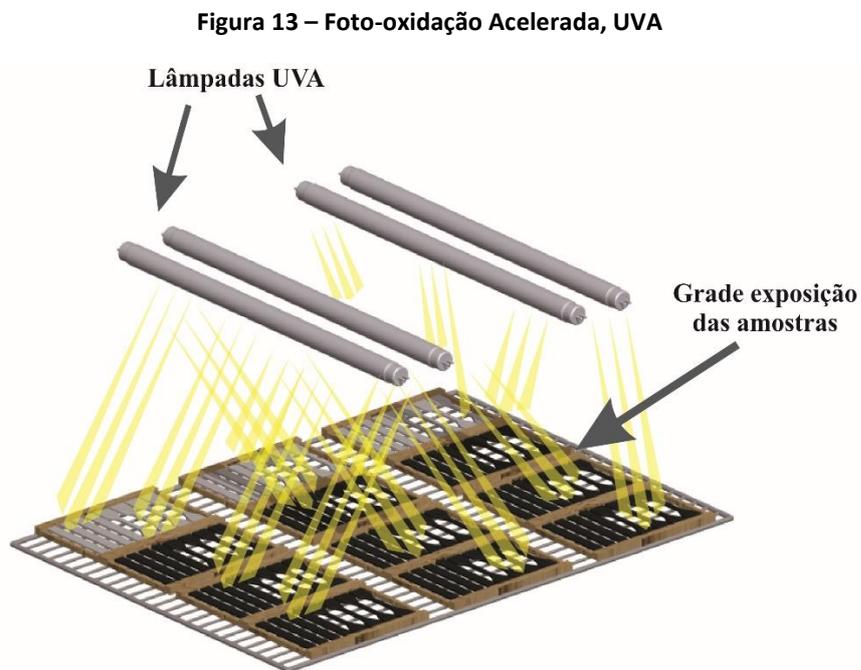
O processo de injeção inicia com o abastecimento de material polimérico peletizado a partir do funil de alimentação para dentro de um cilindro. Esta carga é empurrada para frente, para dentro de uma câmara com aquecimento, onde o material termoplástico se funde para formar um líquido viscoso. A seguir, o polímero fundido é empurrado, com movimento do êmbolo, por meio de um bocal para dentro da cavidade de um molde vedado; pressão é mantida até que o material em moldagem tenha se solidificado, após, o

molde é aberto, a peça é ejetada, o molde é fechado e todo o ciclo é repetido (CALLISTER, 2013).

2.7.2. Processo - Ensaio de envelhecimento acelerado

Os ensaios naturais de envelhecimento são muito demorados, pois demandam de tempo real para a exposição dos corpos de prova às intempéries e luz solar. Durante o envelhecimento ambiental natural o material fica exposto a ciclos de claro e escuro e variações cíclicas de temperatura e outros efeitos sazonais, neste sentido, este tipo de exposição pode produzir um efeito de envelhecimento diferente do ensaio em laboratório com luz contínua (DE PAOLI, 2009).

A Figura 13 representa de forma esquemática o processo de foto-oxidação acelerada em câmara climática com luz contínua.



Fonte: Adaptado de Kushwaha et al. (2014).

Quando existe a necessidade de se obter respostas rápidas com relação ao envelhecimento de um material é necessário realizar ensaio de envelhecimento acelerado

para se ter respostas em escala de tempo menor. Para esses ensaios, os fatores que causam degradação podem ser simulados em conjunto ou isoladamente de forma controlada.

Para o ensaio de envelhecimento acelerado é importante planejar com detalhes o método, pois requer acompanhamento em intervalos periódicos de tempo, em que o envelhecimento das amostras é acompanhado por meio de alguns ensaios como: ensaios mecânicos, espectroscopia de infravermelho, análise gravimétrica e outros (DE PAOLI, 2009).

Para validação e padronização dos métodos de ensaio de envelhecimento acelerado é necessário seguir normas como ASTM 154 G¹ e a ISO 4892².

A norma ASTM 154 G aborda os princípios básicos e os procedimentos de utilização de luz UV fluorescente, destinada a reproduzir os efeitos de intemperismo que ocorrem quando os materiais são expostos à luz solar (direta ou através do vidro da janela) e umidade, como chuva ou orvalho no uso real. Esta prática é limitada aos procedimentos para a obtenção, medição e controle das condições de exposição. Uma série de procedimentos de exposição são descritos na norma. No entanto, esta prática não especifica as condições de exposição mais adequada para o material a ser testado.

Já a norma ISO 4892 descreve os procedimentos utilizados para determinar alterações na cor, e outras propriedades de aparência, e as variações nas propriedades mecânicas ou outros, de plásticos que foram expostos à luz do dia por trás do vidro, ao desgaste natural ou a fonte de luz em laboratório. O processo utilizado para analisar os dados depende do teste utilizado para caracterizar os materiais a serem expostos, se são destrutivos ou não.

2.7.3. Caracterização ótica – Colorimetria

O amarelamento de um material polimérico é comumente entendido como a evolução degradativa do mesmo. Esse amarelamento é o resultado do surgimento de compostos que possuem uma grande absorção da luz na faixa espectral do amarelo.

¹ Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials.

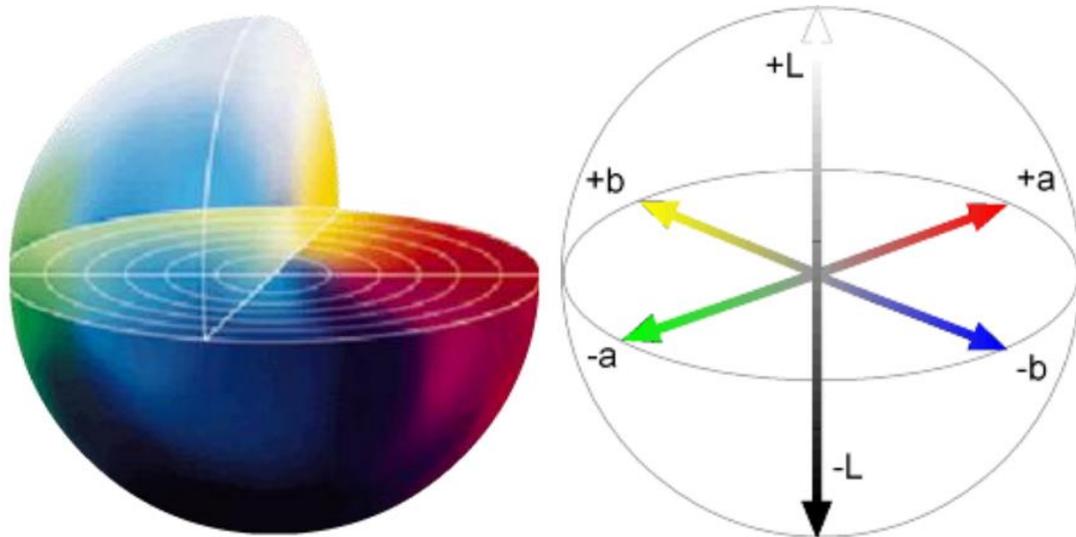
² Plastics Determination of changes in color and variations in properties after exposure to daylight under glass, natural weathering or laboratory light sources.

Podemos avaliar a coloração amarelada, a qual indica a degradação ótica de um material polimérico, pelo método CIELAB. O método CIELAB, em 1976, foi publicado como sistema de identificação de cores. Esse sistema opera em um conjunto de coordenadas tridimensionais com os seguintes eixos (MACHADO, 2008; FERRANTE; WALTER, 2010; DELTA COLOR, 2015):

- **L** – representa a luminosidade indo de zero para o preto, e zero para o branco. Delta L, se negativo a amostra está mais escura que o padrão e se positivo indica amostra mais clara.
- **a** - positivo se a cor é vermelha carmim e negativo se a cor é verde. Delta a, se negativo a mostra está mais esverdeada e se positivo estará mais avermelhada que o padrão.
- **b** – positivo se a cor é amarela e negativo se a cor é azul. Delta b, se negativo a amostra está mais azulada e se positivo mais amarelada que o padrão.

Para melhor compreensão do método CIELAB, a Figura 14 ilustra os espaços de cor:

Figura 14 - Espaço de Cor CIELAB



Fonte: Delta color (2015).

Quando o objetivo é a medida do grau de amarelamento, a medida mais importante a ser verificada nesse método é a variação de b, que é dada por Δb .

2.7.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento, o uso dessa técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações de detalhes, com aumento de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons, mediante aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 Kv, no material sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, auger e absorvidos, assim como o de raios-X característicos e de catodo luminescência. Em resumo, a aquisição ocorre a partir de um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, onde os átomos de elétrons interagem com a superfície, e um detector capta o sinal gerado pela interação (EULITZ; REIS, 2015; DUARTE et al 2003 apud REED, 1996; CALLISTER, 2013).

A imagem eletrônica de varredura apresenta em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary elétrons) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado. A resolução da imagem BSE é menor que a de SE, pois as regiões de *back-scattering* abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada (DUARTE et al 2003 apud REED, 1996).

Para capturar melhores imagens no MEV, alguns materiais devem ser metalizados para serem analisados. A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de material condutor sobre a superfície do material, possibilitando a condução da corrente elétrica (DUARTE et al., 2003).

2.7.5. Caracterização por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

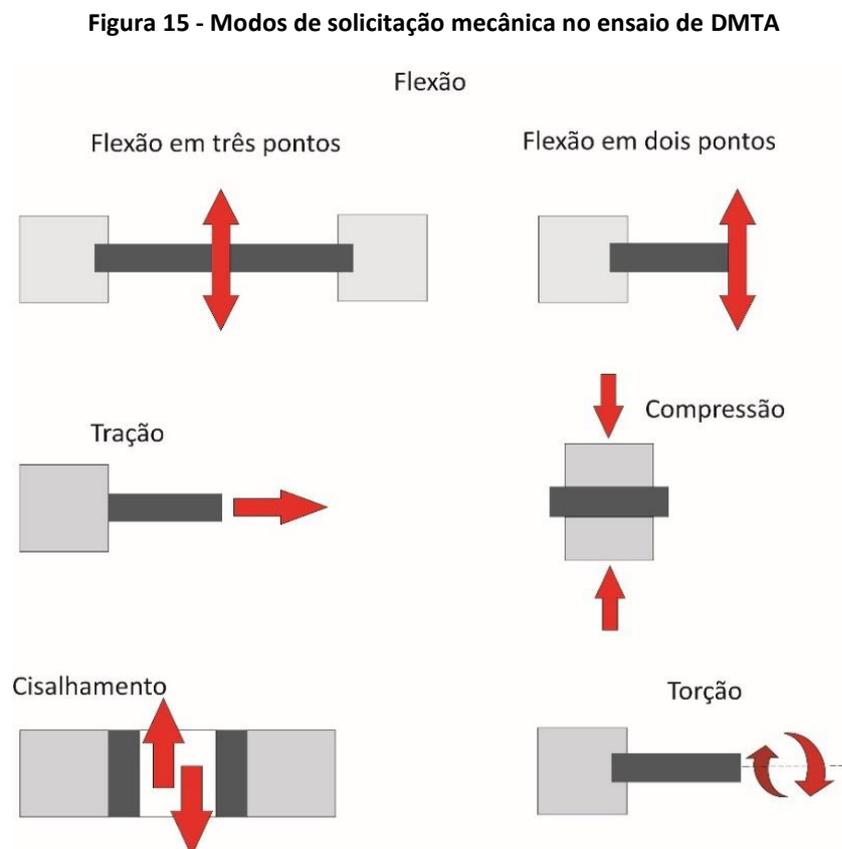
A Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA - thermal and dynamic mechanical analysis) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Esta técnica consiste, de modo geral, em aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob

variação de frequência ou de temperatura (CANEVAROLO, 2004; CASSU, 2005 apud Wetton, 1986).

Os parâmetros obtidos no ensaio são módulos mecânicos que relacionam tensões aplicadas por unidade de área, por este motivo é necessário que os corpos de prova sejam construídos com uma geometria definida levando em consideração a regularidade dimensional (NETO, 2013).

Para realização de ensaios utilizando a técnica DMTA é necessário verificar o modo de trabalho que mais se aproxima do tipo de sollicitação mecânica a que o material vai ser submetido quando estiver em uso. Por exemplo, se um polímero for utilizado como amortecedor, então o ideal é ser ensaiado no modo de compressão. Ou se será utilizado como puxador de porta, então o ideal é ser ensaiado no modo tração (NETO, 2013).

Diferentes tipos de sistemas de aplicação da tensão podem ser utilizados para a realização do ensaio no DMTA, dependendo da resposta desejada. A Figura 15 indica os diferentes tipos de aplicação de tensão.



Fonte: adaptado de Neto, (2013); Klein, (2009).

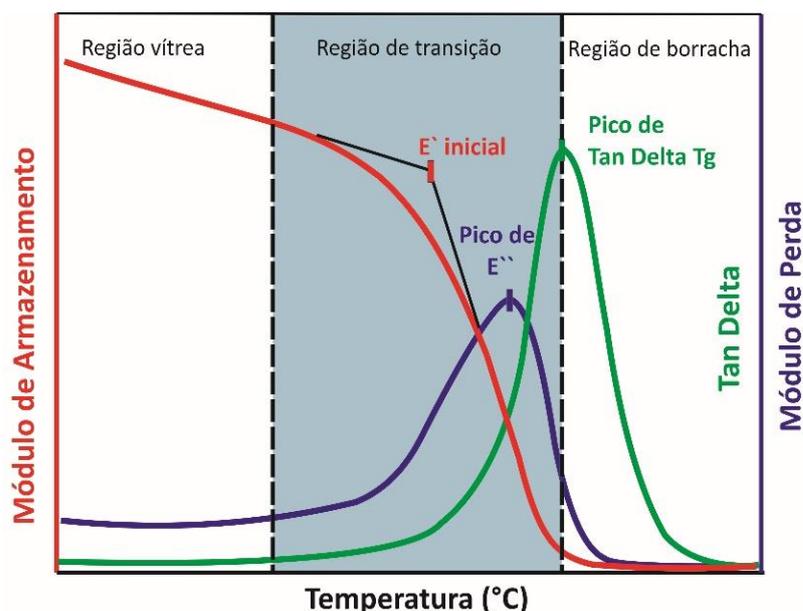
O comportamento dinâmico-mecânico de um material polimérico é gerido por sua viscoelasticidade, de acordo com o tipo de ensaio e de solitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso (CASSU, 2005).

As curvas do ensaio no DMTA são obtidas em termos de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente de delta (tan delta) em função da temperatura. O tan delta ou intensidade de amortecimento é a relação entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E') (NETO, 2015).

O módulo de armazenamento é a medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica (E'). Já o módulo de perda é a medida da energia mecânica que o material é capaz de dissipar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica (E'') (CANEVAROLO, 2004; CASSU, 2005 apud WETTON, 1986; NETO, 2015).

Uma das práticas mais frequentes de utilização da técnica DMTA é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) ou pico de tan delta, de um material viscoelástico. A temperatura de transição vítrea do material é caracterizada como um ponto localizado na região de transição conforme Figura 16.

Figura 16 - Curvas DMTA - típicas de material viscoelástico



Fonte: Adaptado de Neto, (2015) e Cassu, (2005).

Como pode ser observado na Figura 16, tanto o ponto inicial da curva DMTA do módulo de armazenamento (E'), quanto o pico do módulo de perda (E'') e o pico da tangente de perda ($\tan \delta$), determinam os pontos onde os valores de temperatura se encontram entre o estado vítreo e o borrachoso do material.

A T_g de um material polimérico é o valor médio da faixa de temperatura que permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, possibilidade de mudança de conformação. Trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem que afeta as variáveis termodinâmicas secundárias, em que algumas propriedades mudam com T_g (CANEVAROLO, 2005).

2.7.6. Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia é usada para identificar um composto, pesquisar a composição de uma amostra ou suas alterações químicas. É baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, cada qual correspondendo níveis de energia das moléculas.

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) caracteriza os materiais poliméricos por meio da radiação infravermelha na amostra onde um detector acusa o somatório das interferências individuais de cada radiação conforme o deslocamento do espelho móvel gerando um gráfico, com essas medições relaciona a resposta do detector e a diferença de caminho óptico, esse gráfico é chamado de interferograma. A partir do interferograma o computador realiza a transformada de Fourier para obter o espectro IR natural, que consiste no perfil espectral de intensidade versus número de ondas (CANEVAROLO, 2007).

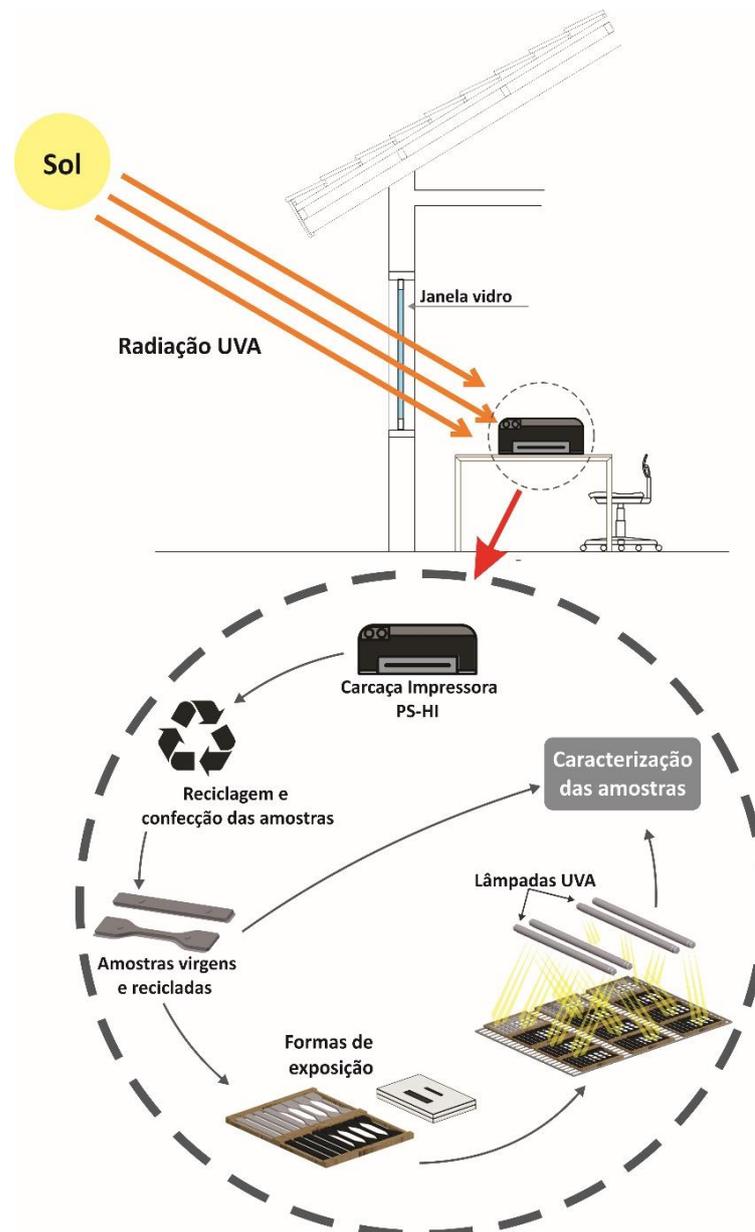
A partir da análise dos picos e bandas pode-se identificar a estrutura química dos materiais, sendo possível acompanhar os processos de degradação oxidativa ou termo-oxidativa dos materiais poliméricos por meio das alterações na característica dos espectros do material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa são apresentados os materiais e equipamentos utilizados no presente estudo, o processo de reciclagem, método para envelhecimento acelerado e os ensaios de caracterização das amostras.

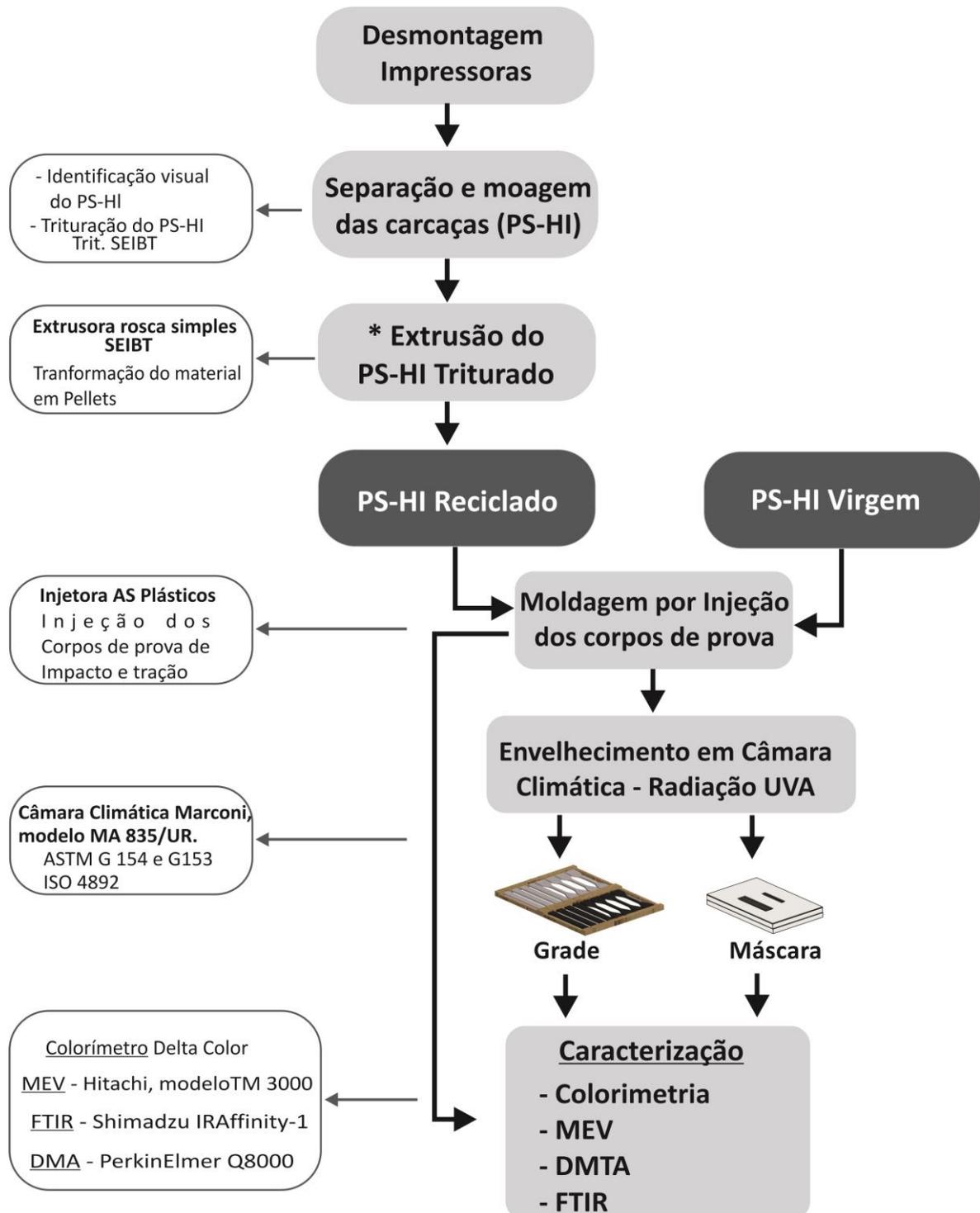
A Figura 17 mostra a radiação UVA incidindo na carcaça de uma impressora através da janela de vidro. Por meio do detalhe da figura, foi retratada a simulação do método de ensaio do envelhecimento acelerado do PS-HI reciclado em laboratório.

