NATALIA MASSARO

CARACTERIZAÇÃO E APLICABILIDADE DE VIDRO DE TELA DE LCD
EM MATRIZ DE POLIAMIDA-6

São Paulo
2013

NATALIA MASSARO

CARACTERIZAÇÃO E APLICABILIDADE DE VIDRO DE TELA DE LCD
EM MATRIZ DE POLIAMIDA-6

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo como requisito parcial para
obtenção do título de mestre em
engenharia

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ticiane
Sanches Valera

São Paulo
2013

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de novembro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Massaro, Natalia

Caracterização e aplicabilidade de vidro de tela de LCD em matriz de poliamida-6 / N. Massaro. – versão corr. -- São Paulo, 2013.

115 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**1. Reciclagem 2. Tela de cristal líquido 3. Vidro particulado
4. Compósito I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.**

Dedico este trabalho à minha mãe Ângela e ao meu noivo Thierre.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Ticiane Sanches Valera pela orientação, atenção e apoio em todas as etapas desse trabalho. Obrigada por estar sempre presente! Não há nada mais gratificante para vida profissional do que trabalhar com pessoas que gostam do que fazem!

Ao Prof. Dr. Samuel Márcio Toffoli pela co-orientação e importante colaboração no desenvolvimento e conclusão desse trabalho! Muito obrigada professor pelas discussões de resultados, pelas revisões de artigo e de trabalhos de congresso. Só tenho a agradecer!

Ao meu noivo Thierre pela paciência, apoio e ajuda em tudo!

À minha mãe Ângela e às minhas irmãs Camila e Marina pelo apoio e carinho de sempre.

Ao meu tio Hélio Wiebeck por estar sempre presente e por me ajudar sempre que precisei.

Ao amigo Dr. Douglas Moraes pela indispensável contribuição na parte experimental. Douglas, sem você eu estaria perdida! Muito obrigada!

Aos amigos do Laboratório de Polímeros: Camila, Carla, Eder, Fernanda, Leice, Mariana, Natalia, Thiago e Pedro pelos momentos divertidos, pelos cafés, pelos doces (e a gente adora essa parte!). Vocês tornaram os meus dias muito melhores!

Agradeço ao amigo Fábio Sakata pela amizade, companheirismo e almoços no bandeirão!

Em especial agradeço ao amigo Kleber, pelas idas ao Mackenzie para fazer os ensaios de impacto (diversão garantida!), pela injeção dos corpos de prova, por tudo! Obrigada mesmo!

À querida aluna de iniciação Isadora, por sua contribuição na parte experimental, por seu bom humor em todas as horas! Obrigada Isa!

Aos professores Jorge Alberto Tenório e Denise Croce Romano Espinosa pelo apoio e disponibilização dos equipamentos de análises térmicas.

Ao pessoal do LATE: Daniela, Viviane, Denis, Solange, Monica e Hugo por disposição em ajudar sempre! Em especial agradeço aos alunos de Doutorado

Victor e Eduardo pela realização de análises térmicas de TG e de distribuição de tamanho de partículas.

Às amigas Tatiana e Priscila, pelas conversas, pelos almoços, pelas risadas! Vocês são demais!

À amiga Aurianny pelo companheirismo, amizade e compreensão na utilização do DSC!

Ao técnico Danilo do Departamento de Engenharia de Materiais pela dedicação e apoio em todos os momentos!

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais: Cristina, Ivo, Lívio, Patrícia, Rubens e Suellen pela disposição, dedicação e apoio.

À Valquíria do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelas análises de Difração de raios X.

Ao técnico Luís Henrique pela realização dos ensaios de impacto no Mackenzie.

À Prof^a. Dr^a. Sandra Andréia Cruz e ao técnico Rogério da UFABC pela utilização da máquina de ensaio de tração.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Pessan e ao técnico Fernando da UFSCAR, pelo uso do entalhador.

À empresa AOC, em especial ao engenheiro Nobel Matsubara, pela doação dos monitores utilizados nesse trabalho.

À Basf pela doação da Poliamida-6.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Não existem fatos, apenas interpretações”.