Figura 17 - Simulação virtual do processo de ensaio



Para o entendimento de todas as etapas do método proposto, foi esquematizado um fluxograma com os passos realizados para a conclusão do estudo proposto.

Figura 18 - Fluxograma dos processos dos ensaios



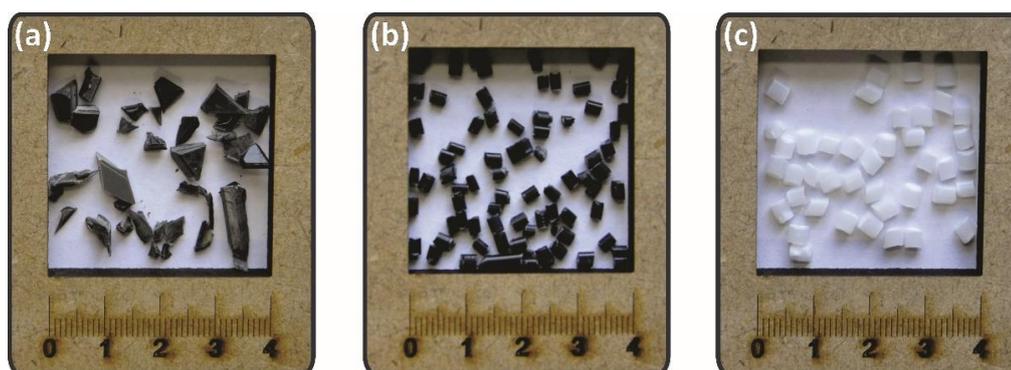
* Antes da extrusão o material foi lavado com água deionizada, e seco em estufa a 80°C durante 4 horas. Após a extrusão o material foi transformado em pellets

Para melhor compreender o método deste estudo, foram detalhados todos os processos e equipamentos empregados para realização dos ensaios retratados no fluxograma.

3.1. MATERIAIS – PS-HI VIRGEM E PS-HI RECICLADO

O PS-HI virgem utilizado nesse trabalho é fornecido pela empresa VIDEOLAR, sendo denominado PS-HI 825, sem tratamento UV. O PS-HI reciclado é oriundo de carcaças de impressoras jato de tinta. A Figura 19 apresenta as imagens dos materiais utilizados na presente pesquisa.

Figura 19 - Materiais utilizados na pesquisa



(A) PS-HI triturado, (B) Pellets de PS-HI reciclado, (C) PS-HI virgem.

A Figura 19 (a) mostra o PS-HI triturado das carcaças das impressoras, este material foi triturado em moinho de facas. A Figura 19 (b) apresenta o PS-HI após o processo de extrusão e picotamento, e a Figura 19 (c) o PS-HI virgem.

3.2. MATERIAIS – COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS

Visando caracterizar o PS-HI virgem e o PS-HI reciclado, as misturas foram desenvolvidas por meio de mistura manual, sem aditivos, com pesagem via balança

eletrônica. As composições utilizadas para o respectivo trabalho são apresentadas na Tabela 3.

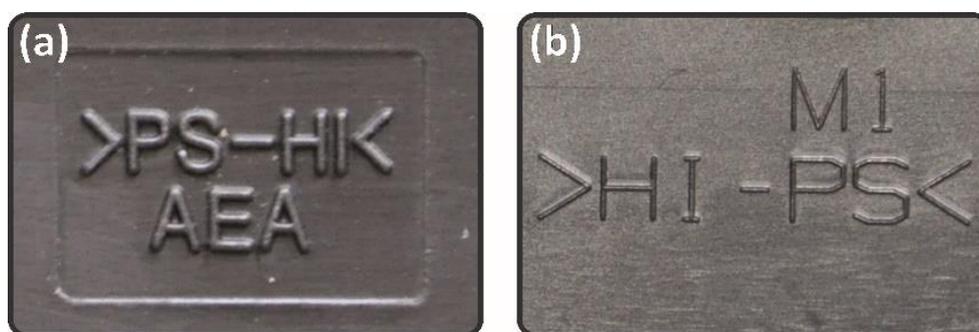
Tabela 3 - Composições das amostras

Composição	Peso (Kg)	Materiais	
		PS-HI virgem (%) em volume	PS-HI reciclado (%) em volume
Amostra 1	0,420	100	0
Amostra 2	0,420	75	25
Amostra 3	0,420	50	50
Amostra 4	0,420	0	100

3.3. COLETA, DESMONTAGEM DAS IMPRESSORAS E SEPARAÇÃO DAS CARÇAÇAS

As impressoras jato de tinta, danificadas ou obsoletas, foram coletadas em lojas de assistência técnica em Porto Alegre. Essas impressoras eram de diversas marcas, tamanho, cor e ano de fabricação, as quais foram desmontadas manualmente para realizar a separação dos componentes. Para este estudo foram separados os materiais poliméricos identificados visualmente com o símbolo PS-HI, HIPS ou PSAI (poliestireno de alto impacto), conforme Figura 20.

Figura 20 - Símbolos do poliestireno de alto impacto nas carcaças das impressoras



Símbolos Poliestireno de alto impacto: (a) PS-HI, (b) HI-PS

Após a separação do PS-HI, dois quilos e seiscentos e setenta gramas deste material, foram triturados em um moinho de facas (localizado no instituto de química da UFRGS) com dimensões aproximadas das partículas resultantes entre 2 e 10 milímetros, lavado com água

deionizada, e seco em estufa a 80°C durante 4 horas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM). Ao final deste processo, foram obtidos dois quilos quinhentos e setenta e seis gramas de material, ocorrendo uma perda, durante este processo, de 3,5% do material.

3.4. PROCESSO DE EXTRUSÃO E INJEÇÃO

Os materiais triturados, oriundos das carcaças das impressoras, foram misturados em uma extrusora (marca: Seibt) modelo ES35, localizada na oficina de modelos e protótipos da Faculdade de Arquitetura (FA/UFRGS).

O processo de extrusão teve o objetivo de homogeneizar a mistura, gerando assim o filamento do material que foi picotado para transformação em *pellets* de PS-HI reciclado utilizados no processo de injeção. Os parâmetros utilizados no processo de extrusão são descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para a extrusão

Material	L/D	Velocidade da rosca (Rpm)	Temperatura °C				
			Estágios				
			1	2	3	4	5
PS-HI triturado	30	90,17	180	190	210	220	220

No painel da Extrusora, seleciona-se a frequência de tensão que alimenta o motor elétrico, em HZ. De acordo com a fabricante da extrusora, o motor elétrico quando alimentado com tensão de 60 hz produz uma velocidade angular de 1750 RPM, e para se ter a velocidade de rotação da rosca extrusora é necessário considerar a caixa de redução com fator de 1:16,18. Desta forma, temos que a velocidade da rosca, neste caso, é de 108,2 RPM.

A frequência da tensão utilizada para extrusão neste trabalho foi de 50 HZ. E para obter a velocidade de rotação da rosca extrusora (ES35) foi necessário realizar cálculo segundo a equação (a).

$$Velocidade\ de\ Rotação\ da\ rosca = \frac{Frequencia\ da\ Tensão\ (HZ) \times 108,2\ (Rpm)}{60\ (HZ)}$$

(a)

A Figura 21 (a) mostra a extrusora utilizada no processo de extrusão e a Figura 21 (b) o equipamento utilizado para a injeção do PS-HI.

Figura 21 - Extrusora Seibt e Injetora AS Plásticos



Equipamentos utilizados no processo: (a) Extrusora, (b) Injetora.

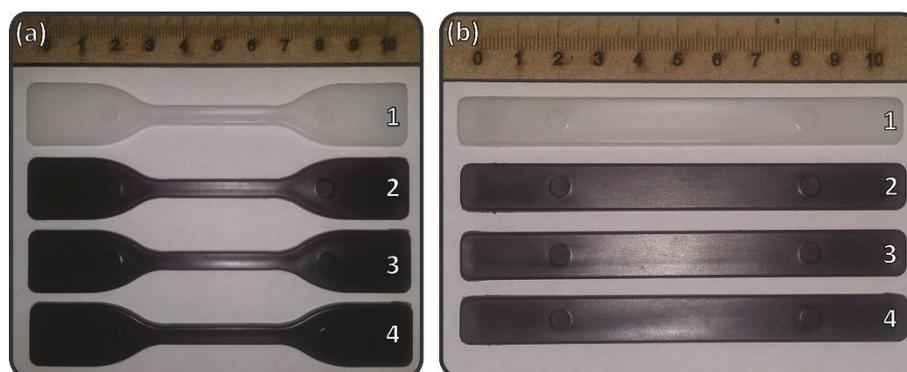
Os corpos de prova foram obtidos pelo processo de injeção, utilizando uma injetora da marca AX Plásticos, localizada na oficina de modelos e protótipos da Faculdade de Arquitetura (FA/UFRGS), Figura 21 (b). Para o processo de injeção foram utilizados materiais virgem e reciclado, conforme os parâmetros de injeção utilizados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros injeção das amostras

Parâmetros	Amostras			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
	PS-HI 100% virgem	PS-HI 25% reciclado	PS-HI 50% reciclado	PS-HI 100% reciclado
Injeção (Bar)	2	2	2	2
Recalque (Bar)	3	3	3	3
Resfriamento (s)	20	20	20	20
Ciclo total (s)	20,8	20,8	20,8	20,8
Temperatura °C	Zona 1	220	220	220
	Zona 2	230	230	230
	Zona 3	235	235	235
	Zona 4 (molde)	35	35	35

Foram injetados corpos de prova de tração, Figura 22 (a), e corpos de prova de impacto, Figura 22 (b) (ASTM D 256). Intentando classificar os corpos de prova, os mesmos foram numerados conforme a sequência de injeção para os quatro tipos de amostra (amostra 01, amostra 02, amostra 03 e amostra 04).

Figura 22 - Corpos de prova injetados



Amostras: (a) corpo de prova de tração das amostras 01, 02, 03 e 04, (b) corpo de prova de impacto das amostras 01, 02, 03 e 04.

3.5. ENSAIO DE RADIAÇÃO UVA, ENVELHECIMENTO ACELERADO

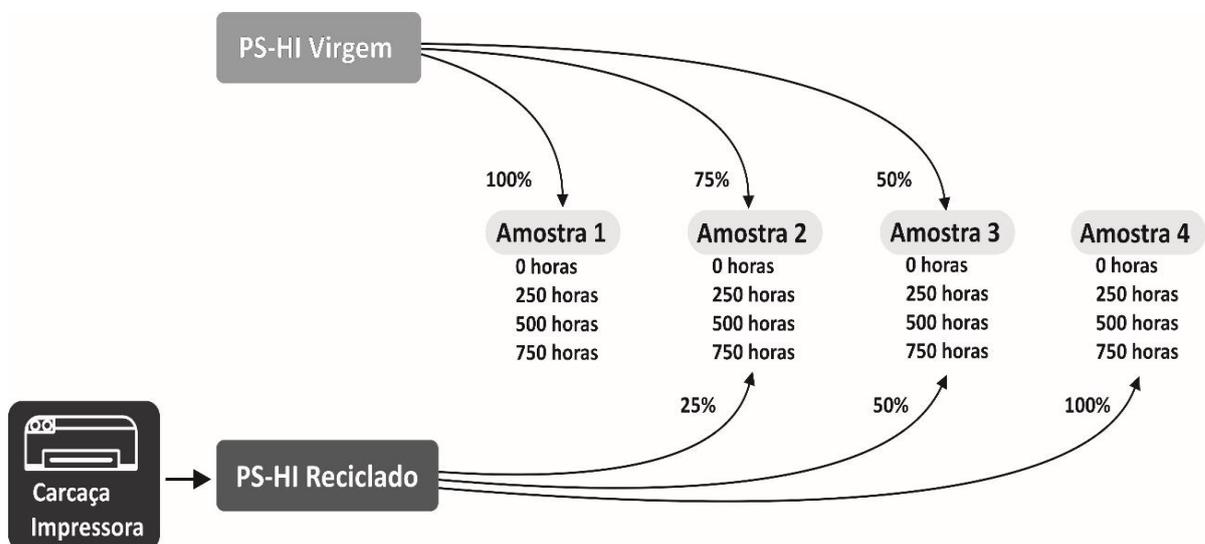
Visando caracterizar as amostras quanto ao processo de envelhecimento acelerado, devido à exposição à radiação UVA, foi utilizada a câmara climática, Figura 23, da marca Marconi, modelo MA 835/UR, localizada no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O ensaio foi realizado de acordo com a ASTM 154G.

Figura 23 - Câmara Climática com controle de umidade relativa e temperatura



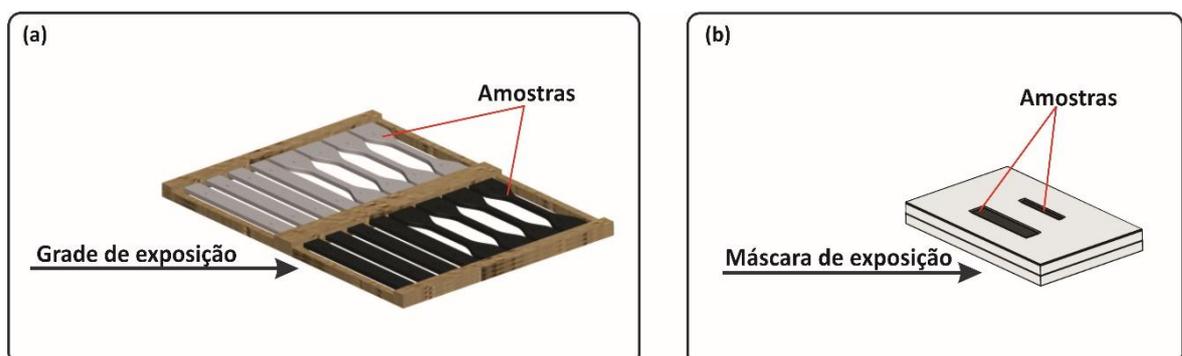
Este equipamento simula as intempéries, predizendo a durabilidade relativa dos materiais. Os efeitos da luz do sol são simulados por quatro fontes de radiação UVA, lâmpadas Sylvania modelo Luz Negra Caça Mosca 15W, com faixa de emissão de 315 a 400 nm. As amostras foram ensaiadas durante 03 ciclos de exposição de 250 horas cada, com temperatura de 30°C, com umidade controlada de 50% e 75% de radiação UVA, totalizando 750 horas de exposição que equivalem a, aproximadamente, 10 meses em meio natural. A composição e os ciclos de exposição das amostras são esquematizados na Figura 24.

Figura 24 – Composição das amostras e os ciclos de radiação UVA



Para a exposição total das amostras à radiação UVA, essas foram dispostas em grades, para que não tivessem interferência mecânica (trepidação) ocasionada pela câmara climática, e para a exposição localizada foram dispostas em máscaras, conforme Figura 25.

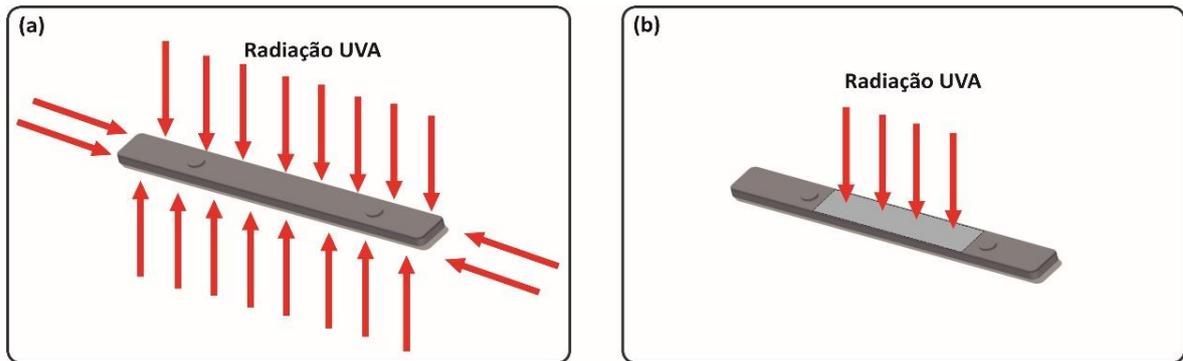
Figura 25 - Formas de exposição das amostras à radiação UVA



Formas de exposição: (a) grades de exposição, (b) Máscara de exposição localizada.

A maneira com que as amostras são expostas pode interferir de diferentes formas em suas propriedades, pois a radiação UVA atinge a superfície das amostras expostas em grade em sua totalidade diferentemente das dispostas em máscaras com a exposição localizada, como mostra Figura 26.

Figura 26 - Radiação UVA nas amostras

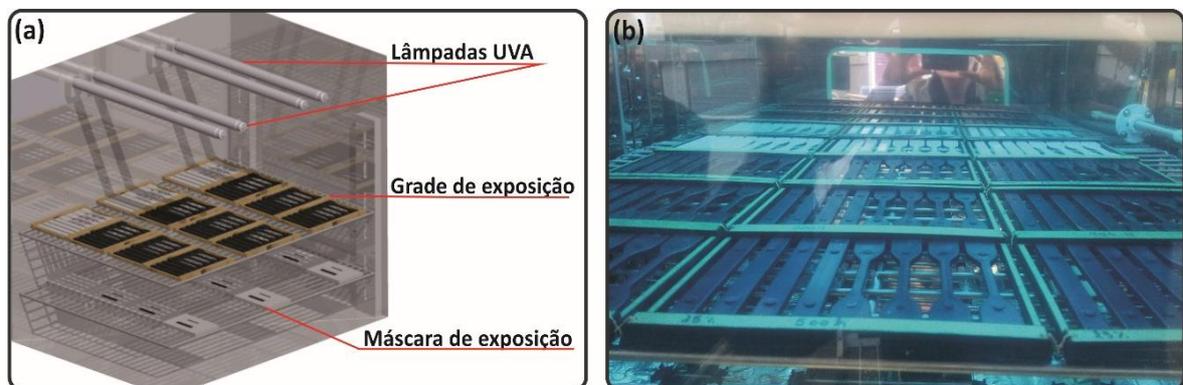


(a) grades de exposição; (b) Máscara de exposição localizada.

Como mostra a Figura 26 (a), os raios UVA atingem toda a superfície da amostra, já na exposição localizada, Figura 26 (b), a radiação é concentrada em um ponto determinado enquanto o restante da amostra fica protegida dos raios UVA.

Os corpos de prova das amostras moldadas por injeção, dispostos nas grades e em máscaras de exposição, foram submetidos à degradação foto-oxidativa, colocados na câmara climática, conforme a Figura 27.

Figura 27 - Disposição das grades e máscaras de exposição na câmara climática

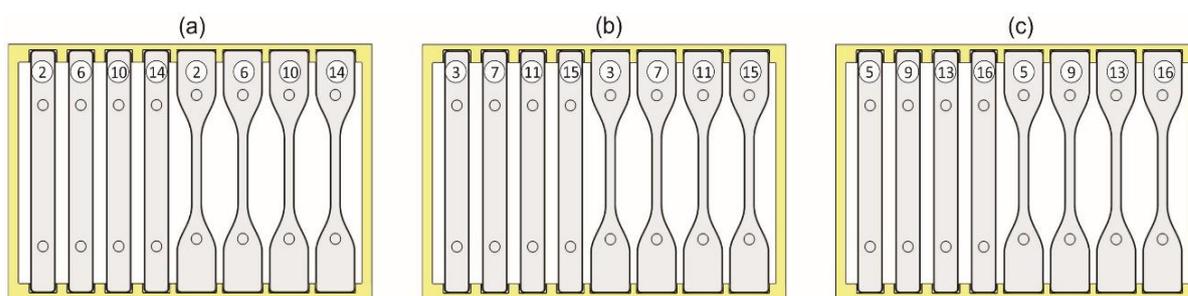


(a) Interior da câmara climática com a disposição das amostras para o ensaio; (b) foto do interior da câmara climática.

3.5.1. Grades de exposição

As amostras foram dispostas nas grades de exposição, conforme a numeração de injeção de acordo com a ordem definida na Figura 28, seguindo a mesma sequência para a amostra 01, amostra 02, amostra 03 e amostra 04.

Figura 28 – Disposição das amostras nas grades de exposição



- (a) Disposição das peças para o primeiro ciclo de exposição UVA, 250 horas; (b) disposição das peças para o segundo ciclo de exposição UVA, 500 horas e (c) disposição das peças para terceiro ciclo de exposição UVA, 750 horas.

A sequência de disposição das amostras nas grades, como mostra a Figura 28, foi determinada para que houvesse a padronização nos ensaios de caracterização.

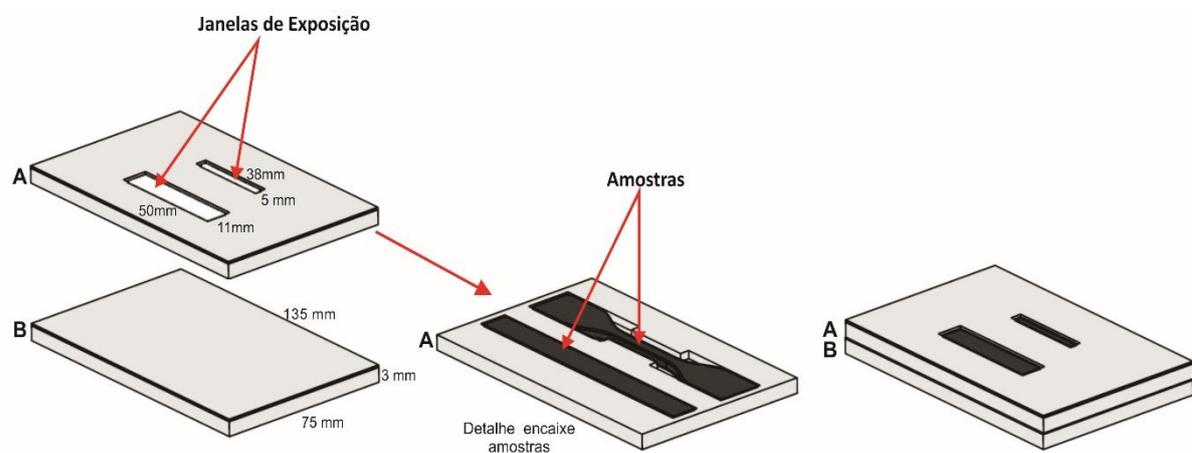
As peças para a composição da grade de exposição foram executadas em MDF (Medium Density Fiberboard, material fabricado por meio da mistura de fibra de madeira e resina sintética) com espessura de 03 mm cortadas na máquina laser, Mira - 60 watts, localizada no Laboratório de Design e Seleção de Materiais. A junção das peças 01 e 02 foi feita por meio de cola branca e as peças 03 e 04 foram fixadas com arame fino após a disposição das amostras na grade, ilustrados conforme desenho técnico das peças da grade de exposição no apêndice A.

3.5.2. Máscara de exposição

Com o objetivo de concentrar e localizar a radiação UVA em somente um dos lados do corpo de prova, foi desenvolvida uma máscara fabricada em MDF com espessura de 03

milímetros. Essa máscara foi cortada na máquina de corte – 60 watts - a laser, Mira, pertencente à Faculdade de Arquitetura (FA/UFRGS). A máscara é composta por duas peças de MDF recobertas com papel alumínio como mostra a Figura 29, a peça A contém uma janela com dimensões de 05 mm de largura por 38 mm de comprimento para posicionamento do corpo de prova de tração, e uma segunda janela com dimensões de 11 mm de largura por 50 mm de comprimento para posicionamento da amostra oriunda do corpo de ensaio de impacto.

Figura 29 - Máscara para ensaio de radiação UVA



Detalhamento da manufatura das máscaras de exposição de UVA, concentrada, por meio de máscaras para a exposição.

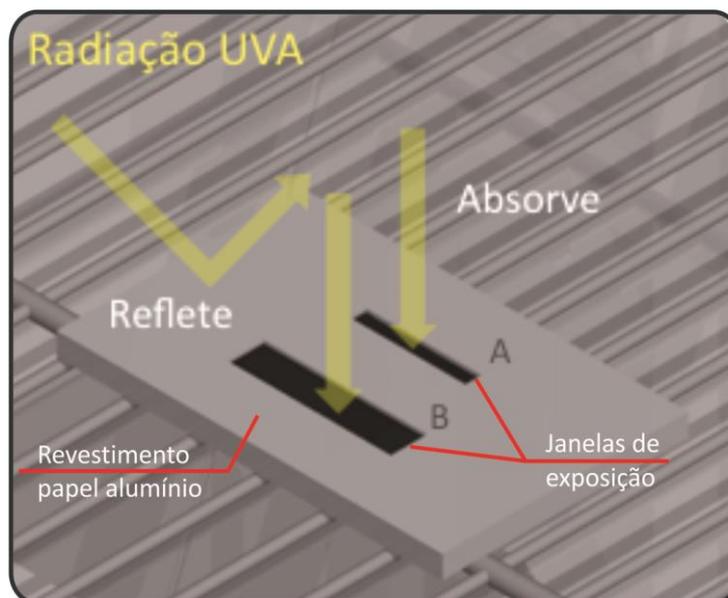
O recobrimento da máscara em MDF foi realizado em papel alumínio, conforme norma ASTM 154G. A tabela 06 mostra a referência das amostras utilizadas no ensaio, oriundas das amostras 01, 02, 03 e 04.

Tabela 6 – Amostras utilizadas no ensaio de envelhecimento acelerado com máscara

Amostra	Exposição (horas)
4	250
8	500
12	750

A máscara de exposição foi utilizada com o objetivo de concentrar e localizar a radiação UVA em determinado ponto das amostras. As máscaras são recobertas em papel alumínio para refletir a radiação, e duas aberturas (janelas) para a exposição das amostras conforme Figura 30.

Figura 30 - Simulação da radiação UVA em amostras dispostas em Máscara de exposição



Máscaras de exposição de UVA, recobertas com papel alumínio, (a) corpo de prova tração, (b) corpo de prova impacto.

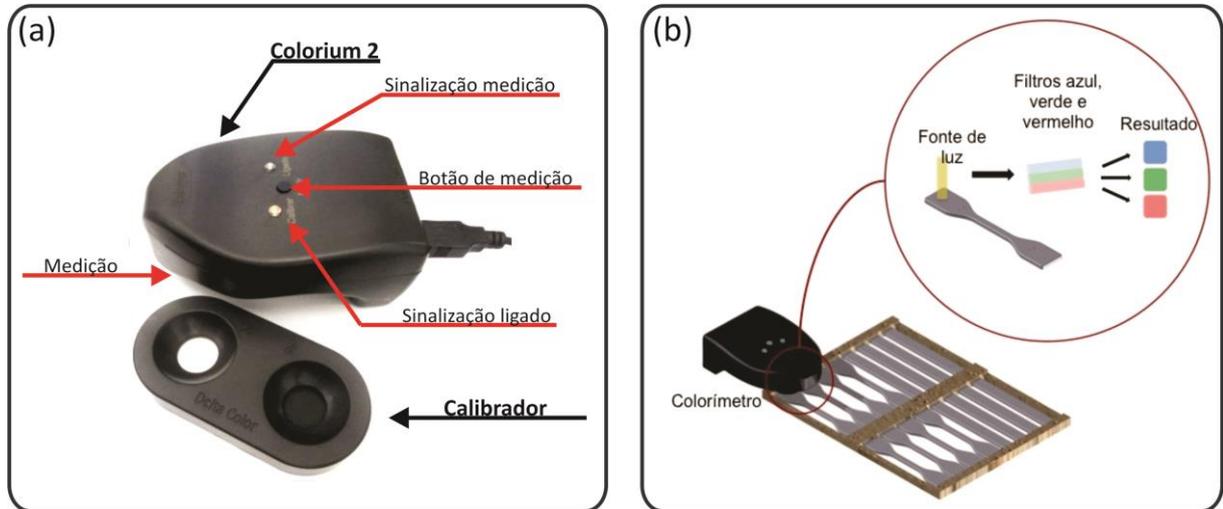
A caracterização das amostras e avaliação da cor e aparência dos corpos de prova foram realizadas de acordo com a norma ASTM 154G, que determina que as comparações devem ser feitas com base nos corpos de prova não expostos. O primeiro ciclo de avaliação após 250 horas de exposição, em sequência 500 horas (segundo ciclo) e 750 horas (terceiro ciclo). Cabe salientar que as amostras, ao serem removidas da câmara climática, foram acondicionadas em local escuro para posterior caracterização.

3.6. COLORIMETRIA

O ensaio de colorimetria foi realizado por meio do Colorímetro – Delta Color modelo Colorium 2 portátil, utilizando o software Lab7 para interpretação das leituras, do

Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Figura 31.

Figura 31 - Colorímetro, Colorium 2 da Delta Color



(a) Colorímetro, (b) medição amostras.

O amarelamento, o qual indica a degradação visual de um polímero, foi verificado pelo método CIELAB (método criado pela licenciadora de tecnologia Innova). Dessa forma, as medições foram realizadas nos corpos de prova de tração e impacto, nas amostras envelhecidas e não envelhecidas, conforme Figura 31. As leituras de cor foram efetuadas em cada ciclo de 250 horas para avaliar a evolução do amarelamento. Os corpos de prova que não foram submetidos ao envelhecimento acelerado foram considerados como padrão de medição para as amostras.

3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no equipamento Hitachi, modelo TM 3000, conforme a Figura 32, que gera imagens eletrônicas do tipo BSE (*Backscattered Electron*) com voltagem de aceleração de até 15 Kv, localizado no LdSM/UFRGS. A análise no equipamento possibilita visualizar possíveis alterações nas superfícies das amostras que foram atingidas pela radiação UVA. As amostras foram

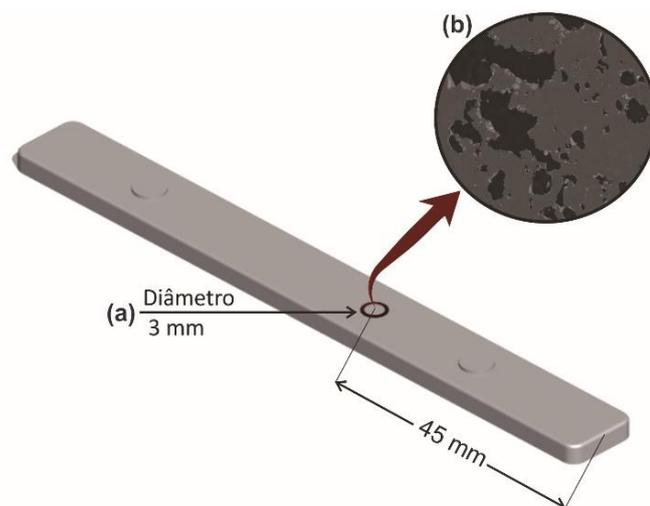
metalizadas com uma fina camada nanométrica de ouro, que permite uma melhor interação com a amostra possibilitando uma melhor visualização.

Figura 32 - Microscópio Eletrônico de Varredura



Para este ensaio, foram utilizados os corpos de prova de impacto, que foram expostos à radiação UVA em grades e em máscaras. Visando manter um padrão dimensional de visualização, foram realizadas marcações nas amostras analisadas para facilitar a visualização no MEV, conforme mostra a Figura 33.

Figura 33 - Marcação orientadora



Marcação orientadora para o MEV, (a) marcação com diâmetro de 3 mm distante 45 mm da ponta da amostra, (b) imagem MEV do centro da marcação.

A respectiva marcação proporciona uma menor variação no ponto de análise e, assim, tende a reduzir as incertezas de localização do ponto de ensaio.

3.8. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

As análises de DMTA foram realizadas no equipamento PerkinElmer DMTA 8000 (Figura 34). Esse equipamento encontra-se na oficina de modelos e protótipos da Faculdade de Arquitetura (FA/UFRGS).

Para esta análise, foi selecionado o modo de flexão *single cantilever* (flexão em um ponto). As curvas foram obtidas por aquecimento das amostras no intervalo de temperatura entre 25°C e 155 °C, numa frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3 °C min.

Figura 34 - Equipamento para análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA)



(a) Equipamento PerkinElmer DMTA 8000, (b) disposição da amostra para o ensaio de flexão em um ponto.

As amostras foram construídas a partir dos corpos de prova injetados, possuindo dimensão de 25 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3,3 mm de espessura.

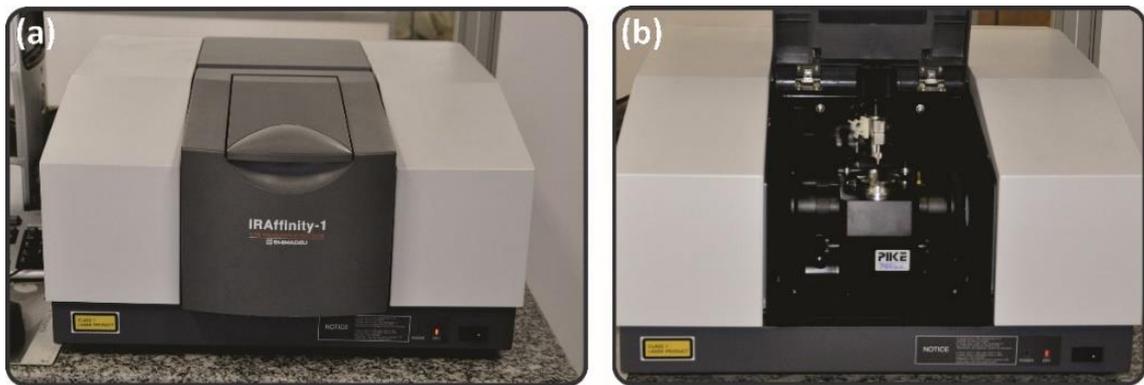
Foram realizados 16 ensaiados para as amostras expostas nas grades e 12 ensaios para as amostras expostas nas máscaras, totalizando 28 ensaios. Para cada amostra foi ensaiado um corpo de prova com 0, 250, 500 e 750 horas de exposição a radiação UVA, e

ensaios para as amostras expostas por meio das máscaras de exposição, para cada amostra foi ensaiado um corpo de prova com 250, 500 e 750 horas de exposição a radiação UVA.

3.9. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para este ensaio foi utilizado equipamento Shimadzu modelo IRAffinity-1, localizado na Faculdade de Engenharia (LACER/UFRGS), Figura 35, com resolução de 4 cm^{-1} realizado com 16 varreduras, por amostra, na região de absorção de $4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$, por meio ATR.

Figura 35 - Equipamento FTIR



(a) Equipamento Shimadzu - IRAffinity-1, (b) Equipamento Shimadzu - IRAffinity-1 em uso.

As amostras utilizadas para o ensaio foram construídas a partir dos corpos de prova injetados (placas possuindo dimensões de 25 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3,3 mm de espessura), expostos e não expostos ao envelhecimento acelerado, as análises foram realizadas na face superior das amostras.

4. RESULTADOS

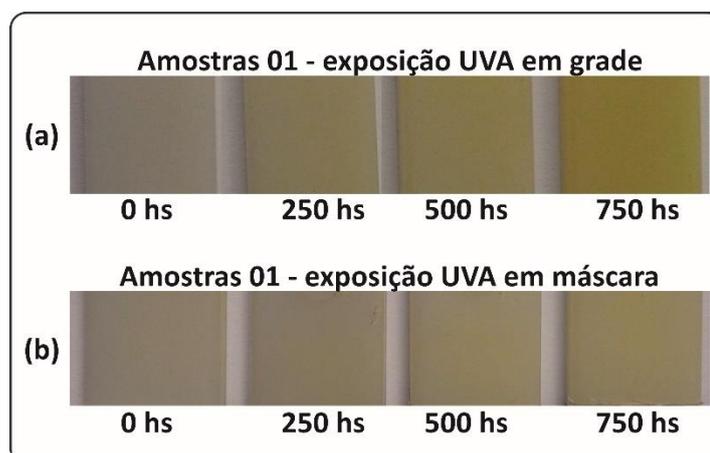
Neste capítulo são apresentados as análises e os resultados de cada etapa da caracterização das amostras executadas no estudo.

4.1. COLORIMETRIA

A evolução do amarelamento das amostras foi verificada por meio do colorímetro, da Delta Color, e os resultados avaliados pelo método CIELAB. Para avaliar o grau de amarelecimento de uma amostra, a medida mais importante a ser verificada nesse método é a variação dos espectros de cor adquiridos em "b". As variações das amostras em relação ao padrão são denominadas de Δb . Quando o resultado em Δb for negativo a amostra está mais azulada, e se positivo mais amarelada que o padrão.

Em análise visual, as alterações de cor foram percebidas somente nas amostras 01 (material virgem) expostas em grade e máscara. As amostras expostas em grade tiveram todas as suas faces expostas à radiação UVA, o amarelecimento ocorreu na totalidade externa dessas, enquanto nas expostas em máscara em uma parte de uma das faces. Nesse sentido, como mostra a Figura 36, o amarelamento é percebido com maior intensidade nas amostras expostas em grade, pois como as amostras são translúcidas, o que é visualizado é o somatório do amarelamento das faces.

Figura 36 – Análise visual do amarelamento da amostra 01



O amarelamento das amostras foi verificado por meio do colorímetro, antes e depois da exposição das amostras à radiação UVA. Para cada amostra e período de exposição, foram realizadas medições em 4 amostras, com posterior cálculo de média e desvio padrão das leituras.

As medições de cor foram realizadas nas superfícies das amostras, expostas em grade, e em máscara (exposição localizada). Nas amostras com exposição localizada, a verificação de cor foi realizada em dois locais, no local da exposição e no local recoberto pela máscara.

A Tabela 7 indica os resultados das medições em "b" obtidas por meio do colorímetro, tendo como padrão 0 as amostras que não foram expostas ao envelhecimento acelerado, e a variação de cor em "b", o Δb para as amostras foto-oxidadas.

Tabela 7 – Medições colorímetro

Leitura colorímetro – valores de medição, referência em b							
Descrição	UVA (horas)	Exposição Grades		Exposição máscara			
		Δb Superfície frontal (média)	Desvio padrão das leituras	Δb Superfície frontal (média)	Desvio padrão das leituras	Δb Superfície recoberta (média)	Desvio padrão das leituras
Amostra 1	0	0	-	0	-	0	-
	250	3,68	0,017	2,91	0,02	0,02	0,007
	500	5,28	0,44	3,08	0,02	0,03	0,045
	750	11,95	0,11	4,62	0,02	0,04	0,014
Amostra 2	0	0	-	0	-	0	-
	250	1,06	0,026	0,69	0,01	0,08	0,075
	500	0,81	0,105	1,17	0,036	0,07	0,01
	750	0,74	0,08	0,81	0,09	0,06	0,033
Amostra 3	0	0	-	0	-	0	-
	250	1,29	0,04	0,97	0,042	0,04	0,035
	500	1,05	0,075	1,34	0,052	0,03	0,18
	750	1,06	0,065	1,19	0,17	0,07	0,16
Amostra 4	0	0	-	0	-	0	-
	250	0,13	0,073	0,07	0,03	0,05	0,011
	500	0,05	0,056	0,77	0,053	0,04	0,01
	750	0,06	0,072	0,17	0,06	0,03	0,015

As amostras 01, material virgem, apresentaram elevação do grau amarelamento em relação às horas de exposição. A elevação do amarelamento ocorreu gradualmente a cada intervalo de 250 horas de exposição, indicando degradação polimérica em decorrência da foto-oxidação, devido também, a inexistência de proteção UV e colorantes em sua composição.

As amostras 02 e 03 com composição de material reciclado apresentaram pequena mudanças em relação aos resultados da medição da cor em b no decorrer da exposição à radiação UVA, visto a presença de colorantes escuros (material reciclado) nas amostras, apresentaram pequeno grau de amarelamento, pois possuem material virgem em sua composição. Essas alterações foram percebidas somente por meio da aferição de cor pelo colorímetro, como mostra a Tabela 7, tanto para a exposição em grades quanto para a em máscara.

As amostras 04 não apresentaram alterações significativas em relação ao grau de amarelamento já que as amostras são compostas de material 100% reciclado. Contudo a cor escura das amostras recicladas pode mascarar a alteração de cor, pois a foto-degradação da superfície dessas foi percebida nos demais ensaios realizados com o passar da exposição.

As análises de cor realizadas nas amostras expostas em máscara, por meio de aferição de cor com o colorímetro no local encoberto pela máscara, como mostra a Tabela 7, não apresentaram alteração de cor, em nenhuma das amostras, indicando o funcionamento do sistema. Visto que na superfície onde a exposição ao UVA foi localizada, através das janelas, ocorreu o amarelamento das amostras.

Por meio das 750 horas de exposição à radiação UVA simulada em laboratório, foi possível verificar que o material virgem sem proteção UV e colorantes apresentou significativa alteração de cor, percebidas visualmente e confirmadas por meio de análise com o colorímetro, mostrando o que possivelmente aconteceria com este material se fosse exposto a radiação UVA em um ambiente interno em meio natural no período de aproximadamente 10 meses e meio.

4.2. MEV – ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS

A foto-oxidação da superfície das amostras foi analisada por meio da técnica do MEV para avaliar as alterações ocorridas na morfologia da superfície das amostras após 750 horas

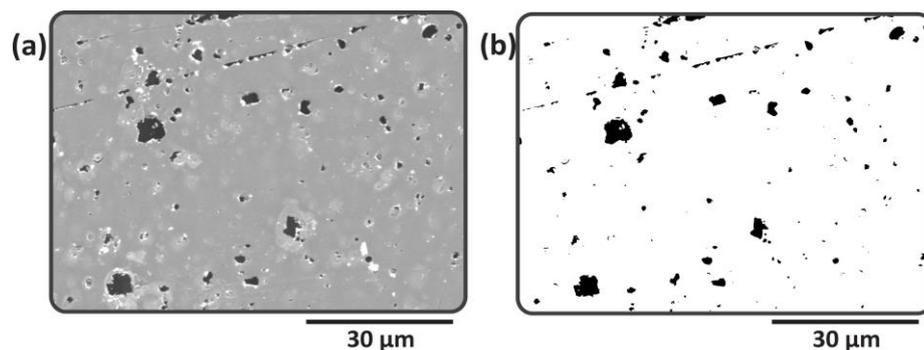
de exposição à radiação UVA, simulando a exposição de mais ou menos 10 meses e meio de exposição natural. Com a caracterização da exposição total (em grades) e exposição localizada, em máscaras com janelas de exposição.