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Monitores de LCD (*Liquid Crystal Display*) para computador são equipamentos eletroeletrônicos que têm como destino de descarte os aterros sanitários ou a incineração. O vidro presente nas telas de LCD pode ser reaproveitado como carga em matrizes poliméricas para melhorar as propriedades mecânicas das mesmas ampliando o seu mercado de aplicação. A Poliamida-6 (PA-6) é um dos mais importantes plásticos de engenharia comercializados, devido as suas ótimas propriedades mecânicas e térmicas. Porém, a PA-6 é higroscópica e apresenta baixa estabilidade dimensional. A adição de cargas inorgânicas além de elevar o módulo de elasticidade do polímero, eleva a estabilidade dimensional devido à redução da absorção de água. Desse modo, compósitos de PA-6 reforçados com cargas particuladas provenientes de telas de LCD e microesferas de vidro, cargas usualmente empregadas pela indústria, foram processados em laboratório em extrusora dupla-rosca. Os corpos de prova foram obtidos por injeção e suas propriedades foram avaliadas por ensaio de resistência à tração, ensaio de resistência ao impacto Izod, com e sem entalhe, microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG) e difração de raios X (DRX). Os resultados indicaram que todas as cargas estudadas provocaram redução na resistência à tração da matriz de PA-6 e em sua resistência ao impacto, embora em alguns casos não tenham causado perdas significativas nos valores dos módulos de elasticidade. Embora as microesferas de vidro tenham mostrado desempenhos melhores quanto às propriedades mecânicas dos compósitos quando comparados àqueles que continham vidro particulado proveniente das telas de monitores LCD, o material reaproveitado apresenta potencial econômico e mecânico para ser usado como carga em matriz de PA-6, respeitadas as limitações mecânicas do compósito obtido.

Palavras-chave: LCD, vidro particulado, poliamida-6, compósito.

ABSTRACT

The current destination of end of life (or defective) computer Liquid Crystal Displays (LCDs) is incineration or to be discarded in landfills. However, the inorganic glass of the LCD's can be used as a filler in polymer matrices. In particular, Polyamide-6 (PA-6) is one of the most important engineering polymers in the market, due to its remarkably good mechanical properties, although presenting high hygroscopicity and low thermal stability. The presence of an inorganic filler in PA-6's can elevate its elastic modulus, while improving its thermal stability. Therefore, in this study, several properties of PA-6 composites reinforced with LCD's particulate glass were compared to PA-6 composites reinforced with industrial glass spheres, a widespread industrial filler. Samples were prepared in a laboratory twin-screw extruder followed by injection molding, and were submitted to tensile strength test, Izod-notched impact resistance test, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and thermal analyses (TG and DSC). The results indicated that all studied fillers caused reduction in the tensile strength of the PA-6 matrix and in its impact strength, although, in some cases, did not cause any significant reduction in the values of the elastic modulus. Composites containing glass microspheres showed a better performance in terms of mechanical properties when compared to the ones containing particulate glass from LCD screens. Nevertheless, the recycled glass material exhibits mechanical and economic potential to be used as filler for PA-6 matrix, once the mechanical properties limitations of the obtained composites are adequately considered.

Keywords: LCD, glass particles, polyamide-6, composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sequência das unidades básicas de um monitor de LCD visto de frente para trás.....	26
Figura 2 - Mesofase nemática:a) ilustração das moléculas alongadas e centros desalinhados, com o vetor diretor n e b) ilustração tridimensional do arranjo das moléculas da mesofase nemática.	29
Figura 3 - Mesofase colestérica: a) ilustração tridimensional da organização das moléculas na mesofase colestérica e b) esquema da disposição das moléculas nas diversas camadas dessa mesofase.....	30
Figura 4 - Mesofase esmética: a) ilustração da disposição das moléculas de forma paralela e centros alinhados em uma camada b) ilustração tridimensional do arranjo das moléculas dispostas em camadas paralelas.	31
Figura 5 - Mesofase esmética: a) tipo A- estruturada e b) tipo C- não estruturada.	31
Figura 6 - Princípio de funcionamento do LCD.....	32
Figura 7 - Estrutura de um filme polarizador..	33
Figura 8 - Camadas da película de proteção.....	33
Figura 9 - Estrutura amorfa do vidro composta por tetraedros de silício-oxigênio.	35
Figura 10 - Obtenção da PA-6 a partir da abertura do anel da caprolactma.	42
Figura 11 - Curva de difração de raios X, com a deconvolução de picos da PA-6.	44
Figura 12- Ordenamento molecular das estruturas cristalinas α e γ da poliamida-6. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio entre as cadeias.	45
Figura 13 - Estrutura química da (a) PA-6 e da (b) PA-6,6.	46
Figura 14 - Modelo do monitor utilizado no trabalho.	52
Figura 15 - Tela de LCD e componentes poliméricos do monitor, após o processo de desmontagem: a) tela de LCD, b) cobertura superior, c) cobertura	