As efígies adquiridas no MEV apresentam imagens da superfície dos corpos de prova de PS-HI, não expostos, expostos em grades e em máscaras à radiação UVA, nos tempos de exposição de 0, 250, 500 e 750 horas, de acordo com o Apêndice B.

Como já mencionado, a fase do PS-HI mais suscetível à foto-oxidação é a elastomérica. A modificação na superfície das amostras verificadas por meio das imagens adquiridas no MEV, mostraram a ocorrência de pontos escuros, possível degradação do polibutadieno.

Com o decorrer da exposição das amostras à radiação UVA, ocorreram alterações em suas superfícies. Para melhor compreensão dessas alterações, foram adquiridas imagens de microscopia eletrônica de varredura antes após a exposição à UVA, as quais foram manipuladas nos *softwares* Image J e Corel Draw, transformando as imagens em cinza obtidas no MEV em imagens digitais binárias conforme a Figura 37, de forma que as relações entre as regiões claras e escuras puderam ser determinadas e quantificadas (CANEVAROLO, 2007).

Figura 37 - Transformação de imagem do MEV em Imagem digital binária.



(a) imagem MEV, (b) imagem digital binária.

Com o objetivo de quantificar as alterações ocorridas nas superfícies das amostras expostas ao período simulado em laboratório equivalente a mais ou menos 10 meses e meio de exposição a UVA em ambiente interno, por meio da análise das imagens digitais binárias (Figura 37 b) no *softwar* Image J, foram evidenciados e quantificados os pontos escuros

(possíveis cavidades) nas superfícies das amostras, com relação ao tempo e forma de exposição de acordo com a Tabela 8, relacionando a possível degradação superficial ocorrida em cada período de exposição.

Tabela 8 – Degradação na superfície das amostras

Análise superfície imagens digitais binárias				
Descrição	UVA (horas)	Degradação inicial (%) - (a)	Degradação por meio da exposição (%) (b)	
			Grade	Máscara
Amostra 1	250	0,028	0,376	5,181
	500		0,745	2,597
	750		3,040	8,079
Amostra 2	250	0,209	0,979	3,274
	500		1,700	2,073
	750		1,186	8,079
Amostra 3	250	0,049	2,240	7,111
	500		0,411	13,625
	750		2,536	26,276
Amostra 4	250	0,3090	2,0420	4,4200
	500		4,3310	0,8640
	750		6,8590	8,3930

(a) degradação decorrente do processo de injeção, sem exposição à radiação UVA, (b) degradação decorrente da exposição à radiação UVA.

Por meio da tabulação dos resultados quantificados por meio das imagens digitais binárias do MEV, Tabela 8, comparando as amostras a partir das imagens de degradação inicial, pôde-se observar que na maioria das amostras, o percentual de degradação é elevado com o aumento das horas de exposição.

Constatou-se que as amostras expostas a radiação localizada (em máscaras de exposição) apresentaram maior alteração em suas superfícies que as que tiveram expostas todas as faces (em grade).

Para efeito de comparação, as imagens das superfícies das amostras 01, 02, 03 e 04 mostram suas superfícies, não expostas e expostas à radiação UVA, onde se verificou

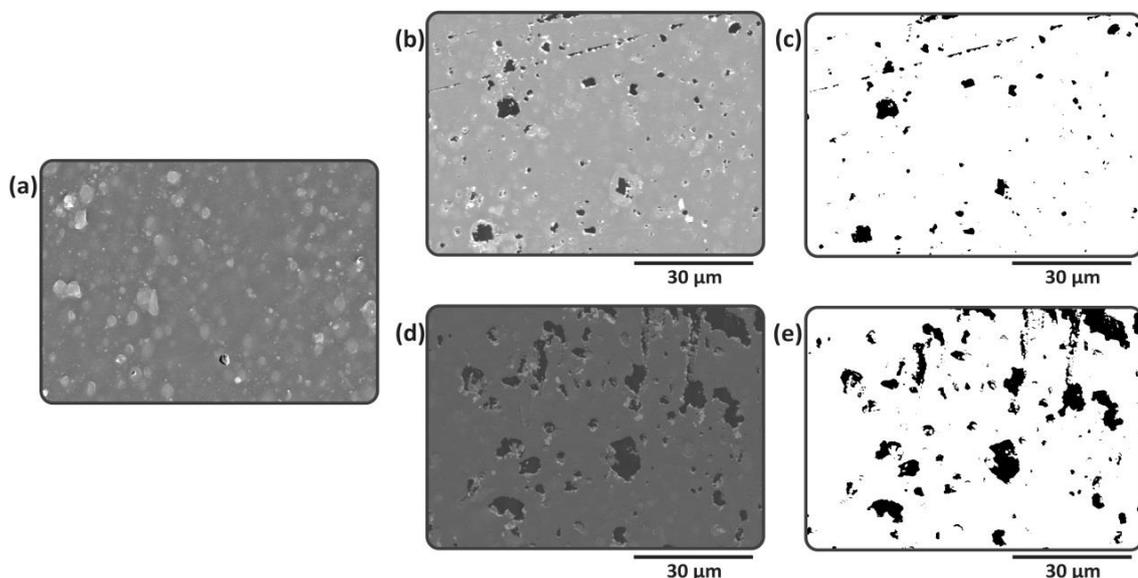
evolução de degradação em todas as 4 amostras, de acordo com a Tabela 8 e imagens do Apêndice B.

A diferença do efeito da radiação nas amostras em relação às misturas e a forma de exposição pode ser percebida pela aparência das superfícies. Alterações foram constatadas por meio da verificação da incidência de poros que se apresentaram maiores e em maior número no decorrer da exposição das amostras.

Para visualizar as diferenças nas alterações ocorridas na superfície das amostras, a Figura 38 ilustra as imagens adquiridas no MEV, e suas imagens digitais binárias das superfícies da amostra 01, sem exposição, expostas em grade e em máscara, para o tempo de exposição de 750 horas à radiação UVA. Como esperado, a camada superficial foi se modificando ao longo do tempo de exposição à radiação UVA.

Em análise das imagens da Figura 38, percebeu-se que após 750 horas de exposição as amostras 01 expostas em máscara Figura 38 (d) e (e), apresentam percentual de degradação superior às mesmas amostras expostas em grade Figura 38 (b) e (c). As diferenças se deram nas quantidades, conforme Tabela 8, e no aumento das dimensões dos pontos degradados na superfície das amostras.

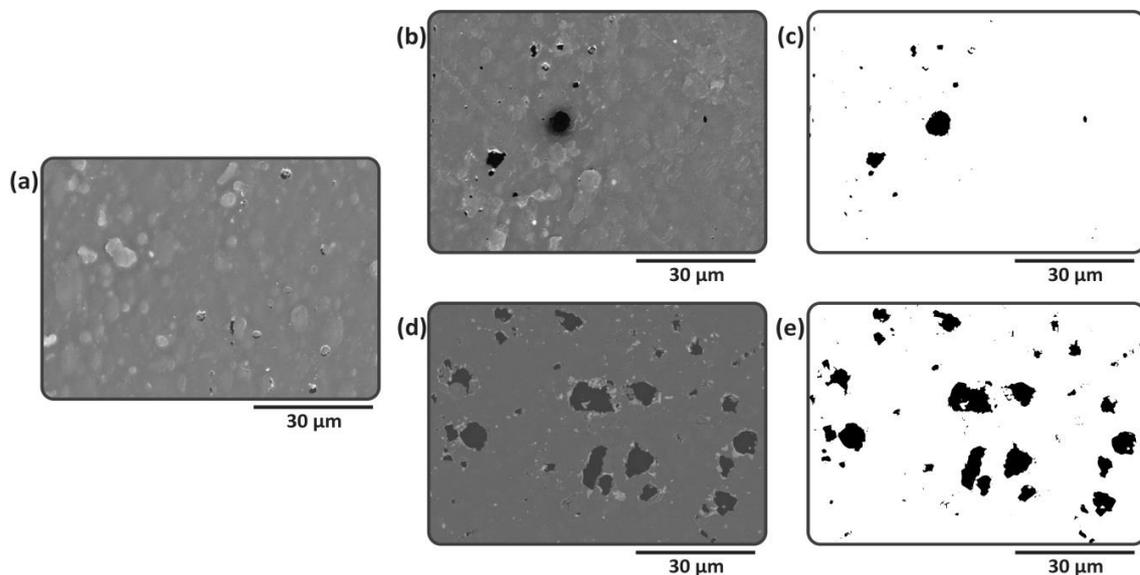
Figura 38 - Imagens MEV da amostra 01



Imagens de MEV. (a) Amostra 01 sem exposição UVA, (b) amostra 01 exposta em grade por 750 horas à radiação UVA, (c) imagem digital binária da amostra 01 exposta em grade por 750 horas à radiação UVA, (d) amostra 01 exposta em máscara de exposição por 750 horas à radiação UVA, (e) imagem digital binária da amostra 01 exposta em máscara de exposição por 750 horas à radiação UVA.

A Figura 39 ilustra as imagens adquiridas no MEV das superfícies da amostra 02, e suas imagens binárias, expostas em grade e em máscara, para o tempo de exposição de 750 horas à radiação UVA. A imagem (a) da Figura 39 é uma micrografia da amostra 02 sem exposição UVA, onde se observou pequena quantidade de orifícios que podem ter sido ocasionados durante o processo de moldagem de injeção. Observou-se também a evolução da degradação após 750 horas de envelhecimento acelerado e maior quantidade de orifícios na imagem onde a amostra foi submetida ao envelhecimento acelerado com radiação UVA localizada.

Figura 39 - Imagens MEV da amostra 02

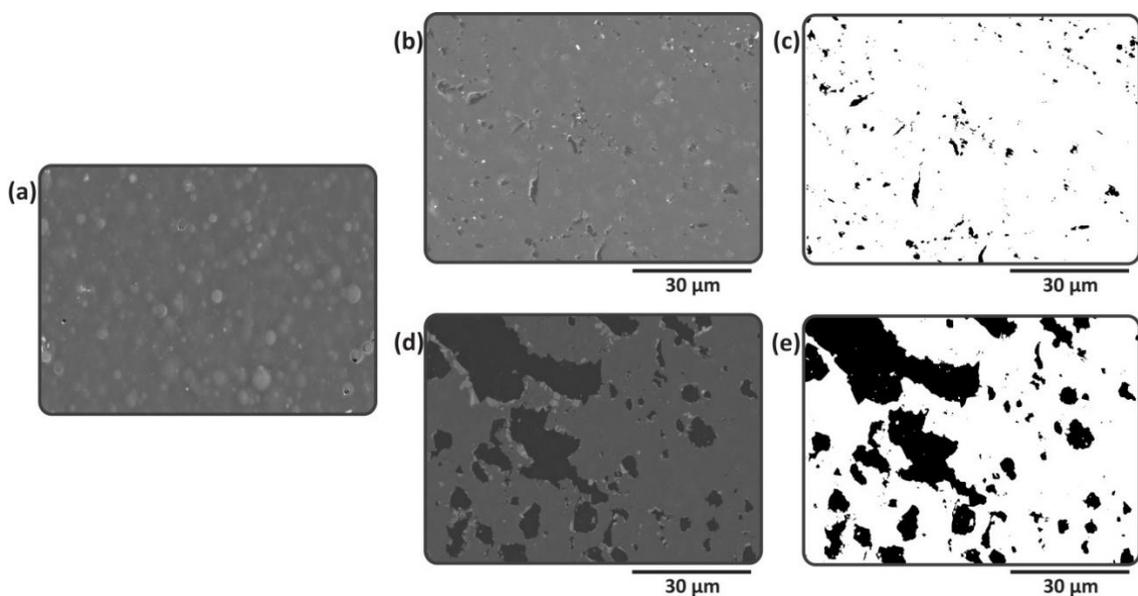


Imagens de MEV. (a) Amostra 02 sem exposição UVA, (b) amostra 02 exposta em grade por 750 horas à radiação UVA, (c) imagem digital binária da amostra 02 exposta em grade por 750 horas à radiação UVA, (d) amostra 02 exposta em máscara de exposição por 750 horas à radiação UVA, (e) imagem digital binária da amostra 02 exposta em máscara de exposição por 750 horas à radiação UVA.

As imagens das superfícies da amostra 03, são mostradas na Figura 40. A imagem 40 (a) mostra pequenos orifícios na superfície da amostra que não foi exposta à radiação UVA, possivelmente decorrentes da degradação térmica ocasionada pelo processo de injeção das amostras, o que pode ter contribuído para a degradação superior desta amostra às demais amostras após as 750 horas da exposição em máscara, conforme os dados quantitativos apresentados na Tabela 8.

A Figura 40 (b) e (c) em comparação com a Figura 40 (a), apresenta em sua em suas imagens pequenos pontos escuros com significativa quantidade de alteração após 750 horas de exposição a UVA em laboratório. Na exposição localizada pode ter ocorrido possíveis alterações também na fase rígida da amostra 03, pois os pontos escuros foram percebidos com dimensões maiores e em maior quantidade na superfície das amostras expostas em máscara, Figura 40 (d) e (e), as áreas escuras maiores possivelmente apontam o início à degradação da matriz.

Figura 40 - Imagens MEV da amostra 03



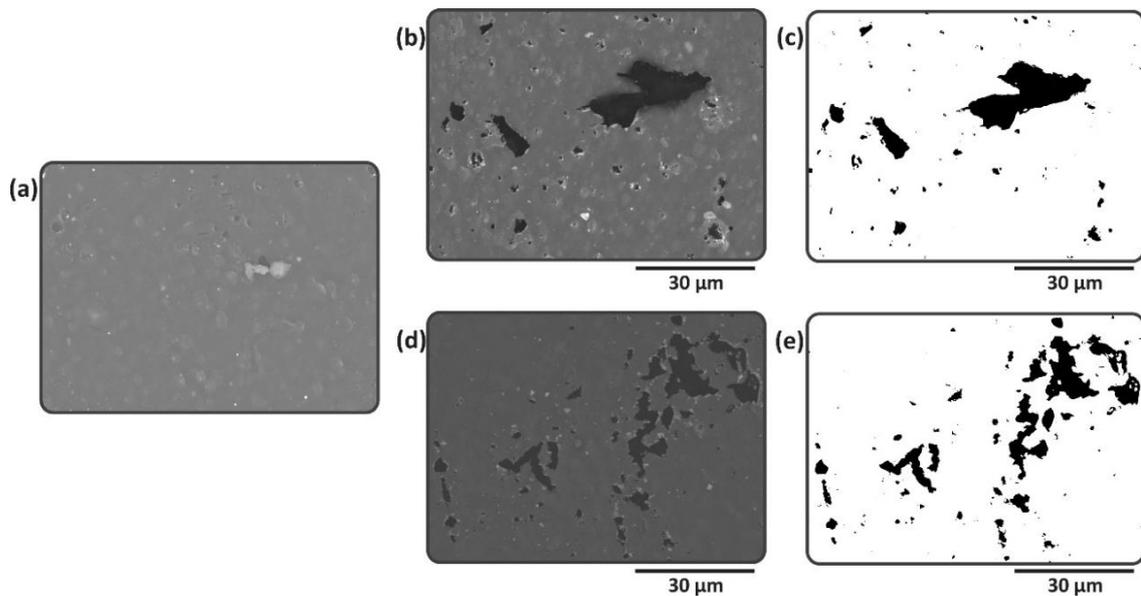
Imagens de MEV. (a) Amostra 03 sem exposição UVA, (b) amostra 03 exposta em grade por 750 horas à radiação UVA, (c) imagem digital binária da amostra 03 exposta em grade por 750 horas à radiação UVA, (d) amostra 03 exposta em máscara de exposição por 750 horas à radiação UVA, (e) imagem digital binária da amostra 03 exposta em máscara de exposição por 750 horas à radiação UVA.

Por meio da quantificação da degradação nas imagens digitais binárias, mostradas na Figura 40 e na Tabela 8, foi percebido que a amostra exposta em máscara teve 26,27% de sua superfície alterada, enquanto a que foi exposta em grade somente 2,53%, evidenciando maior grau de degradação na amostra exposta com exposição localizada.

A Figura 41 exhibe a superfície da amostra 04. A Figura 41 (a), mostra a imagem da amostra não exposta à radiação UVA, que apresenta em sua imagem, quantidade de orifícios superior às demais amostras não envelhecidas, definida como degradação inicial, ocasionada pelo processo de moldagem de injeção.

Nas imagens digitais binárias da Figura 41 (c) e (e), em comparação com os seus resultados na tabela, foi constatado menor nível de diferença de degradação em relação a forma de exposição total e localizada, com relação ao período de exposição proposto. Como as demais amostras o percentual de degradação foi superior nas amostras expostas em máscara, exposição localizada.

Figura 41 - Imagens MEV da amostra 04



Imagens de MEV. (a) Amostra 04 sem exposição UVA, (b) amostra 04 exposta em grade por 750 horas à radiação UVA, (c) imagem digital binária da amostra 04 exposta em grade por 750 horas à radiação UVA, (d) amostra 04 exposta em máscara de exposição por 750 horas à radiação UVA, (e) imagem digital binária da amostra 04 exposta em máscara de exposição por 750 horas à radiação UVA.

A superfície que apresentou maior grau de degradação foi a amostra 03, pois esta apresentou um aumento gradativo dos poros ocasionado pela degradação do polibutadieno e, como mostra a Figura 40 (d), ocorreu a degradação da fase do polibutadieno e possível início da degradação da matriz de PS.

A partir das análises de MEV, é possível apontar que, a simulação em laboratório da radiação UVA equivalente a aproximadamente 10 meses e meio em um ambiente interno, acarreta degradação superficial do material não perceptível a olho nu. Se essa exposição for localizada a degradação poderá ocorrer de forma pontual, e este ponto poderá se tornar um local frágil, comprometendo parte do material.

Por meio das imagens obtidas no MEV, foi possível verificar as alterações nas superfícies das amostras e caracterizá-las como degradação. Para se ter respostas a nível molecular com relação a exposição das amostras a radiação UVA e analisar se as propriedades mecânicas foram afetadas, foi necessário aprofundar as análises com o uso da técnica de análise térmica dinâmico-mecânica.

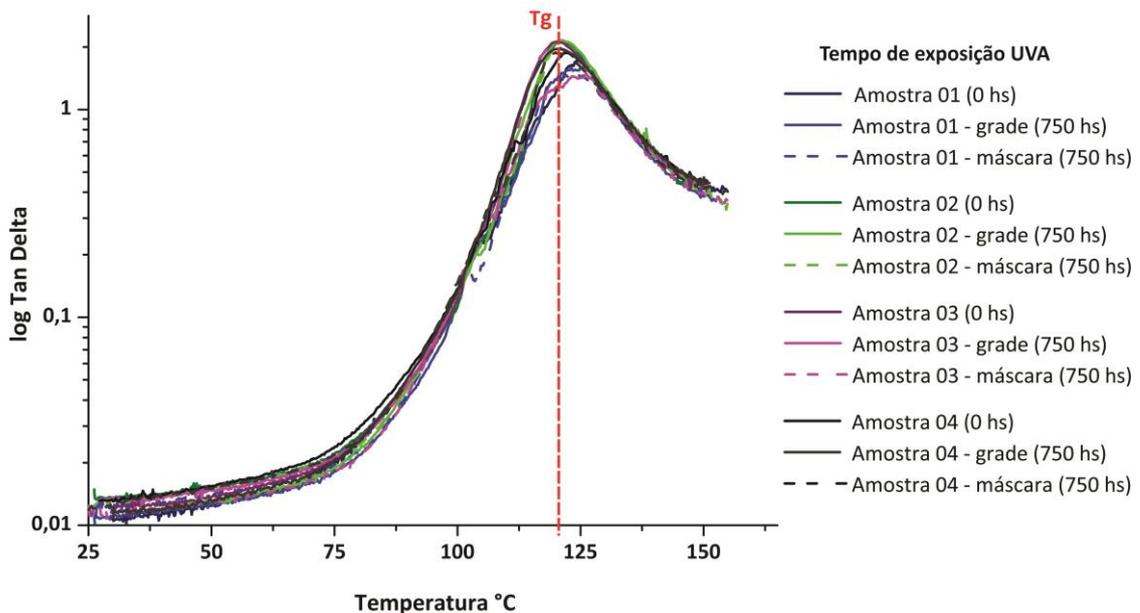
4.3. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

Para verificar a evolução da degradação por foto-oxidação das amostras expostas em grade e em máscara de exposição, a análise comparativa dos resultados de tan delta e módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras foi realizada tendo como referência a amostra 01 (100% virgem).

Os gráficos de Tan Delta e Módulo de Armazenamento, foram apresentados em escala logarítmica, para melhor interpretação dos mesmos. Os gráficos das amostras de forma singular em escala normal, são apresentados no Apêndice C.

A Figura 42 apresenta o gráfico com resultado das Tg's das amostras 01, 02, 03 e 04 expostas em grade e em máscaras para os tempos de exposição UVA 0 horas e 750 horas.

Figura 42 - Gráfico Tan Delta das amostras 01, 02, 03 e 04.