inferior, d) folha difusora transparente, e) folha difusora opaca, f) folha difusora metalizada e g) placa polimérica.	53
Figura 16 - Unidades básicas não plásticas do monitor de LCD: a) suporte metálico com placas de circuito impresso, b) quadro metálico e c) <i>light box</i> (caixa de iluminação) com CCFL, lâmpadas fluorescentes de catodo frio.....	54
Figura 17 - Tela de LCD constituída por placas de vidro, cristal liquido e filmes polarizadores.....	55
Figura 18 - Moinho de facas utilizado para cominuição das telas de LCD.	55
Figura 19 - Tela de LCD constituída por placas de vidro, cristal liquido e filmes polarizadores cominuída em moinho de facas.	56
Figura 20 - Agitador eletromagnético e peneiras.....	57
Figura 21 - Aparato desenvolvido para a adição das cargas na extrusora.....	59
Figura 22 - Frações mássicas dos componentes de um monitor LCD.	66
Figura 23 - Distribuição granulométrica da tela de LCD triturada.....	68
Figura 24 - Curva de TG da tela de LCD moída.....	69
Figura 25 – Curva de DTG da tela de LCD moída.	69
Figura 26 - Distribuição granulométrica por dispersão de laser de amostra de vidro com partículas menores que 106 μm (peneira ABNT#150).....	74
Figura 27 - Distribuição granulométrica por dispersão de laser de amostra de vidro com partículas menores que 53 μm (peneira ABNT#270).....	74
Figura 28 - Cobertura superior e inferior do monitor de LCD, respectivamente.	75
Figura 29 - Espectro vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) obtido para a carcaça dos monitores de LCD (cobertura superior e cobertura inferior).76	
Figura 30 – Estrutura química do (a) ABS e (b) PC.	77
Figura 31 – Resultado obtido por DSC para a carcaça dos monitores de LCD (cobertura superior e inferior).	78
Figura 32 - Folhas difusoras presentes nos monitores de LCD: (1) transparente, (2) opaca e (3) metalizada.....	79
Figura 33 – Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das folhas difusoras presentes nos monitores de LCD: (1) folha transparente, (2) folha opaca e (3) folha metalizada.	80
Figura 34 – Estrutura química do PET.	81

Figura 35 - Resultados obtidos por DSC das folhas difusoras presentes nos monitores de LCD: a) folha transparente, b) folha opaca e c) folha metalizada.	82
Figura 36 - Placa polimérica presente nos monitores de LCD.	83
Figura 37 - Espectro vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) obtido para placa polimérica presente no monitor de LCD.	83
Figura 38 – Estrutura química do PMMA.	84
Figura 39 - Resultado obtido por DSC para a placa polimérica.....	85
Figura 40 - Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod sem entalhe para PA-6 e compósitos (corpos de prova não condicionados).	87
Figura 41 - Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe para PA-6 e compósitos (corpos de prova condicionados).	89
Figura 42 - Micrografias da superfície de fratura de amostras submetidas ao ensaio de resistência ao impacto Izod sem entalhe (amostras não condicionadas).	92
Figura 43 - Micrografias da superfície de fratura de amostras submetidas ao ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe (amostras condicionadas).	95
Figura 44 - Micrografias da superfície de fratura de amostras submetidas ao ensaio de resistência à tração (não condicionadas).....	97
Figura 45 - Curvas de difração de raios X da PA-6 pura e dos compósitos.	98
Figura 46 - Curvas de DSC da região de cristalização das amostras de PA-6 pura e dos compósitos, PA-6/vidro particulado e PA-6/microesferas de vidro, condicionados.	100
Figura 47 - Curvas de DSC da região de fusão das amostras de PA-6 pura e dos compósitos, PA-6/vidro particulado e PA-6/microesferas de vidro, condicionados.	100
Figura 48- Curva de DSC da região de cristalização da amostra de PA-6 pura não condicionada.	102
Figura 49- Curva de DSC da região de fusão da amostra de PA-6 pura não condicionada.	102
Figura 50- Curva de TG para a amostra de PA-6 condicionada.....	104
Figura 51 - Curva de DTG para a amostra de PA-6 condicionada.	104
Figura 52- Curva de TG para a amostra de PA-6 não condicionada.....	105
Figura 53- Curva de DTG para amostra de PA-6 não condicionada.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições de vidros comerciais.....	36
Tabela 2 - Óxidos presentes na composição química do vidro utilizado em telas de LCD	39
Tabela 3 - Concentração de metais tóxicos presentes na composição dos vidros utilizados em telas de LCD.....	39
Tabela 4 - Propriedades mecânicas da PA-6,6 e dos compósitos PA-6,6/cargas particuladas (10% em massa de carga).....	48
Tabela 5 - Propriedades mecânicas da PA-6 e do compósito PA-6 / talco com adição de 10% em massa de talco.....	48
Tabela 6 - Propriedades físicas e térmicas da PA-6 MAZMID B260 natural.	49
Tabela 7 - Propriedades mecânicas da PA-6 MAZMID B260 natural.....	50
Tabela 8 - Características da Microesfera 2900 CP-03 (com revestimento para PA-6).....	51
Tabela 9 - Características da Microesfera 2900 (sem revestimento para PA-6). 51	
Tabela 10 - Composição dos materiais utilizados no presente trabalho.	58
Tabela 11 - Composição química semi-quantitativa da tela de LCD cominuída obtida por FRX.	71
Tabela 12 - Porcentagens dos componentes do vidro E normalizadas para incorporar teor típico de óxido de boro.....	72
Tabela 13 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) das amostras: (a) folha transparente, (b) folha opaca e (c) folha metalizada.	82
Tabela 14 - Resultados dos ensaios mecânicos para PA-6 e compósitos contendo vidro particulado e microesferas de vidro (corpos de prova não condicionados).....	87
Tabela 15 - Resultados dos ensaios mecânicos para PA-6 e compósitos contendo vidro particulado e microesferas de vidro (corpos de prova condicionados)	89
Tabela 16 - Resultados de DSC para a PA-6 pura e para compósitos de PA-6/vidro particulado e PA-6/ microesferas de vidro condicionados.	101
Tabela 17- Resultados de DSC para a PA-6 pura não condicionada.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS: Acrilonitrila Butadieno Estireno