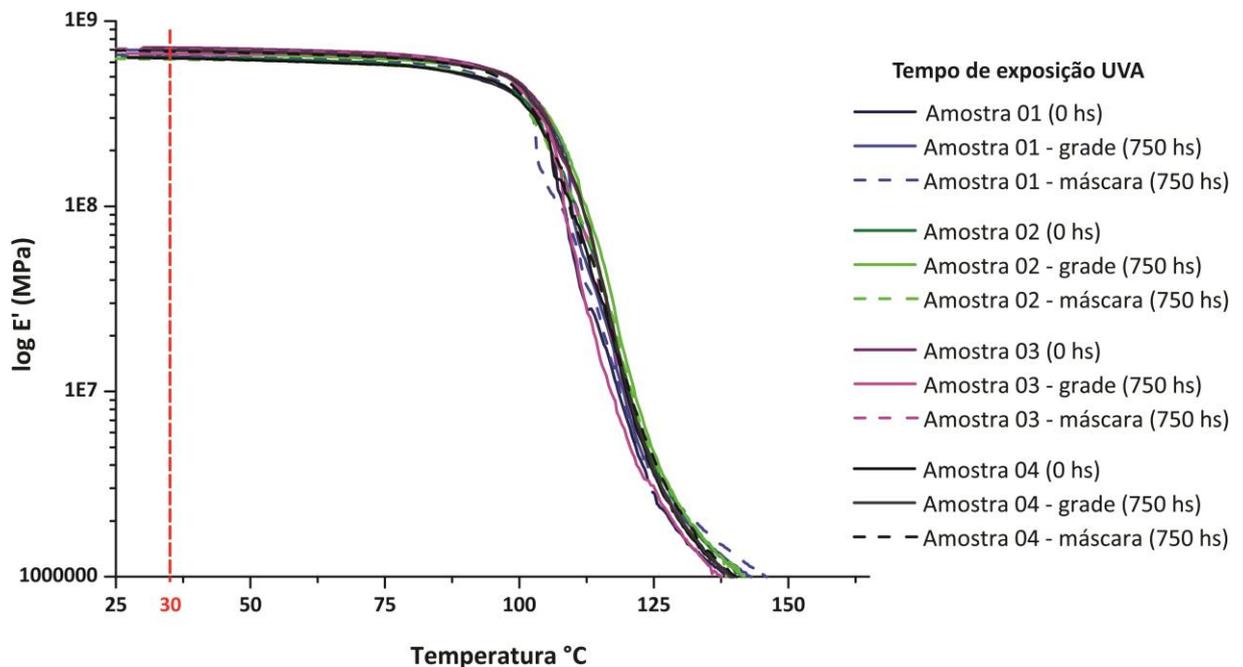


Amostras expostas em grade e máscara os tempos 0 e 750 horas de radiação UVA

Por meio da Figura 42 e da Tabela 9, verificou-se valor superior da Tg da amostra 01 sem exposição UVA em relação às demais amostras, devido ser seu primeiro processamento.

A Figura 43 mostra o gráfico do Módulo de Armazenamento (E') em relação à temperatura, e na Tabela 9 os resultados de E' a 30 °C, dos ensaios de DMTA, para as amostras expostas em grade e em máscaras para os tempos 0 e 750 horas de exposição UVA.

Figura 43 - Módulo de Armazenamento das amostras 01, 02, 03 e 04 expostas em máscara e grade para os tempos 0 e 750 horas de radiação UVA



Amostras expostas em grade e máscara os tempos 0 e 750 horas de radiação UVA

Através dos gráficos de Tg e Módulo de Armazenamento representados em escala logarítmica, foram percebidas pequenas alterações tanto na Tg e no módulo de armazenamento, que não são significativas, evidenciando que a foto-oxidação ocorreu somente na superfície das amostras.

Para uma melhor visualização dos resultados dos ensaios no DMTA, das amostras envelhecidas de forma acelerada, os resultados foram descritos conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Profundidade de penetração		Grade de Exposição				Máscara de exposição		
		Exposição UVA (horas)	Tan delta °C	Módulo Armazenamento (MPa) à 30°C	Módulo de Perda (MPa) à 30°C	Tan delta °C	Módulo Armazenamento (MPa) à 30°C	Módulo de Perda (MPa) à 30°C
Amostra 1	0	124	6,40E+08	7,24E+06	-	-	-	
	250	123	6,30E+08	7,77E+06	121	7,68E+08	7,86E+06	
	500	121	6,55E+08	7,34E+06	122	6,22E+08	8,12E+06	
	750	123	6,98E+08	7,69E+06	123	6,55E+08	7,86E+06	
Amostra 2	0	121	6,37E+08	8,65E+06	-	-	-	
	250	120	6,51E+08	8,05E+06	123	6,62E+08	8,36E+06	
	500	120	6,61E+08	8,12E+06	120	6,27E+08	8,29E+06	
	750	121	6,65E+08	8,24E+06	121	6,24E+08	7,94E+06	
Amostra 3	0	120	7,20E+08	8,60E+06	-	-	-	
	250	123	7,37E+08	9,60E+06	120	6,99E+08	10,1E+06	
	500	120	7,10E+08	8,67E+06	120	7,68E+08	8,78E+06	
	750	123	6,67E+08	8,82E+06	119	7,07E+08	8,26E+06	
Amostra 4	0	122	6,33E+08	8,26E+06	-	-	-	
	250	120	7,16E+08	8,92E+06	119	7,59E+08	10,1E+06	
	500	120	7,00E+08	8,30E+06	119	7,43E+08	9,76E+06	
	750	119	7,01E+08	7,94E+06	119	6,90E+08	8,73E+06	

Não se pode afirmar que ocorreram alterações significativas na Tg das amostras. Nas amostras 01, 02 e 03 houve uma tendência à diminuição nos primeiros períodos de foto-oxidação e depois um aumento na transição vítrea das amostras, a amostra 04 mostrou uma tendência a diminuição da Tg.

Nota-se que a foto-oxidação contribui para a redução da temperatura de transição vítrea da fase rígida da amostra 04 de forma gradual. Comparando as Tg's, conforme dados apresentados na Tabela 9, às amostras 02 e 03 compostas de material virgem e reciclado, ao final das 750 horas de exposição, não apresentaram comportamento linear para as temperaturas de transição vítrea. Os valores das Tg's para a amostra 02 não apresentaram alterações significativas decorrente da baixa foto-oxidação, já a amostra 03 teve uma

elevação de, mais ou menos, 3º C em sua temperatura de transição vítrea, como não houve aumento do seu módulo de armazenamento não se pode apontar o aumento da reticulação polimérica.

Em comparação com as amostras sem exposição foi observada a ocorrência de alterações nos resultados das amostras expostas em máscaras com o aumento do tempo de exposição, em relação às amostras expostas nas grades. As amostras compostas de material virgem e reciclado não seguem degradação linear, a foto-oxidação ocorreu em menor escala nas amostras 02 e 03.

As diferenças no comportamento degradativo das amostras expostas em máscara são ocasionadas pela concentração de energia em um ponto determinado da superfície da amostra, ao contrário das amostras expostas em grade onde a energia se propaga em toda a superfície da amostra.

Possivelmente, a degradação ocorreu apenas na superfície das amostras. Pois o material não apresentou níveis de degradação que possam influenciar as propriedades termodinâmicas. Isso, provavelmente em decorrência do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado (equivalentes a aproximadamente 10 meses de envelhecimento natural), e a espessura das amostras ensaiadas.

Alguns estudos têm mostrado que a degradação pelo processo oxidativo pode atingir apenas a superfície do material polimérico. Além disso, o efeito do aditivo de recombinação de bloco UV também atua na superfície do material. Assim, o aditivo de UV pode bloquear a absorção de radiação na superfície evitando o início da foto-oxidação e processo de degradação dentro do material.

4.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

As análises de FTIR foram realizadas para verificar a evolução da foto-oxidação nas amostras. Os espectros de absorvância da superfície das amostras PS-HI submetidas ao envelhecimento foto-oxidativo foram caracterizados e estudados dando ênfase às possíveis bandas suscetíveis a foto-oxidação.

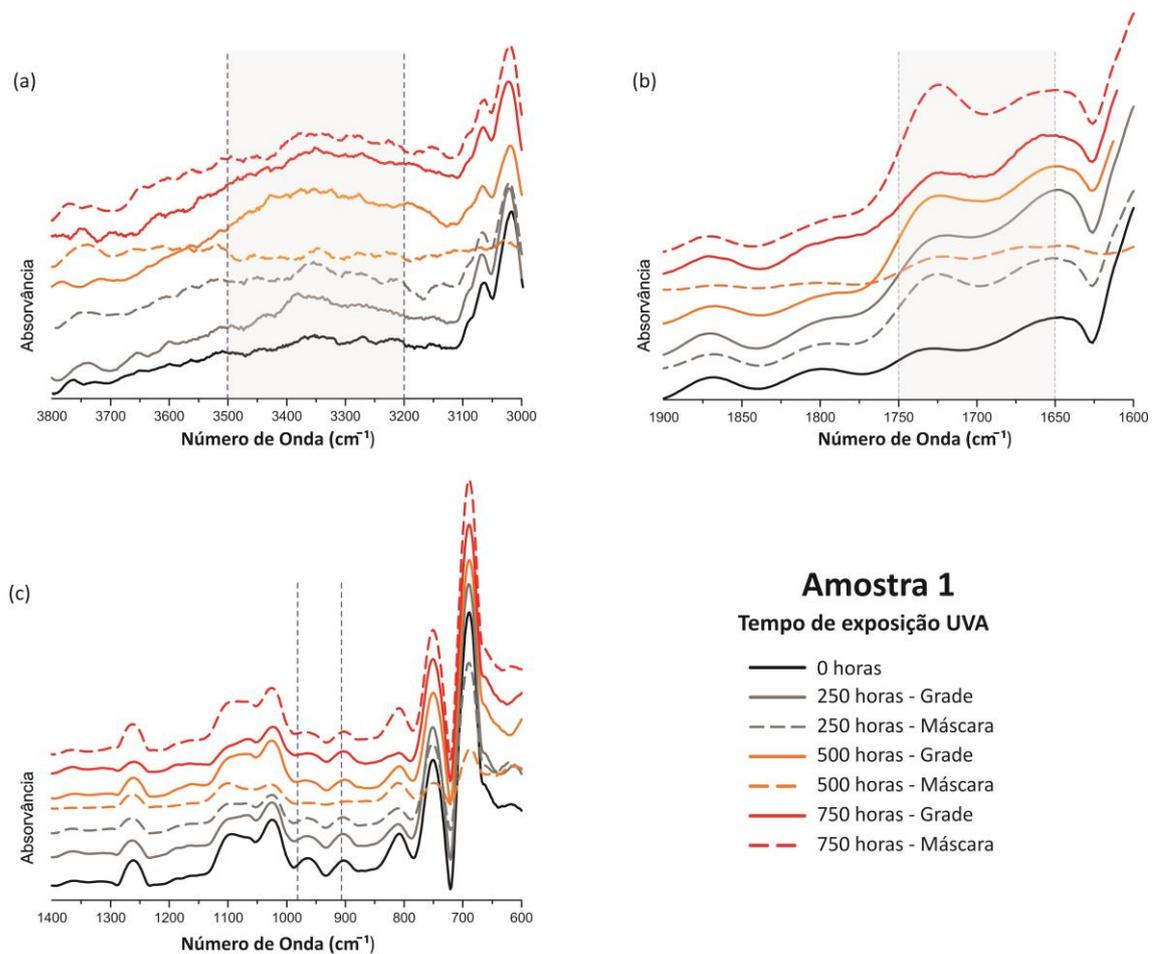
Das regiões específicas de absorção entre 4000 a 600 cm^{-1} foram analisados, em particular, as regiões que correspondem aos grupos hidroxila (espectros entre 3600 a 3100

cm^{-1}), os grupos da carbonila (espectros entre 1800 cm^{-1} a 1400 cm^{-1}) e os grupos insaturados a partir da fase de polibutadieno (espectros entre 1200 cm^{-1} a 600 cm^{-1}).

A intensidade das bandas de hidroxila ($3450 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) e carbonila (1725 cm^{-1}) aumentam com o envelhecimento. Mudanças na banda correspondente às ligações insaturadas de carbono trans-1,4 (966 cm^{-1}) sugere degradação, que ocorre principalmente na fase do polibutadieno com a formação de carbonilas e hidroxilas (ISRAELI, 1994; VILAPLANA, 2006).

Com o aumento do tempo de irradiação UVA as alterações nos espectros tendem a aumentar (KUSHWAHA, 2014). Os gráficos apresentados na Figura 44 apontam as alterações nos espectros das principais bandas de foto-oxidação do PS-HI para a amostra 01 nos tempos 0, 250, 500 e 750 horas de exposição à radiação UVA.

Figura 44 – Análise FTIR amostra 01

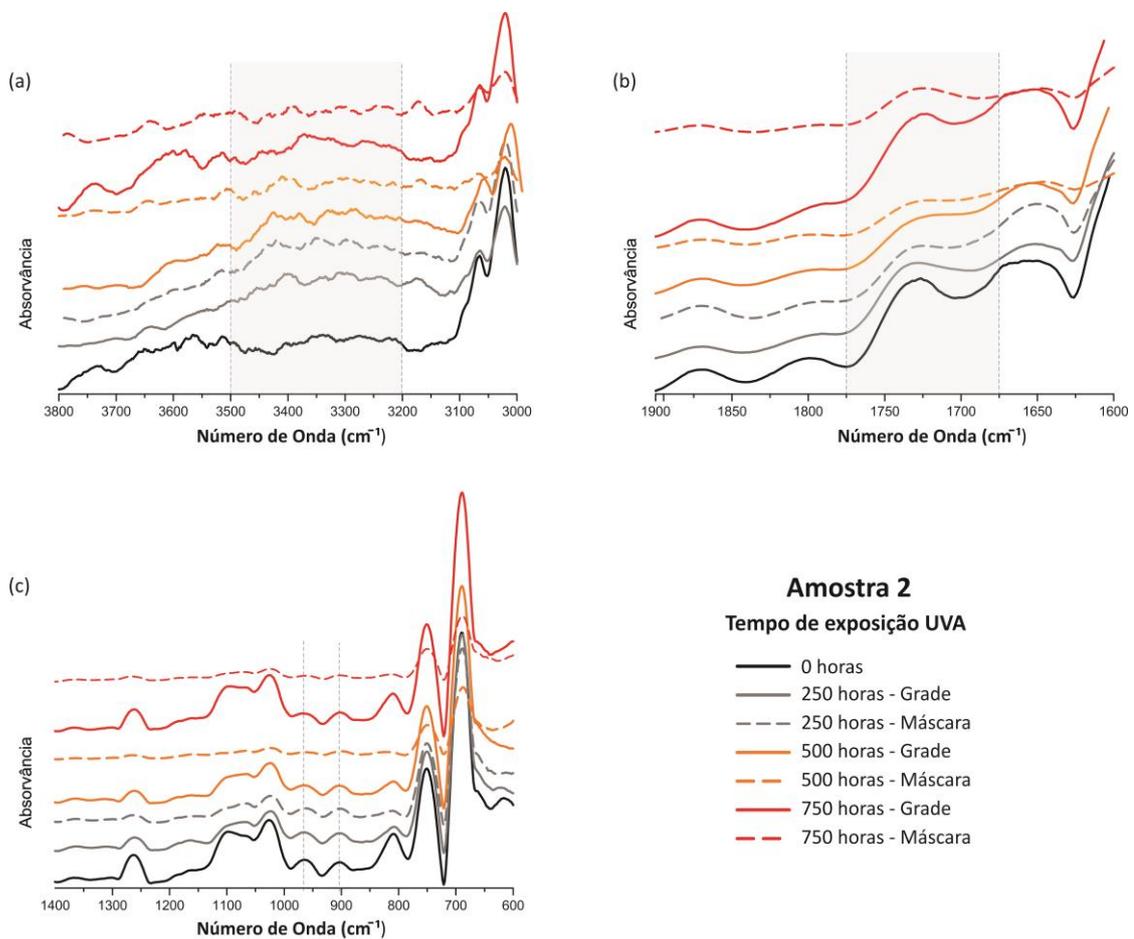


Espectros de absorvância: (a) região entre 3600 e 3100 cm^{-1} e (b) região entre 1800 e 1400 cm^{-1} da amostra 01 para as 0, 250, 500 e 750 horas de exposição radiação UVA.

Ao analisar os dados da Figura 44 (a), observa-se elevação nos picos que correspondem à hidroxila, o que indica a degradação foto-oxidativa. Ao avaliar os picos de referência da carbonila, Figura 44 (b), verificou-se o aumento superior dos picos das amostras expostas em máscara em comparação às amostras expostas em grade. Pequenas alterações foram observadas nos picos de referência de degradação do polibutadieno.

Para a amostra 02, composta por 75% de seu volume de PS-HI virgem e 25% de PS-HI, os espectros das principais bandas de foto-oxidação são demonstrados por meio dos gráficos da Figura 45.

Figura 45 - Análise FTIR amostra 02



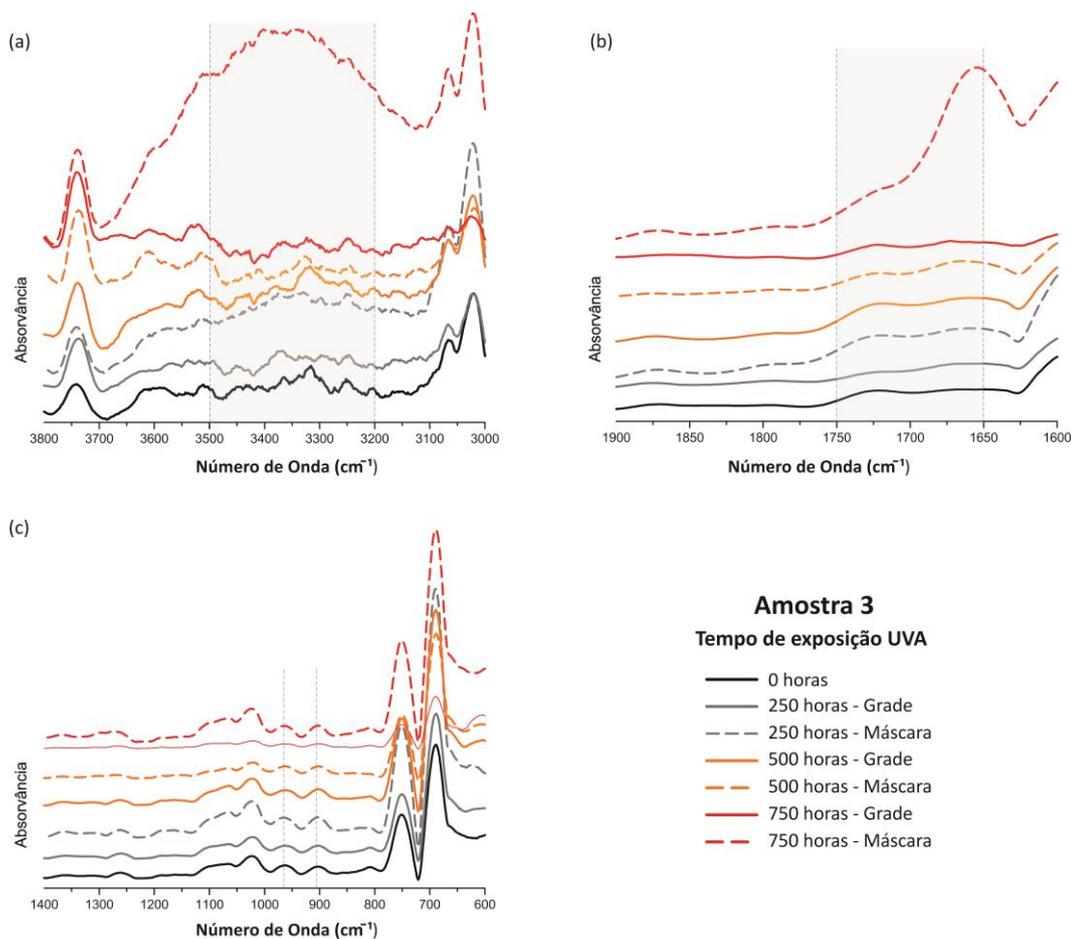
Espectros de absorvância: (a) região entre 3600 e 3100 cm^{-1} e (b) região entre 1800 e 1400 cm^{-1} da amostra 02 para as 0, 250, 500 e 750 horas de exposição radiação UVA.

Por meio das imagens da Figura 45, podem ser notadas pequenas alterações nos espectros referenciados a foto-oxidação do PS-HI com relação à amostra sem exposição

UVA. As alterações nos espectros ocorreram com maior evidência nas amostras expostas em máscara com a exposição UVA pontual.

A Figura 46 mostra os espectros de foto-oxidação da amostra 03, demonstrando a elevação e alteração dos picos referência com o passar do tempo de exposição UVA.

Figura 46 - Análise FTIR amostra 03

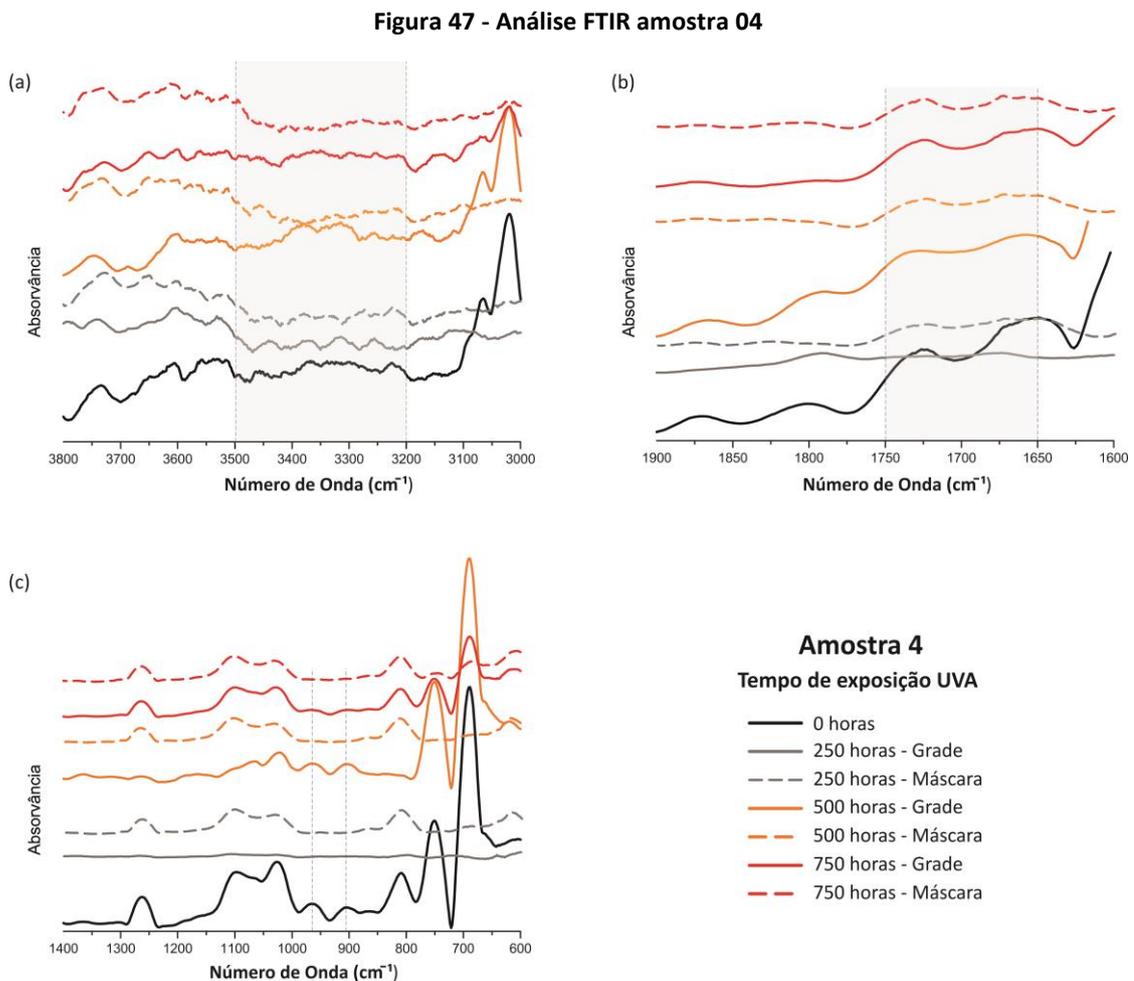


Espectros de absorvância: (a) região entre 3600 e 3100 cm^{-1} e (b) região entre 1800 e 1400 cm^{-1} da amostra 03 para as 0, 250, 500 e 750 horas de exposição radiação UVA.

Ao avaliar os espectros da Figura 46, observa-se aumento das bandas de hidroxila, Figura 46 (a), somente nas amostras expostas em máscara para os tempos de 250 e 750 horas de exposição UVA. Na Figura 46 (b), a alteração da banda de carbonila é verificada com maior elevação para as amostras expostas em máscaras sendo mais evidente no tempo de 750 horas de exposição. Para a banda referência do polibutadieno, Figura 46 (c), ocorreu pequena diminuição dos picos para a amostra 03 exposta em grade para o tempo de 500

horas, para os dois tempos de exposição não se verificou alterações significativas deste espectro.

A Figura 47 apresenta a evolução das bandas de foto-oxidação da amostra 04, composta por 100% de seu volume de PS-HI reciclado.



Espectros de absorvância: (a) região entre 3600 e 3100 cm^{-1} e (b) região entre 1800 e 1400 cm^{-1} da amostra 04 para as 0, 250, 500 e 750 horas de exposição radiação UVA.

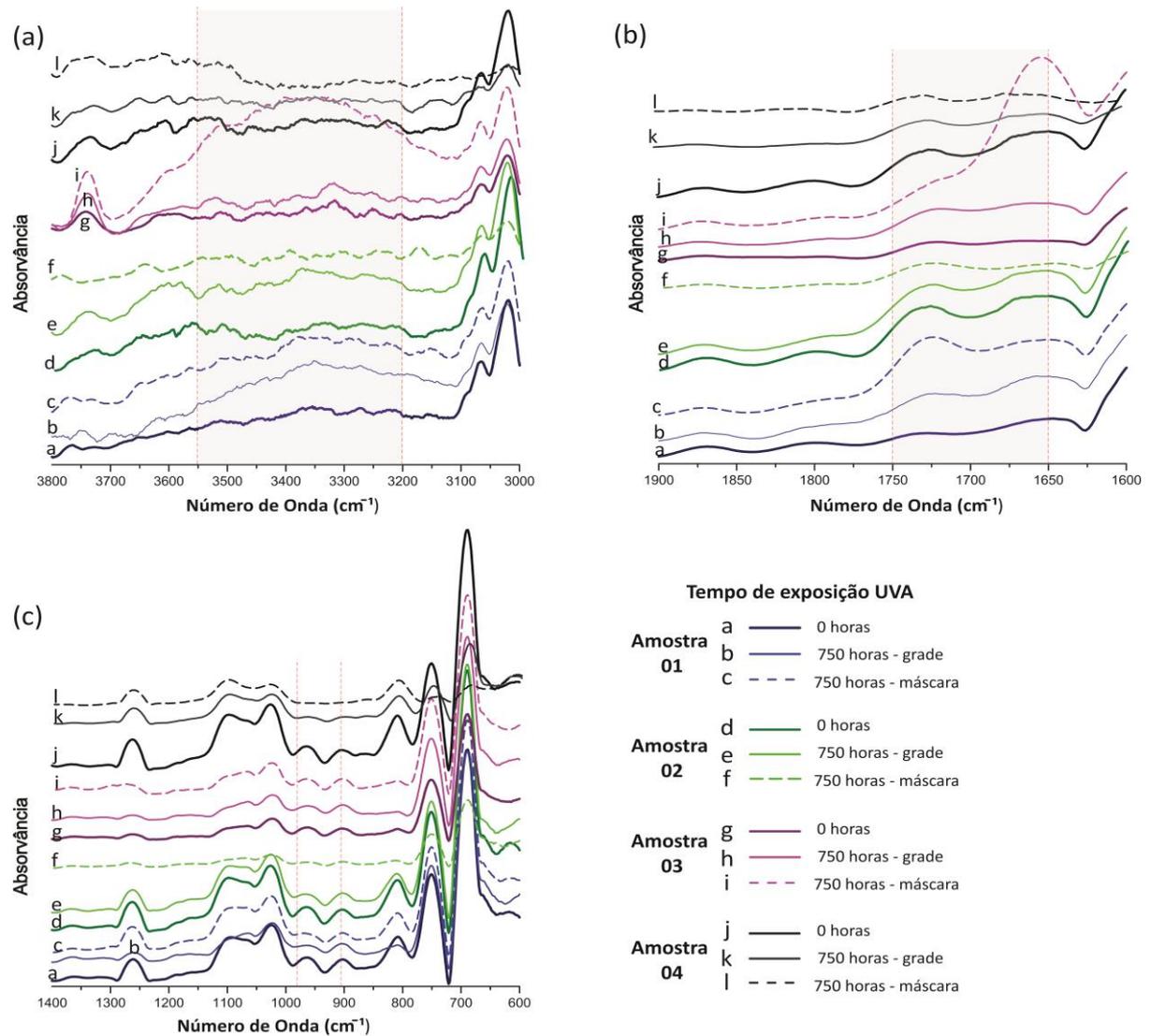
Constatou-se, por meio dos espectros da Figura 47 (a), que nas bandas da hidroxila não ocorreram alterações dos espectros das amostras em relação à amostra sem exposição, podemos concluir essa ocorrência devido ao polímero da composição da amostra ter foto-oxidado em uso anterior à reciclagem.

Ao analisar os espectros da carbonila na Figura 47 (b), percebe-se pequena alteração nas bandas referenciadas, pouco significantes. Já na Figura 47 (c), as bandas que identificam o polibutadieno apresentaram elevada diminuição destes espectros, tendo maior

significância nas amostras expostas em máscaras, caracterizando assim a degradação da fase polibutadieno.

Para poder comparar a evolução das bandas de foto-oxidação entre as 4 amostras expostas em grade e máscara, a Figura 48 apresenta os resultados dos ensaios de FTIR, das amostras expostas em grade e em máscaras para os tempos 0 e 750 horas de exposição UVA.

Figura 48 - Análise FTIR, comparação dos espectros de absorvância das amostras para 0 e 750 horas de exposição UVA



Espectros de absorvância: (a) região entre 3600 e 3100 cm^{-1} , (b) região entre 1800 e 1400 cm^{-1} e (c) região entre 1400 e 600 cm^{-1} das amostras: (a) amostra 01 (0 horas), (b) amostra 01 (750 horas - grade), (c) amostra 01 (750 horas - máscara), (d) amostra 02 (0 horas), (e) amostra 02 (750 horas - grade), (f) amostra 02 (750 horas - máscara), (g) amostra 03 (0 horas), (h) amostra 03 (750 horas - grade), (i) amostra 03 (750 horas - máscara), (j) amostra 04 (0 horas), (k) amostra 04 (750 horas - grade), (l) amostra 04 (750 horas - máscara) à exposição radiação UVA.

Figura 48 (a) mostra os espectros de infravermelho absorção para as amostras PS-HI, com relação aos períodos de exposição UVA (0 e 750 horas), na região de absorção entre 3600 e 3100 cm^{-1} , as principais alterações espectrais nas bandas de hidroxila ao longo tempo de exposição puderam ser observadas nas amostras compostas por material virgem, amostra 01, e com maior amplitude na amostra 03, exposta em máscara.

A Figura 48 (b) na região de absorção entre 1900 a 1600 cm^{-1} . Verificou-se alteração no pico banda da carbonila em 1725 cm^{-1} . Quanto maior absorvância na região da carbonila maior será a degradação oxidativa (KUSHWAHA, 2014), os espectros verificados indicaram que na amostra 01 (100% virgem) expostas em máscaras a banda de absorvância foi maior que nas expostas em grade, após 750 horas de exposição UVA, indicando que a radiação foi mais agressiva na exposição direcionada.

O polibutadieno é o principal ponto de oxidação do PS-HI (ISRAELI et al., 1994; VILAPLANA, 2006). Essa afirmação pode ser confirmada com a modificação dos espectros de absorvância na região de ligações duplas, relacionadas ao butadieno nas bandas em 966 e 911 cm^{-1} , nas amostras 01 e 04 como mostra a Figura 48 (c) para as amostras expostas em grade e em máscara.

Os resultados de FTIR mostram que nas regiões demarcadas e referenciadas como importantes no processo foto-oxidativo ocorreram alterações químicas, o que caracteriza a foto-oxidação das amostras, indicam também que as alterações mais elevadas ocorreram nas amostras expostas à radiação pontual direcionada.

5. CONCLUSÕES

As amostras expostas à radiação UVA apresentaram mudanças nos valores de propriedades morfológicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas quando comparadas às que não foram submetidas à radiação UVA. Contudo as amostras recicladas expostas à radiação UVA não apresentaram mudanças significativas com relação às propriedades ou capacidade de processamento quando comparado com o material virgem.

As amostras reprocessadas, sem adição de PS-HI virgem ou com percentual menor de adição, obtiveram menor grau de amarelamento em comparação com o material 100% virgem (amostra 01), devido provavelmente ao aditivo UV contido no material reciclado.

Por meio do uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura, foi possível avaliar o processo de degradação das superfícies das amostras, verificar e comparar as superfícies foto-oxidadas e a evolução gradativa das alterações nas superfícies a cada ciclo de 250 horas.

Com base nos resultados das amostras submetidas ao envelhecimento acelerado (foto-oxidação), comparados com as amostras de PS-HI não expostas, pôde-se verificar maior modificação nas propriedades das amostras expostas em máscaras, exposição localizada, ao final das 750 horas de exposição à radiação UVA, tanto para os ensaios de DMTA quanto para os de FTIR.

Além disso, sugere-se que pelo efeito da recombinação do aditivo UV nas amostras recicladas, verificou-se que é possível utilizar o material reciclado em novas composições e também aumentar a resistência em termos de foto-oxidação.

Neste sentido, por meio da exposição das amostras via processo com máscara, é possível apontar que em um mesmo produto podem ser verificados diferentes níveis de degradação devido à exposição pontual. Esse fato deve influenciar diretamente as propriedades físicas do material a ser reutilizado e, em consequência, sua aplicação.

Os efeitos causados pelo envelhecimento acelerado por meio da radiação UVA, nas amostras de PS-HI, no período simulado de 10 meses e meio em ambiente interno, analisados nesse estudo, sugere que, para esse período de exposição a degradação ocorreu em sua superfície, não interferindo de forma significativa nas propriedades do material e em sua reciclagem. Porém se estendido o período de exposição, possivelmente, os efeitos da

foto-oxidação provocarão efeitos com maior significância de intervenção no material exposto.

Cabe destacar que os resultados da pesquisa foram publicados no International Journal of Advances in Engineering and Technology, volume 9, edição 5, páginas 522-531, no ano de 2016, sob o título The influence of total and spot exposure of UVA radiation, for high impact polystyrene recycling.

TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a ampliar da quantidade de material reciclado agregado à material virgem;
- Avaliar o impacto da radiação UV em outros materiais utilizados na Indústria Eletroeletrônica como o ABS;
- Avaliar a necessidade de adição de um aditivo UV nas novas composições;
- Estudo da economia de recursos quando analisados os recursos de proteção UV, água, energia, etc.

REFERÊNCIAS

ABDI. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos: **Análise de Viabilidade Técnica e Econômica**. Brasília 2012.

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: <<http://www.cve.saude.sp.gov.br/htm/doma/simposio/LOG%CDSTICA%20REVERSA%20DE%20RES%CDDUO%20EE-ABRELPE.PDF>>. Acesso em: 15 agosto 2015.

AMANI, M., SHARIF, M., KASHKOOL, A., RAHNAMA, N., E FAZLI, A. Effect of mixing conditions on the selective localization of graphite oxide and the properties of polyethylene/high-impact polystyrene/graphite oxide nanocomposite blends. **RSC Advances**, v. 5, n. 95, p. 77723-77733, 2015.

ASHBY, Michael Farries; JOHNSON, Kara. **Materiais e design: arte e ciência da seleção de materiais no design de produto**. 2011.

ASTM G154 - Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials.

BARBOSA, R. V., B. G. SOARES, A. S. GOMES, J. A. C. COVAS. Efeito da Adição de Copolímero Grafítico nas Propriedades Mecânicas e Reológicas de Poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Jan/Mar- 95, p. 37 – 40.

BORNMAN, Janet F. et al. Solar ultraviolet radiation and ozone depletion-driven climate change: effects on terrestrial ecosystems. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 14, n. 1, p. 88-107, 2015.

BORRELLY, F. Daniel. **Estudo comparativo de Poliestireno e de Poliestireno de Alto Impacto por Envelhecimento Natural e acelerado**. 2002. 108 f. Dissertação Mestrado Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-15052002-090301/pt-br.php>>. Acesso em: 03 março 2015.

BRANDALISE, Rosmary Nichele. **Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli (álcool vinílico)**. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2008.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CÂNDIDO, Luis Henrique Alves. **Estudo do ciclo de reciclagem de materiais em blendas acrilonitrila-butadieno-estireno/polycarbonato**. 2011.

CÂNDIDO, Luis Henrique Alves; JÚNIOR, Wilson Kindlein. Reciclagem de produtos eletroeletrônicos em centros de triagem: proposta de processo Recycling of electronic products in recycling centers: proposal process. 2009.

CANEVAROLO JR, Sebastião Vicente. **Ciência dos polímeros**. Artliber editora, São Paulo, 2002.

CANEVAROLO JR, Sebastião Vicente. **Técnica de Caracterização de Polímeros**. Artliber editora, São Paulo, 2007.

CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.

CERQUEIRA, Vicente. Reciclagem de Polímeros: **Questões Sócio-ambientais em Relação ao Desenvolvimento de Produtos**. In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design-P&D DESIGN. 2010.

CORREA, Marcelo de Paula. **Estudos sobre Radiação UV no Brasil: Uma amostra da necessidade imediata da conscientização da população quanto à proteção solar**, congresso Internacional Cosmoprof 2006. Disponível em: <https://www.hitpages.com/doc/4948017341792256/35#pageTop>. Acesso em 02 de maio de 2015.

CORREA J., ROVERE C. A., DAL PIZZOL V. G., GRASSI M. F. Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 1, p. 12-19, 2008.

DELTA COLLOR. Instrumentos para Colorimetria Disponível em: http://www.deltacolorbrasil.com/colorimetro_colorium.html. Acesso em: 10 de setembro de 2015.

DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.

DUARTE, C., SANTOS, J. A. Degradação e Proteção Superficial da madeira em exterior. **Corros. Prot. Mater**, Vol. 32, nº 1, pag. 10-18, 2013.

DUARTE, L. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., BRUM, T. M. M. D., Chodur, N. L., LICCARDO, A., ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 03-15, 2003.

FERRANTE, M., WALTER, Y. A materialização da Idéia-noções de materiais para design de produto. **Rio de Janeiro: LTC**, 2010.

FRAGATA, F., AMORIM C. C., ORDINE A. P. Desempenho de tintas de acabamento frente à radiação ultravioleta, UVA e UVB e condensação e umidade. **Corros. Prot. Mater**, Vol. 29, nº 3, 2010.

GABRIEL, A. P., GROCHAU, I. H., SANTANA, R. M. Reciclagem de carcaças de monitores: propriedades mecânicas e morfológicas. **Polímeros**, vol. 23, n. 6, p. 823-831, 2013.

GUGUMUS, F. The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering. **Polymer degradation and stability**, v. 50, n. 1, p. 101-116, 1995.

HIRAYAMA, Denise. **Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas**. 2015. 213 f. Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-08102015-172459/>. Acesso em: 07 maio 2016.

INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Disponível em: <<http://www.inpe.br>>. Acesso em: 08 setembro 2015.

ISRAELI Y., LACOSTE J., LEMAIRE J., SINGH R.P., SIVARAM S. Photo-end Thermoinitiated Oxidation of High-Impact Polystyrene. Characterization by FT-IR Spectroscopy. **Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry**, Vol. 32,485-493 (1994).

JACQUES, Jocelise Jacques. **Estudo de iniciativas em desenvolvimento sustentável de produtos em empresas calçadistas a partir do conceito berço ao berço**. 2011. 322 f. Tese (Doutorado em Engenharia na área de concentração em Sistemas de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/31997/000784957.pdf?sequence=1/>>. Acesso em: 07 de julho de 2015.

KASPER, A. C., GABRIEL, A. P., DE OLIVEIRA, E. L. B., DE FREITAS JUCHNESKI, N. C., & Veit, H. M. Electronic waste recycling. In: electronic waste. **Springer international publishing**, 2015. P. 87-127.

KLEIN, FERNANDO ROBERTO. **Estudo da degradação termomecânica e foto-oxidativa e poli (acrilonitrila-butadienoestireno) para fins de reciclagem primária**. 2009. 64 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2009.

KUSHWAHA, O. S., AVADHANI, C. V., TOMER, N. S., SINGH, R. P. Accelerated Degradation Study of Highly Resistant Polymer Membranes for Energy and Environment Applications. **Advances in Chemical Science**. v. 3, p. 19-30, 2014.

LEISMANN E. L., OLIVEIRA. J. H. As recentes políticas públicas de incentivo à produção de eletroeletrônicos no Brasil incrementaram o acúmulo de lixo contaminante no país? I CINGEN- **Conferência Internacional em Gestão de Negócios**. Paraná, 2015.

LESKO, J. **Design Industrial Materiais e Processos de Fabricação**. Editora Edgard Bluncher, 2004.

- LÖBACH, Bernd. **Design industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.
- LOMBARDO, Patrícia Coelho. Influência de estabilizantes na degradação foto-oxidativa de filmes de compósitos de SWy-1/poli (óxido de etileno) Influence of stabilizers on photo-oxidative degradation of SWy-1/poly (ethylene oxide) composite films. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 101-108, 2015.
- LONKAR, S. P., KUSHWAHA, O. S., LEUTERITZ, A., HEINRICH, G., & SINGH, R. P. Self photostabilizing UV-durable MWCNT/polymer nanocomposites. **RSC Advances**, v. 2, n. 32, p. 12255-12262, 2012.
- MACHADO, Thuanny Fallavena. Desenvolvimento de Novo Produto de Poliestireno de Alto Impacto, Anti – UV e Análise de sua Viabilidade Econômica. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) – Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/65597/000666901.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 julho 2015.
- MANO, Eloisa Biasotto, MENDES, Cláudio. **Introdução a polímeros**. Edgar Blücher, 2004.
- MARQUES, André Canal. Análise de similares: contribuição ao desenvolvimento de uma metodologia de seleção de materiais e ecodesign. 2008. 129 f. Dissertação (Mestrado) Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008. Disponível em: 2008. <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13782/000652930.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 15 julho 2015.
- MCCUSKER, Mark. A UVA/HALS Primer: Everything you've ever wanted to know about light stabilizers-Part I. **Metal finishing**, v. 97, n. 5, p. 51-53, 1999.
- MCDONOUGH, W; BRAUNGART, M. **Cradle to cradle: Criar e reciclar ilimitadamente**. São Paulo: Editora Gustavo Gili, 2014.
- NAVARRO, Rômulo F. **Materiais e Ambiente**. João Pessoa: Editora Universitária, 2001.
- NETO, S. C. DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte II). **Braz. J. Therm. Anal.** V. 2 N. 1, 55E – 57E. 2013.
- NETO, S. C. DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte IV). **Braz. J. Therm. Anal.** V. 4 N. 1-2, 48E – 50E. 2015.
- OLIVEIRA, Rafael da Silva, GOMES Elisa Silva e AFONSO, Júlio Carlos. O Lixo Eletroeletrônico: Uma Abordagem para o Ensino Fundamental e Médio. **Química nova na escola**. Vol. 32, nº 4, novembro 2010
- Pnuma - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.pnuma.org.br>>. Acesso em: 10 outubro 2015.
- PASCAULT, J. P., WILLIAMS, R. J. J., PAUL, D. R., & BUCKNALL, C. B. **Polymer blends**, vol. 1. 2000.

PRASAD, A. Vishwa; SINGH, R. P. Photooxidative degradation of styrenic polymers: ¹³C-NMR and morphological changes upon irradiation. **Journal of applied polymer science**, v. 70, n. 4, p. 637-645, 1998.

PUGH, Stuart. **Total design: integrated methods for successful product engineering**. Wokingham: Addison-Wesley, 1991.

RABELLO, M. **Ativação de Polímeros**. São Paulo. Artliber, 2000.

REMILI, Chérifa, KACI, M., BENHAMIDA, A., BRUZAUD, S., e GROHENS, Y. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene/Cloisite15A nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 8, p. 1489-1496, 2011.