BAN: Basel Action Network

CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp

CRT: Tubo de Raios Catódicos

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG: Análise Termogravimétrica Derivada

DRX: Difração de raios-X

EPUSP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

FRX: Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HIPS: Poliestireno de Alto Impacto

ITO: Indium Thin Oxide

LCD: Liquid Crystal Display

LED: Light Emitting Diode

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PA-6: Poliamida-6

PC: Policarbonato

PCIs: Placas de Circuito Impresso

PE: Polietileno

PET: Poli (tereftalato de etileno)

PMMA: Poli (metacrilato de metila)

PMT: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

PNUMA: Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

PSA: Adesivo Sensível à Pressão

PVA: Poli (vini álcool)

PVC: Poli (cloreto de vinila)

RoHS: Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical Equipment

StEP: Solving the E-Waste Problem

t: tonelada

TAC: Triacetato de Celulose

TG: Análise Termogravimétrica

TV: Televisão

UFABC: Universidade Federal do ABC

UFSCAR: Universidade Federal de São Carlos

WEEE: Waste Eletronic and Eletronic Equipment

LISTA DE SÍMBOLOS

D₅₀: 50% da distribuição das partículas apresentam dimensões abaixo do referido valor

T: temperatura

T_c: temperatura de cristalização

T_g: temperatura de transição vítrea

T_m: temperatura de fusão

X_c: grau de cristalinidade por DSC

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	18
Objetivos do trabalho.....	20
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Monitores de LCD.....	24
2.2 Telas de LCD.....	26
2.3 Cristal líquido.....	26
2.3.1 Classificação dos cristais líquidos	27
2.3.1.1 Mesofase nemática	28
2.3.1.2 Mesofase colestérica	29
2.3.1.3 Mesofase esméctica	30
2.4 Polarizador	31
2.5 Vidro	34
2.6 Microesferas de vidro	39
2.7 Poliamida-6.....	40
2.7.1 Breve histórico.....	41
2.7.2 Polimerização.....	42
2.7.3 Estrutura e propriedades	43
2.8 Compósitos de PA-6 reforçados com cargas particuladas	47
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Materiais	49
3.1.1 Poliamida-6	49
3.1.2 Cargas.....	50
3.1.2.1 Vidro particulado proveniente de telas de LCD	50

3.1.2.2 Microesferas de vidro	50
3.2. Procedimento experimental	51
3.2.1 Desmontagem dos monitores e pesagem de seus componentes	52
3.2.2 Cominuição das telas	54
3.2.3 Separação do material por tamanho	56
3.2.4 Obtenção dos compósitos	57
3.2.5 Condicionamento dos corpos de prova obtidos na segunda etapa do trabalho.....	59
3.3 Técnicas de caracterização	60
3.3.1 Análise termogravimétrica (TG).....	60
3.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X do vidro particulado	61
3.3.3 Ensaio de perda ao fogo do vidro particulado	61
3.3.4 Análise de distribuição de tamanho de partícula	61
3.3.5 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	62
3.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	62
3.3.7 Propriedades mecânicas	63
3.3.7.1 Ensaio de resistência à tração	64
3.3.7.2 Ensaio de resistência ao Impacto Izod com e sem entalhe..	64
3.3.8 Análise da morfologia dos compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
3.3.9 Difração de raios X.....	65
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 Frações mássicas dos componentes de monitores LCD.....	66
4.2 Vidro	67
4.2.1 Classificação granulométrica das telas trituradas	67

4.2.2	Análise termogravimétrica da tela de LCD cominuída.....	68
4.2.3	Fluorescência de raios X do vidro cominuído.....	70
4.2.4	Análise de distribuição do tamanho de partículas	73
4.3	Carcaça (cobertura superior e inferior).....	75
4.4	Folhas difusoras	79
4.5	Placa polimérica	83
4.6	Caracterização dos compósitos.....	85
4.6.1	Primeira etapa – propriedades mecânicas	86
4.6.2	Segunda etapa – propriedades mecânicas	88
4.6.3	Caracterização morfológica dos compósitos obtidos na 1ª e 2ª etapas.....	91
4.6.4	Difração de raios X dos compósitos obtidos na segunda etapa .	98
4.6.5	Análise térmica - DSC e TG – dos compósitos obtidos na segunda etapa.....	99
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....		107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		109

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico tem proporcionado um aumento no número de aparelhos eletrônicos comercializados e, portanto, também no número de aparelhos descartados ^[1,2,3].