RIOS, Alexandre de Souza. **Estudo do envelhecimento acelerado em materiais compósitos revestidos com poliuretano aplicados em aerogeradores**. 2012. 147 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza. 2012. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/3874/1/2012_dis_asrios.pdf>. Acesso em 13 março 2015.

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

SANTANA, R. C.; MANRICH, Sati. Studies on thermo-mechanical properties of post-consumer high impact polystyrene in five reprocessing steps. **Progress in rubber, plastics and recycling technology**, v. 18, n. 2, p. 99-110, 2002.

SANTOS, Wilson N. Aplicação da técnica de fio quente na determinação das propriedades térmicas de polímeros fundidos. **Polímeros**, Vol. 15 nº 4, São Carlos out/nov. 2005

SARON, Clodoaldo; FELISBERTI, Maria Isabel. Dynamic mechanical spectroscopy applied to study the thermal and photodegradation of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) /high impact polystyrene blends. **Materials Science and Engineering: A**, v. 370, n. 1, p. 293-301, 2004.

SPINACÉ, Márcia A. Silva; DE PAOLI, Marco Aurelio. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

TRIGUEIRO, André. **Mundo sustentável 2: novos rumos para um planeta em crise**. São Paulo: Editora Globo, 2012.

UNEP. United Nation Environment Programme, Division of Technology, Industry, and Economics (UNEP DTIE). Cleaner production (CP) activities. Available from: <<http://www.uneptie.org/>>. Acesso em 17 setembro 2015.

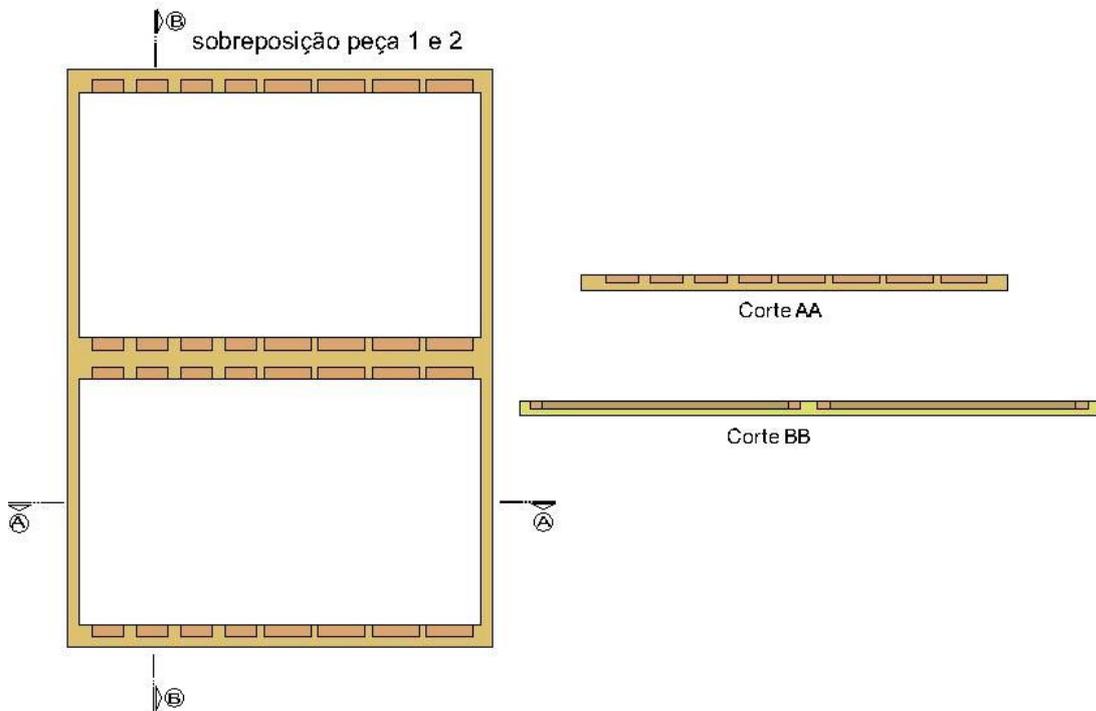
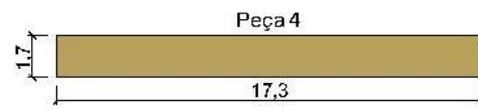
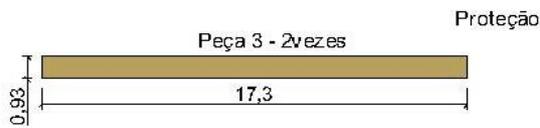
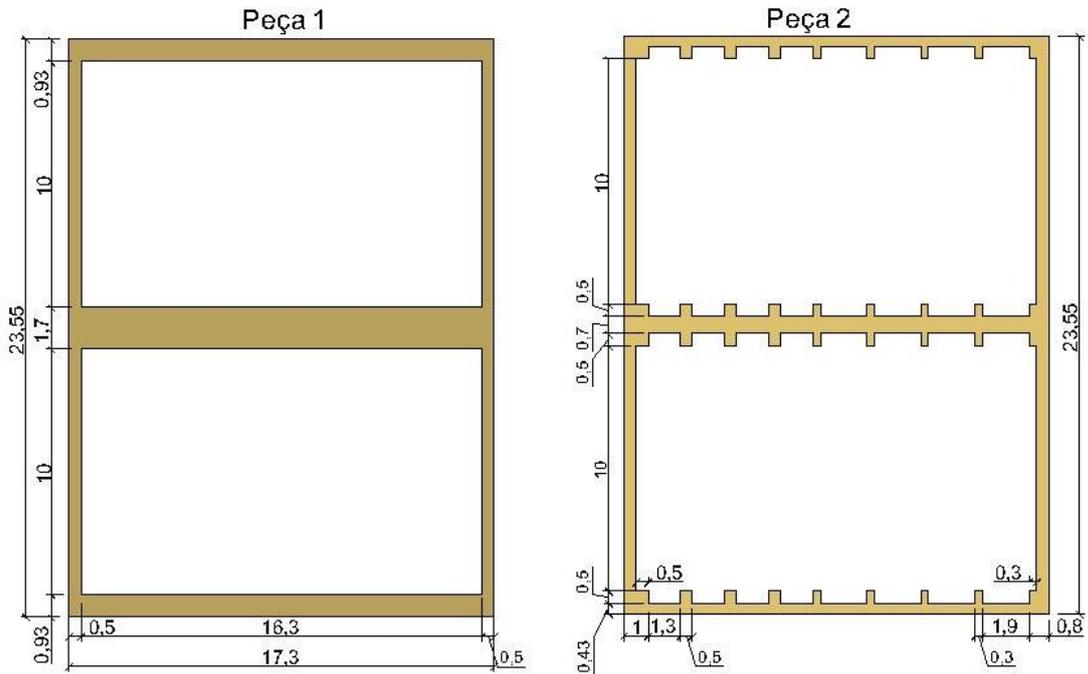
VIANNA, Wladimir L.; CORREA, Carlos A.; RAZZINO, Carlos A. Efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, n. 5, p. 339-348, 2004.

VILAPLANA F., Ribes-Greus A., Karlsson S. Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91(9):2163e70.

WALTER, Yuri. O conteúdo da forma: subsídios para seleção de materiais e design. **Bauru, SP**, 2006.

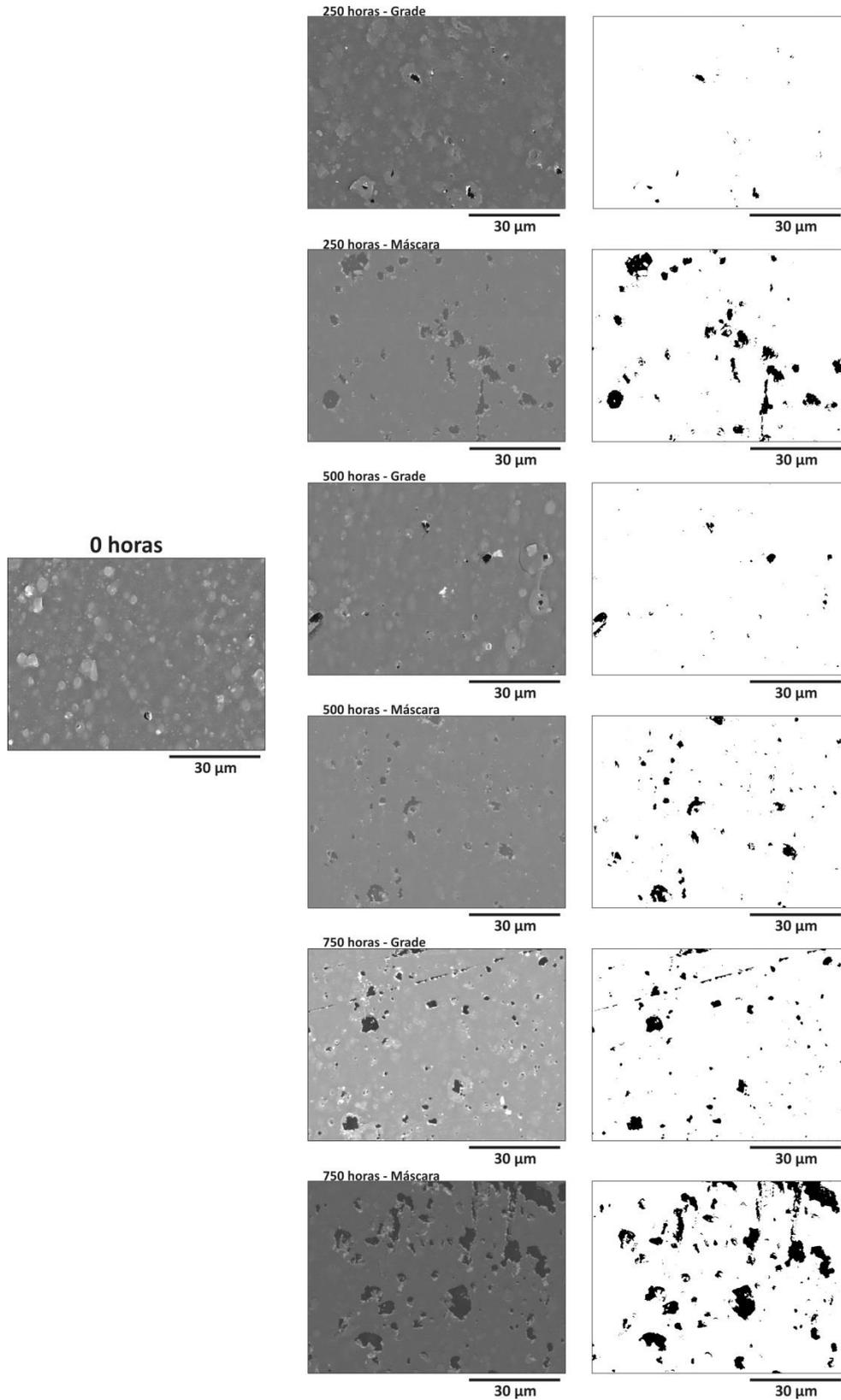
YOUSIF, Emad; HADDAD, Raghad. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. **SpringerPlus**, v. 2, n. 1, p. 1, 2013.

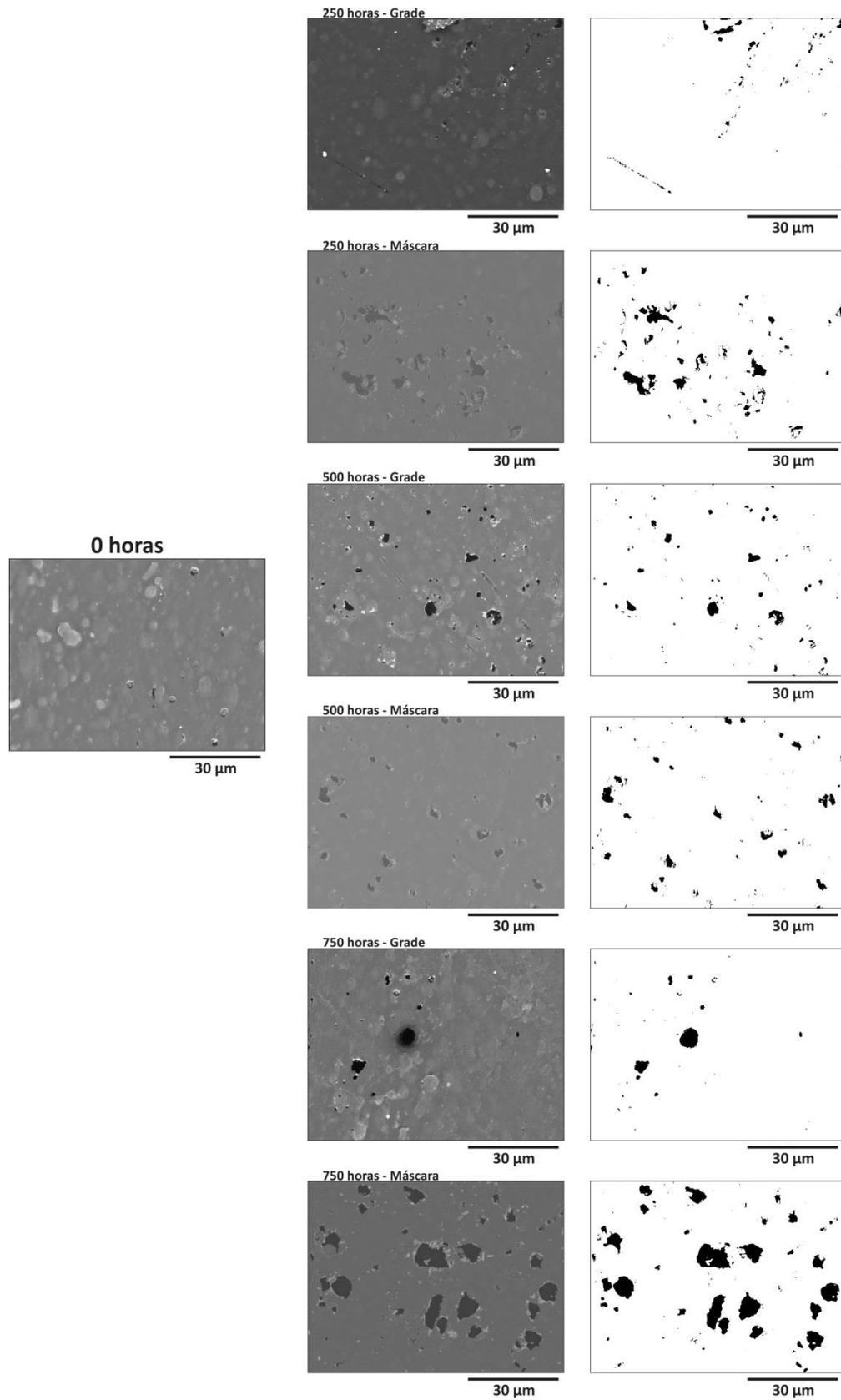
APÊNDICE A – DESENHO TÉCNICO DAS PEÇAS DA GRADE DE EXPOSIÇÃO

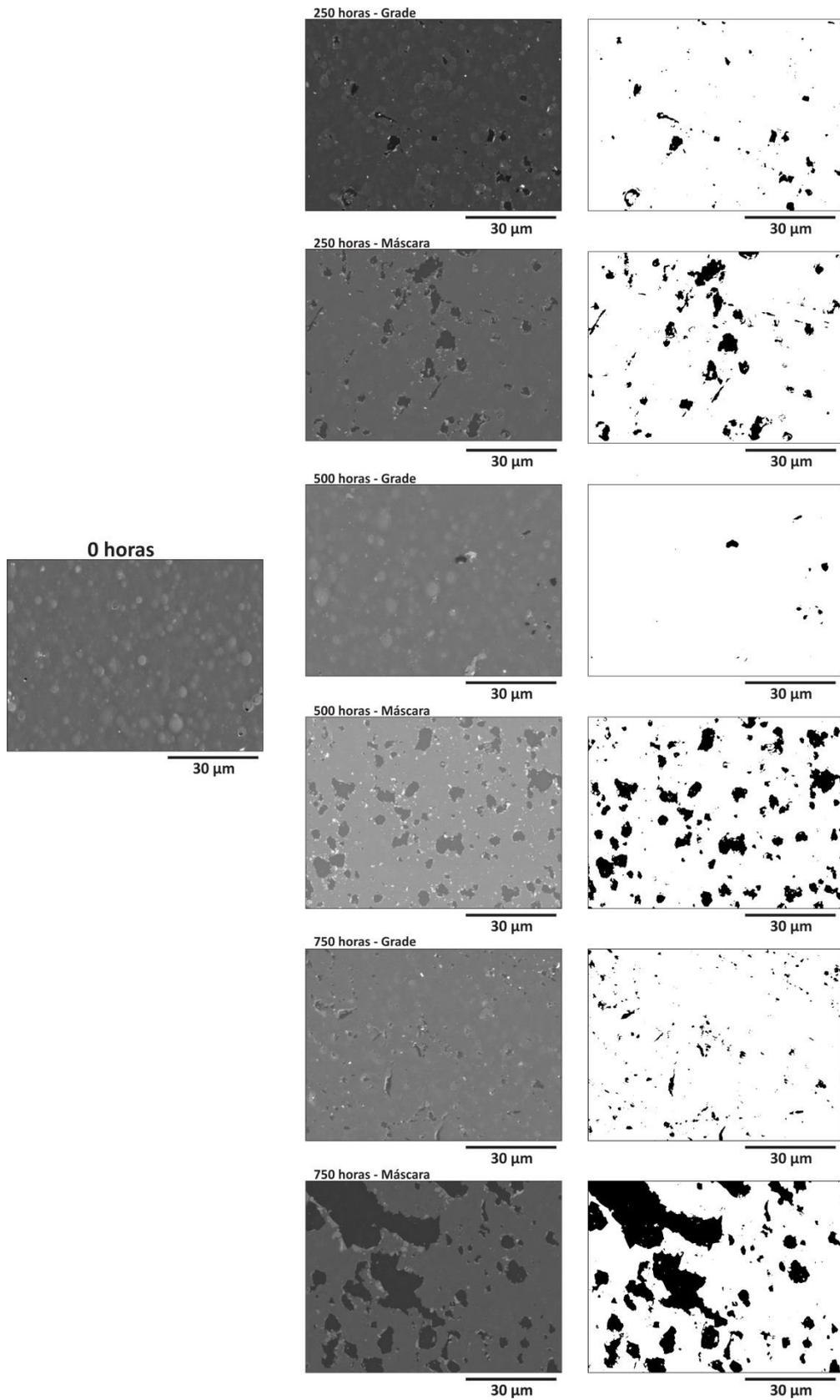


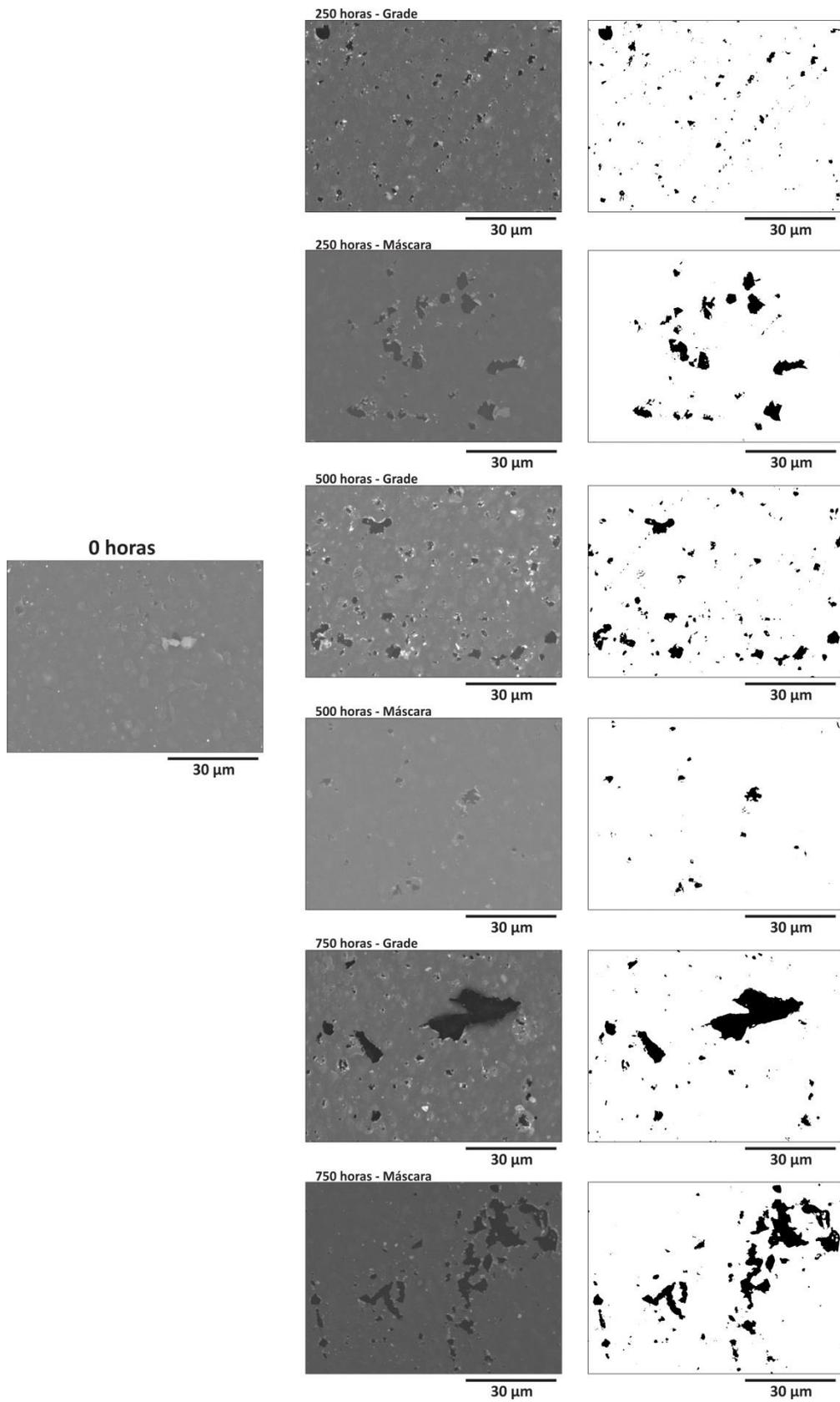
APÊNDICE B – IMAGENS MEV

B. 1 - Mev, evolução foto-oxidação amostra 01, expostas em grades e máscaras.



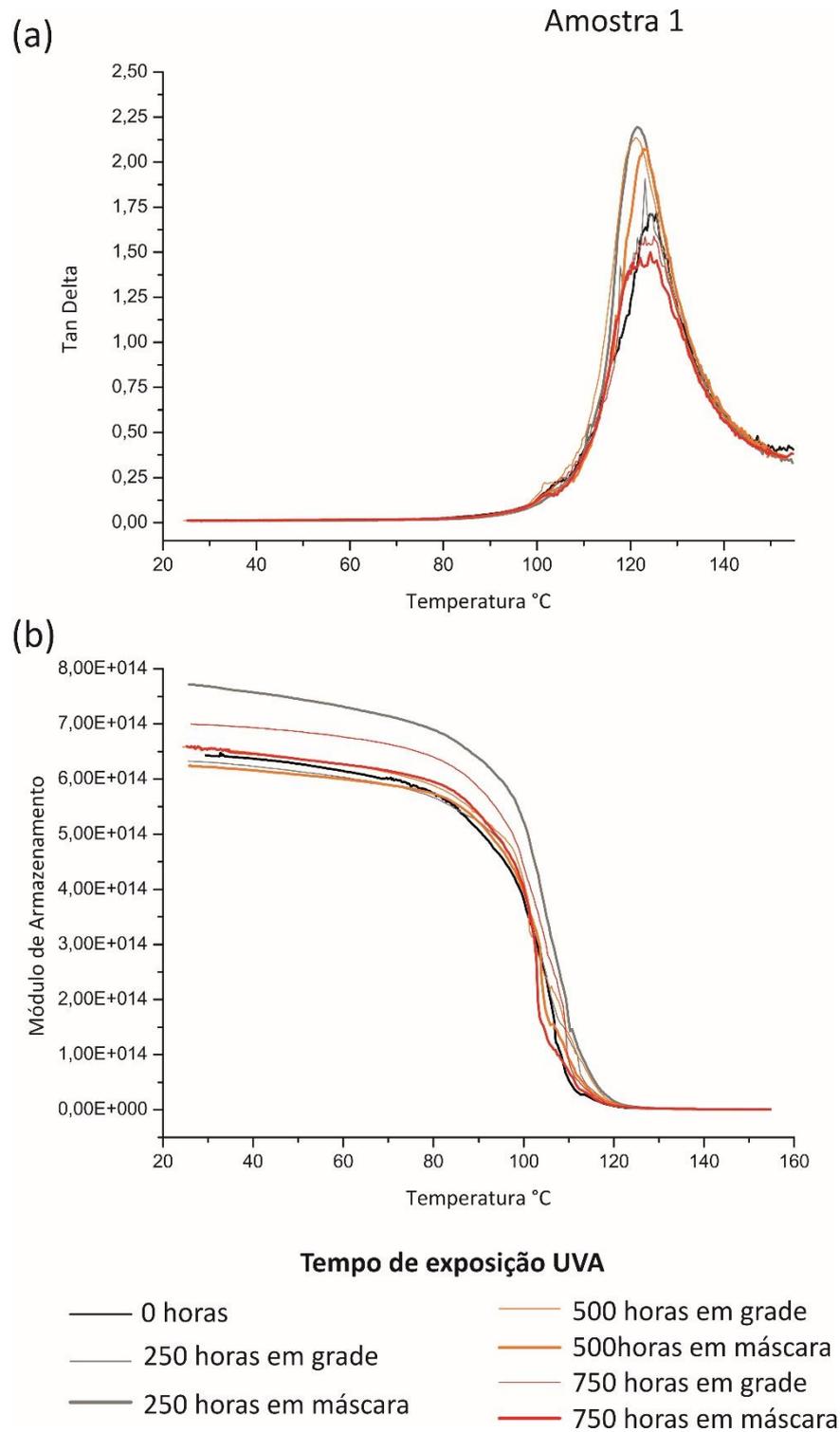
B. 2 - Mev, evolução foto-oxidação amostra 02, expostas em grades e máscaras.

B. 3 - Mev, evolução foto-oxidação amostra 03, expostas em grades e máscaras.

B. 4 - Mev, evolução foto-oxidação amostra 04, expostas em grades e máscaras.

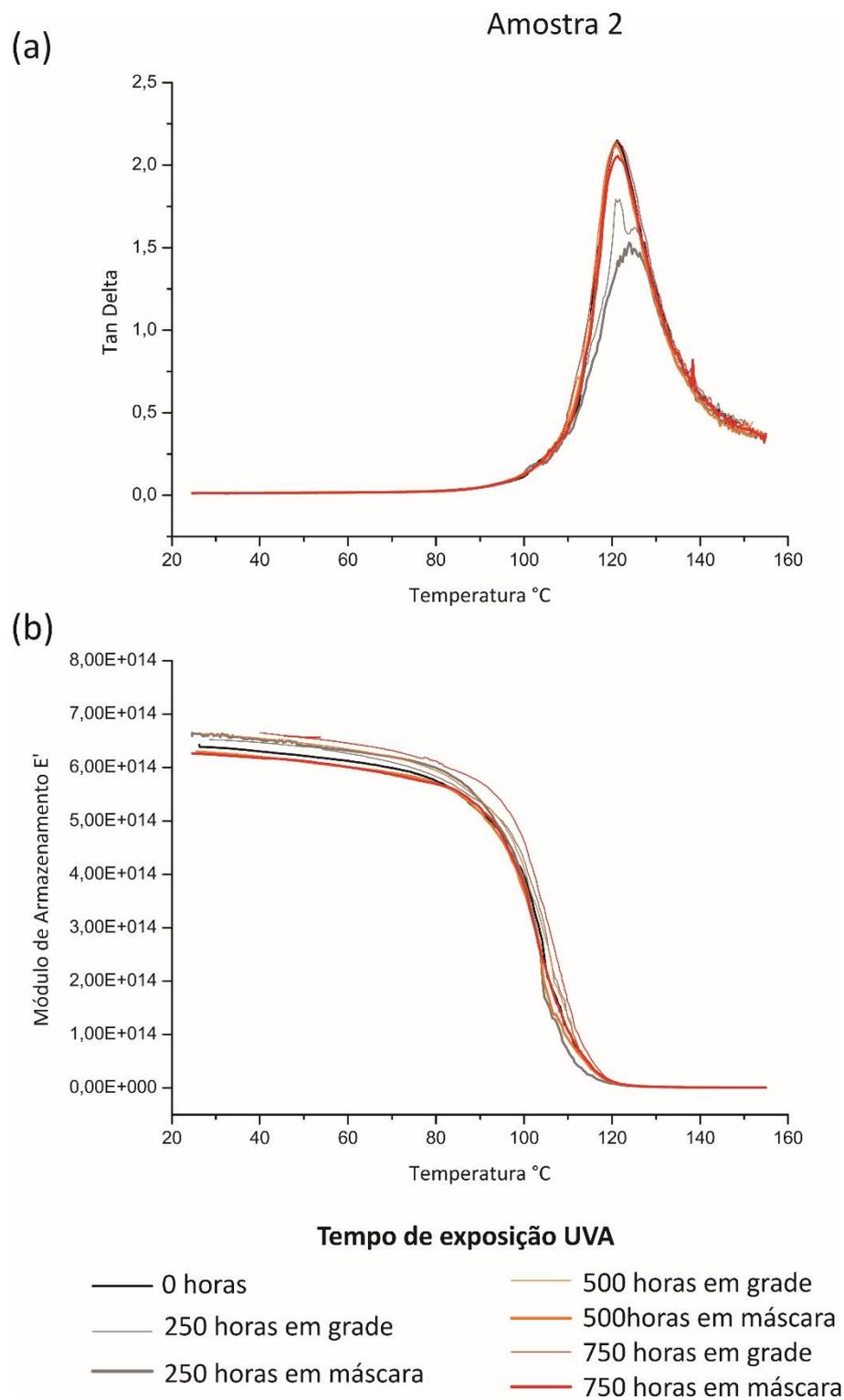
APÊNDICE C – GRÁFICOS DMTA DAS AMOSTRAS DE PS-HI

C. 1 – DMTA das amostras 01.



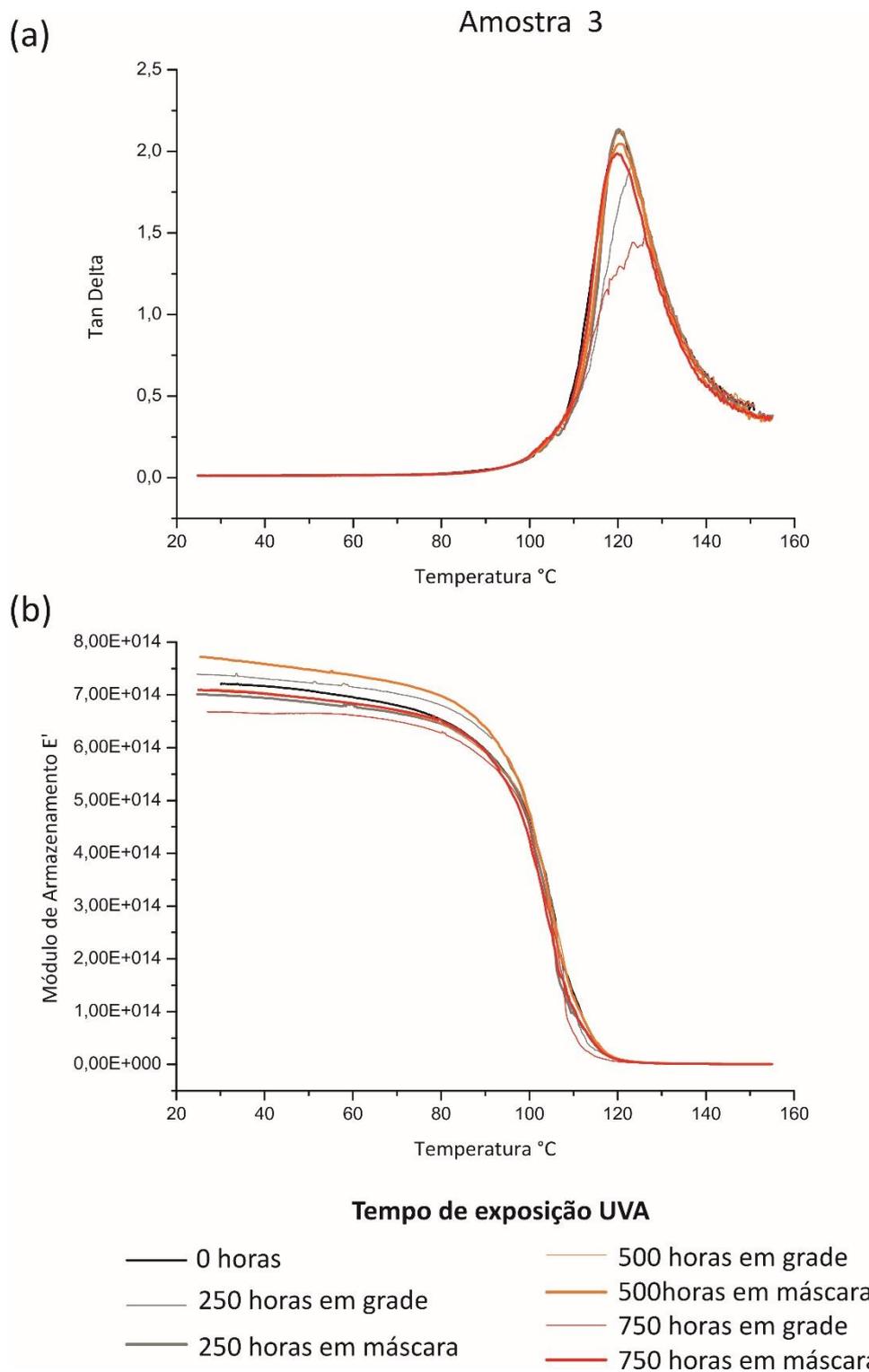
(a) Gráfico de Tan Delta da amostra 01, para os tempos de exposição UVA, 0, 250, 500, e 750 horas, (b) Gráfico Módulo de Armazenamento da amostra 01, para os tempos de exposição UVA, 0, 250, 500, e 750 horas.

C. 2 – DMTA das amostras 02.



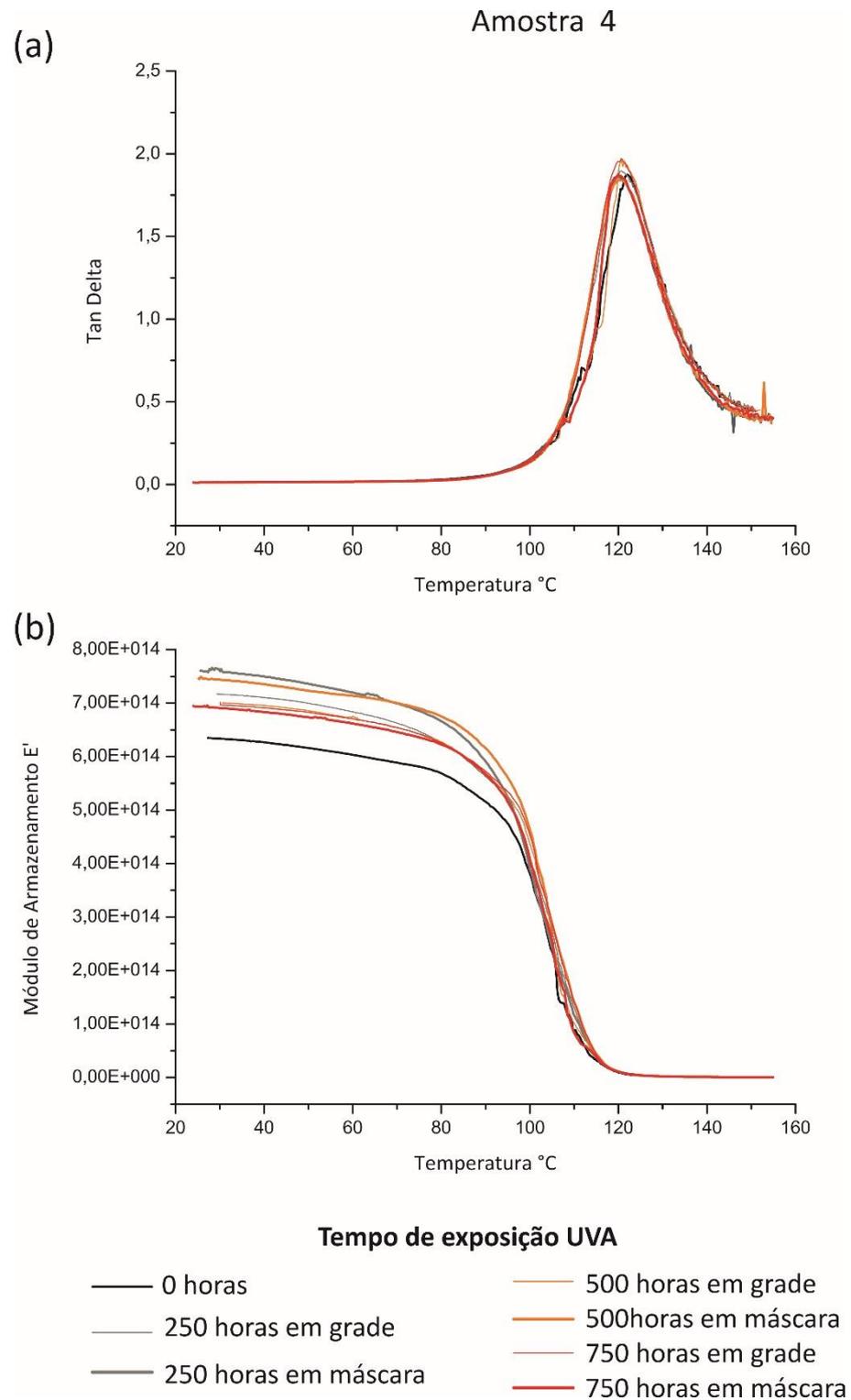
(a) Gráfico de Tan Delta da amostra 02, para os tempos de exposição UVA, 0, 250, 500, e 750 horas, (b) Gráfico Módulo de Armazenamento da amostra 02, para os tempos de exposição UVA, 0, 250, 500, e 750 horas.

C. 3 – DMTA das amostras 03.



(a) Gráfico de Tan Delta da amostra 03, para os tempos de exposição UVA, 0, 250, 500, e 750 horas, (b) Gráfico Módulo de Armazenamento da amostra 03, para os tempos de exposição UVA, 0, 250, 500, e 750 horas.

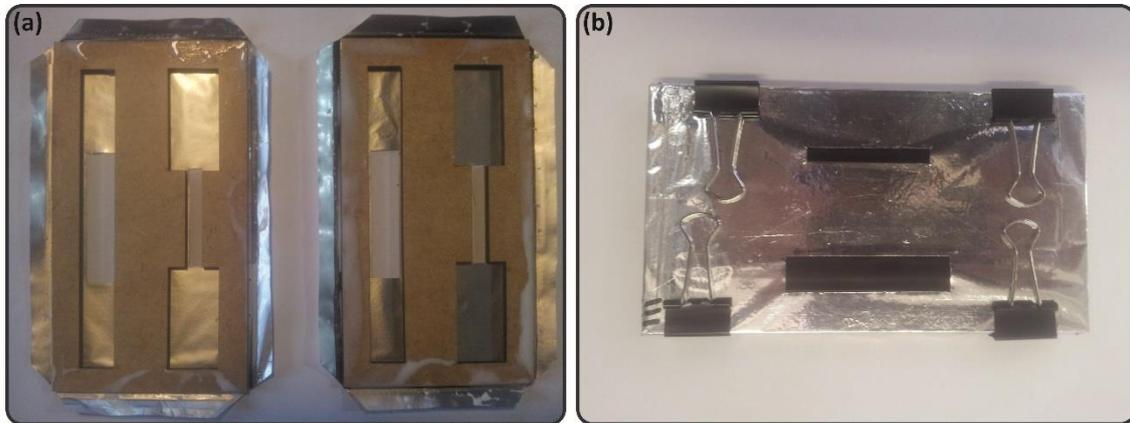
C. 4 - DMTA das amostras 04.



(a) Gráfico de Tan Delta da amostra 04, para os tempos de exposição UVA, 0, 250, 500, e 750 horas, (b) Gráfico Módulo de Armazenamento da amostra 04, para os tempos de exposição UVA, 0, 250, 500, e 750 horas.

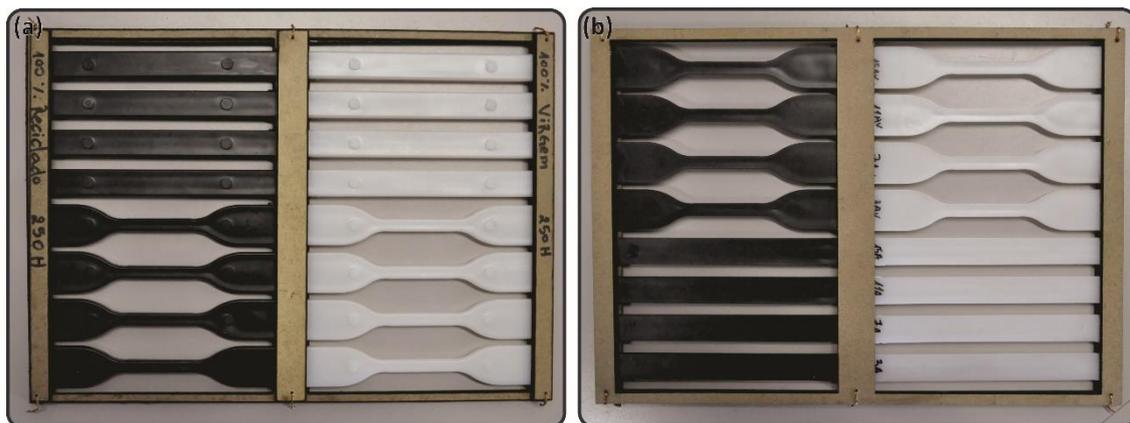
APÊNDICE D – FOTOS

D. 1 – Máscaras



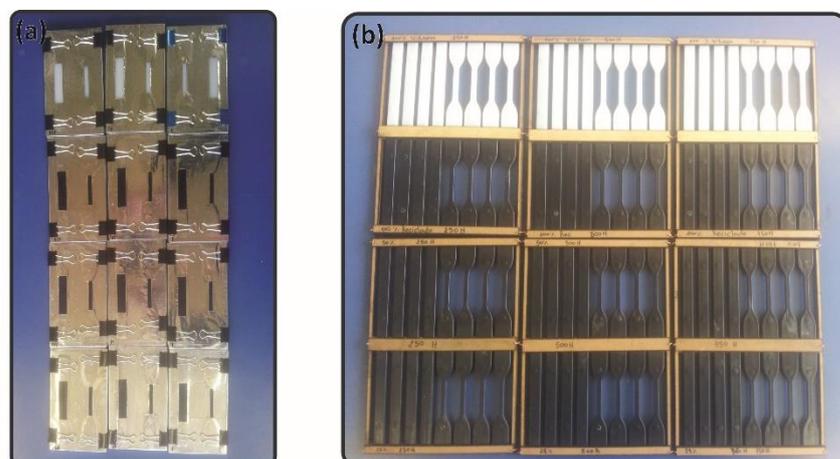
(a) montagem das máscaras, colocação papel alumínio, (b) máscara montada.

D.2 - Grades de exposição



(a) grade montada com as amostras vista de frente, (b) grade montada com as amostras vista de verso, com imagem das amostras numeradas.

D.3 – Grades e máscaras de exposição



(a) máscaras de exposição, (b) grades de exposição