A grande demanda de mercado por esta tecnologia em relação às outras que apresentam tela plana, deve-se principalmente às vantagens agregadas a este produto, como tamanho, baixa tensão de acionamento e baixo consumo de energia ^[4]. Quando comparados aos modelos de CRTs (tubo de raios catódicos), as telas de LCD apresentam grandes vantagens, tais como *design* compacto e melhor desempenho no quesito economia de energia ^[3,5].

Os painéis de LCD apresentam um tempo de vida de 3 a 5 anos para *notebooks* e de 8 a 10 anos para monitores de TV e de computadores ^[1,6,7]. O número destes equipamentos que operam no estágio final de vida (*end-of-life*) é cada vez maior, gerando uma quantidade crescente de resíduos eletroeletrônicos a serem descartados ^[3,7,8].

Uma das formas mais comuns de descarte destes equipamentos é o aterro sanitário, seguida de incineração ^[1,3,9]. O descarte de lixo eletrônico (*e-waste*) em geral, além de contribuir para a saturação dos aterros sanitários, contamina o ambiente, pois os eletroeletrônicos apresentam em sua composição elementos nocivos à saúde, tais como metais contaminantes (chumbo, arsênio, cádmio e mercúrio) e retardantes de chama bromados ^[10,11,12]. No caso dos monitores de LCD, há as CCFL (*Cold Cathode Fluorescent Lamp*) que contêm mercúrio, e o próprio cristal líquido, considerado perigoso ao meio ambiente e à saúde humana ^[1]. Além da contaminação, há perda de materiais que podem ser recuperados e reaproveitados, como o vidro, o cobre, o ouro, a prata, entre outros ^[11,12].

Diante desta perspectiva, a reciclagem e a reutilização dos resíduos eletrônicos são alternativas para reduzir o volume de resíduos descartados em aterros sanitários e lixões, além de agregar valor aos mesmos.

Uma das formas de reciclar o vidro, um dos componentes da tela de LCD utilizada em monitores para computador, é adicioná-lo como carga em matrizes poliméricas.

A Poliamida-6 (PA-6) é um dos termoplásticos de engenharia mais utilizados no mercado devido às excelentes propriedades mecânicas, como valores de resistência ao impacto e resistência à fadiga elevados, quando comparados aos dos outros plásticos de engenharia, além das propriedades térmicas, como o elevado ponto de fusão. A desvantagem das poliamidas é que são higroscópicas e apresentam baixa estabilidade dimensional ^[13,14]. A adição de cargas inorgânicas particuladas em matrizes poliméricas tem por objetivo melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros, gerando um material com módulo de elasticidade superior ao da fase matriz pura. No caso das poliamidas, melhoram também a estabilidade dimensional devido à redução da absorção de água.

Este trabalho teve por objetivo estudar uma rota de recuperação das placas de vidro de telas de LCD de monitores pós-consumo, através de processos mecânicos de separação e de cominuição, gerando um resíduo constituído por vidro particulado e filmes poliméricos aderidos ao vidro. Esse resíduo foi reaproveitado como carga particulada em uma matriz de PA-6, de forma a obter um compósito com propriedades mecânicas compatíveis aos compósitos de PA-6 utilizados no mercado, e uma alternativa ao reaproveitamento das placas de vidro, agregando valor às mesmas, o que pode gerar, do ponto de vista econômico, um maior estímulo à sua recuperação.

Objetivos do trabalho

Desenvolver uma rota de utilização das placas de vidro de telas de LCD, empregando-as como carga em matriz de poliamida-6 (PA-6), com o objetivo de reciclar o vidro e agregar valor ao mesmo.

Para atingir-se esse objetivo, a parte experimental deste trabalho foi dividida em quatro etapas:

- Beneficiamento do vidro presente nas telas de LCD (desmontagem dos monitores, caracterização dos principais componentes, cominuição das telas e separação por tamanhos);
- Preparação dos compósitos de PA-6 e vidro particulado proveniente das telas de LCD; preparação de compósitos de PA-6 e microesferas de vidro (carga empregada em compósitos industriais de PA-6);
- Caracterização e levantamento das propriedades dos compósitos obtidos;
- Comparação entre as propriedades dos compósitos obtidos.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

Equipamentos com tela de LCD, tão atraentes aos consumidores, estão em constante aperfeiçoamento, o que implica em novas tecnologias e *designs* impressos aos mesmos, acarretando na substituição dos equipamentos mais antigos por novos, fato que vem aumentando seu descarte ^[3].

Apesar dos esforços da comunidade científica e da Lei Nacional de Resíduos Sólidos estar em fase de implementação, ainda não existe no Brasil um programa para a reciclagem e recuperação desses equipamentos, e o descarte dos mesmos ocorre principalmente em aterros sanitários e lixões.

Na Europa há uma legislação para o lixo eletrônico embasada em duas diretivas que entraram em vigor em 2003, devido ao elevado ritmo de crescimento da demanda por produtos eletrônicos. A diretiva 2002/96/EC, WEEE- *Waste Eletronicand Eletronic Equipment* tem como meta a redução da quantidade de lixo eletrônico descartado, além da adoção de um sistema de coleta seletiva para os países participantes, a responsabilização do fabricante pela implantação da logística reversa e reciclagem, e a proibição do descarte de eletrônicos em lixo doméstico pelo consumidor. Para aparelhos eletrônicos com telas de LCD, a WEEE exige a desmontagem de telas com áreas maiores que 100 cm², além de exigir a desmontagem de todas as telas que utilizem lâmpadas fluorescentes ^[12,15]. A outra diretiva, 2002/95/EC, chamada de RoHS - *Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical Equipment* - promove a substituição de seis substâncias perigosas utilizadas no processo de fabricação de eletroeletrônicos por outras não perigosas. As substâncias que devem ser substituídas são: mercúrio, chumbo, cádmio, cromo hexavalente e retardantes de chama bromados ^[12,15].

Nesse sentido, pensando em viabilizar a reciclagem de produtos eletroeletrônicos em nível mundial, as Nações Unidas criaram o StEP (*Solving the E - Waste Problem*) - Resolvendo o problema do e-lixo (lixo eletroeletrônico). A criação do StEP tem como objetivo padronizar mundialmente os processos de reciclagem de lixo eletrônico, criar e promover mercados para a reutilização

destas sucatas e promover o aumento da vida útil dos produtos eletroeletrônicos [16].

No Brasil, foi criada a lei 12.305/2010, chamada de Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada pelo Decreto 7.404/2010, que estipula um sistema de implantação de logística reversa por fabricantes, comerciantes, distribuidores e importadores de produtos eletroeletrônicos quando retornados após o uso pelo consumidor [12,17]. Porém, a lei ainda está em fase de implementação e o descarte do lixo eletrônico, em geral, ainda ocorre nos aterros sanitários. Apenas 2% do lixo eletrônico são reciclados no Brasil [18].

Além do descarte inapropriado, outro problema comum relacionado ao lixo eletrônico é a prática de exportação do mesmo por países desenvolvidos para países em desenvolvimento. A margem de lucro é significativa [10]. Porém, os países importadores não têm a tecnologia necessária para reciclar lixo eletrônico e o descarte segue a rota conhecida: aterros sanitários.

Uma campanha promovida pela BAN (*Basel Action Network*), organização mundial reconhecida pela PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) foi criada em uma tentativa de eliminar as exportações de lixo eletrônico para países em desenvolvimento [19].

Além da campanha da BAN, há a Convenção de Basiléia para o Controle dos Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e sua Disposição, que entrou em vigor em 1992, e foi firmado na Basiléia (Suíça), intermediado pelo PNUMA. Esse acordo é o de maior abrangência em relação à gestão de resíduos perigosos, e tem como principal objetivo impedir o tráfico de resíduos perigosos, monitorando o movimento transfronteiriço desse tipo de material. Porém, muitas dificuldades são enfrentadas em relação a esse assunto, uma vez que muitos países ainda não apresentam uma legislação nacional para regulamentação do lixo eletrônico [12,20,21]. O Brasil é um dentre os 176 países que ratificaram o acordo.

A importância da recuperação e reaproveitamento de componentes do lixo eletrônico pode ser exemplificada pela situação em que se encontram os aparelhos CRTs- Tubos de Raios Catódicos. O lixo eletrônico é composto muitas vezes por produtos suplantados por uma tecnologia mais recente, como é o caso dos monitores e televisores CRTs. Estes equipamentos foram aos poucos

substituídos por telas de LCD, correspondendo atualmente a aproximadamente 35% do lixo eletrônico conhecido. Espera-se que o ápice em termos de reciclagem seja atingido no período entre 2015 a 2020. Espera-se ainda que os CRTs continuem se acumulando até 2028 no Reino Unido e até 2026 nos Estados Unidos da América, uma vez que a taxa de acumulação supera a taxa de reciclagem ^[10,12].

O presente trabalho teve como objetivo reciclar o vidro presente em painéis de LCD, utilizando-o como carga particulada em matriz polimérica. Com a utilização do vidro como carga, pode-se estimular o processo de desmontagem de telas de LCD, recuperá-lo, agregar valor ao resíduo, e incentivar a reutilização dos demais componentes, fornecendo, assim, uma alternativa ao descarte das telas em aterros. Para facilitar o processo de desmontagem e recuperação de telas de LCD, além de recuperar o vidro, outros componentes principais foram quantificados e identificados.

Uma descrição mais detalhada do principal objeto deste estudo, as telas de LCD, encontra-se na revisão da literatura subsequente, com destaque para o vidro utilizado nas telas e o LCD. Descrevem-se também as principais propriedades da poliamida-6, matriz polimérica utilizada para incorporação do resíduo de vidro particulado. A revisão é concluída com o estado da arte de compósitos formados por poliamida-6 e carga particulada.

2.1 Monitores de LCD

Os monitores de LCD (*Liquid Crystal Displays*) surgiram como uma proposta tecnológica mais avançada em substituição aos monitores de Tubos de Raios Catódicos (CRTs) ^[10]. O *design* compacto com tela plana mostrou-se muito atrativo aos consumidores, além da vantagem de redução de energia elétrica, devido ao melhor desempenho no quesito economia de energia ^[3,5].

Outras tecnologias que empregam tela plana também foram desenvolvidas, tais como o plasma e o LED (*Light Emitting Diode*), porém foram suplantadas pela elevada demanda de equipamentos LCD, devido principalmente à popularização desta tecnologia e às vantagens agregadas a esse produto, como o tamanho e a baixa tensão de acionamento ^[4].

Os monitores de LCD para computador empregam em sua composição materiais pertencentes às classes de metais, cerâmicas e polímeros. Dentre esses materiais, os principais são plástico, ferro, metais não ferrosos, e vidro ^[12]. Por esse motivo, há elevada dificuldade na reciclagem desses equipamentos.

A unidade plástica dos monitores, carcaça (cobertura superior e inferior), geralmente é fabricada utilizando polímeros termoplásticos como o ABS, copolímero constituído por acrilonitrila, butadieno e estireno, e HIPS, poliestireno de alto impacto. A blenda de PC (policarbonato)/ABS também é muito utilizada para a fabricação das carcaças poliméricas ^[22]. Esses polímeros, juntamente com o PVC poli (cloreto de vinila), fazem parte de muitos equipamentos eletrônicos em geral. O PVC é uma ótima opção para a fabricação de eletrônicos, pois não propaga chama quando queimado, além de ser um bom isolante térmico e elétrico, e resistente a choques. Porém, se queimado pode formar dioxinas e furanos, que são nocivos à saúde. O ABS apresenta boa resistência química e brilho, porém como o HIPS, propaga chama, e por isso retardantes à chama são muito utilizados em conjunto com esses polímeros ^[12].

O quadro metálico que apoia e protege o substrato de vidro é feito geralmente de zinco, alumínio ou ferro ^[1].

A tela de LCD, principal componente de um monitor, apresenta uma estrutura organizacional complexa ^[1]. O filme de cristal líquido é composto principalmente por uma mistura de compostos: bifenilo, azometina, pirimidina ou

difluorfenileno. Cada tela de LCD tem 0,6 mg de cristal líquido por cm^2 , o que representa 0,2% da massa total do monitor ^[18,23]. O cristal líquido é protegido por duas placas delgadas de vidro, de 0,4 a 1,1 mm de espessura, formando um sanduíche. Um filme de ITO (óxido de índio dopado com óxido de estanho) reveste a parte interna das placas e é utilizado na condução de eletricidade para o cristal líquido, no qual a imagem é formada ^[1,2,6,23]. A tela apresenta, aderida às superfícies externas das placas de vidro (que não estão em contato com o cristal líquido), filmes poliméricos multicamada que funcionam como polarizadores de luz.

Após a tela de LCD encontram-se folhas difusoras, designadas nesse trabalho por folha difusora metalizada, folha difusora opaca e folha difusora transparente, para facilitar a identificação das mesmas. Em seguida, há uma placa de poli (metil metacrilato), cujo nome comercial é Perspex. Essa placa de PMMA, junto com as a folhas difusoras, encontram-se dentro da *light box* (caixa de iluminação), que é um suporte metálico que contém as lâmpadas CCFL, do inglês *Cold Cathode Fluorescent Lamp* (Lâmpadas Fluorescentes de Catodo Frio). As CCFL são lâmpadas de mercúrio que se encontram dispostas na *light box*, equidistantes entre si. O número de lâmpadas pode variar de um monitor para outro, de acordo com o tamanho do aparelho ^[3]. Em seguida há um suporte metálico que contém as PCIs (Placas de Circuito Impresso).

As PCIs são compostas por um material base chamado de laminado. Esse material pode apresentar variações quanto à sua composição, que pode ser de fenolite, resina fenólica impregnada em papelão; composite, resina fenólica com adição de fibra de vidro, ou ainda de material cerâmico. Os componentes eletrônicos são montados sobre o laminado, que recebe um recobrimento de cobre antes da montagem ^[12]. As PCIs empregam vários metais em sua composição como cobre, ferro, níquel, zinco, ouro, prata e estanho, além de materiais plásticos e cerâmicos ^[3,12].

A Figura 1 apresenta, de forma esquemática, a sequência em que os componentes, citados anteriormente, estão arranajados em um monitor de LCD.

Figura 1 - Sequência das unidades básicas de um monitor de LCD visto de frente para trás.
Adaptado de ^[3].

As estruturas da tela de LCD e seus constituintes serão abordados com mais detalhes na seção seguinte.

2.2 Telas de LCD

Painéis de LCD têm sido utilizados desde a década de 1970, em aparelhos eletrônicos pequenos, como calculadoras e relógios. Atualmente, o uso de painéis de LCD foi estendido para celulares, televisões de tela plana, *notebooks*, *tablets*, monitores de computadores e monitores de *cockpits* de aeronaves ^[24]. Os dispositivos e equipamentos eletrônicos que utilizam telas de LCD contêm como material base o cristal líquido.

2.3 Cristal líquido

O cristal líquido apresenta propriedades que o difere da maioria dos materiais. São compostos orgânicos que sofrem pelo menos duas transições de fase quando aquecidos. Com o aumento da temperatura os materiais,

geralmente, alteram do estado sólido para o líquido, e do líquido para o gasoso. O material líquido cristalino apresenta dois processos de fusão ^[25].

Em 1888, Austrian Botanist Friedrich Reinitzer estudou o colesterol em plantas e sintetizou um éster, benzoato de colesteril ($C_{34}H_{50}O_2$), que apresentou uma fase, entre as fases sólida e líquida, caracterizada como mesomórfica. Esta fase coexistia entre as temperaturas de 146,6°C, ponto de fusão em que era obtido um líquido turvo e colorido, e a temperatura de 180,6°C, em que o líquido fundia novamente e tornava-se transparente ^[2,25,26].

Otto Lehmann, na mesma época constatou que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol ao fundirem passavam por estágio intermediário entre o sólido e o líquido, no qual o líquido era birrefringente. Lehmann chamou esses materiais de líquido-cristalino, uma vez apresentavam a ordenação das moléculas semelhante ao dos sólidos e demonstravam a fluidez característica de um material líquido ^[2,26].

A ordem molecular dos cristais líquidos é intermediária à dos materiais sólidos e líquidos. O estado da matéria transita entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a falta de ordem de longo alcance dos gases e líquidos isotrópicos ^[26,27]. Assim, é característica deste tipo de material apresentar mesofase, que é o estado da matéria que apresenta características dos sólidos, como ordenação ou anisotropia, e do líquido, como fluidez e tensão superficial ^[2].

Quanto às propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, estas são anisotrópicas, assim como um sólido cristalino que apresenta anisotropia nestas propriedades. Já as propriedades mecânicas são bastante parecidas com a dos materiais líquidos, devido à sua fluidez ^[2,26].

2.3.1 Classificação dos cristais líquidos

Os cristais líquidos podem ser classificados em termotrópicos e liotrópicos, de acordo com os parâmetros de maior influência na formação da fase líquido-cristalina ^[2,26,28].

Os termotrópicos apresentam transição de fase quando há alteração no parâmetro de temperatura, ou seja, a fase líquido cristalina exibe-se no estado fundido, induzida pelo calor. São constituídas por substâncias orgânicas compostas por moléculas que apresentam simetria alongada ou em forma de discos [2,26,29].

Já os liotrópicos formam a mesofase de cristal líquido em solução, induzida por um solvente, e a transição de fase depende da concentração dos componentes na mistura. A mistura é constituída por compostos anfifílicos e solventes, sendo a água o solvente geralmente utilizado [2,24,26,30].

Os cristais líquidos também podem ser classificados de acordo com o tipo de mesofase formada. Três classes foram propostas, baseadas nas propriedades estruturais e na ordem molecular apresentada. Estas mesofases são chamadas de nemática, colestérica e esméctica [2,24,26,31].

2.3.1.1 Mesofase nemática

A mesofase nemática é a mesofase utilizada para a fabricação de eletroeletrônicos que contêm *display* de cristal líquido. Apresenta moléculas em forma de bastão, alinhadas em relação a um vetor chamado de diretor, $\vec{n}$. Apresentam ordem orientacional de longo alcance, devido à sua forma alongada, porém a ordem posicional é de curto alcance, pois os centros das moléculas não se encontram alinhados [2,26]. As moléculas, em geral são paralelas entre si e sob a ação de um campo elétrico suas propriedades ópticas são alteradas devido à reorientação molecular provocada pela presença do campo elétrico [31,32]. A Figura 2 ilustra a organização das moléculas para essa mesofase.

Figura 2 - Mesofase nemática: a) ilustração das moléculas alongadas e centros desalinhados, com o vetor diretor $\vec{n}$ e b) ilustração tridimensional do arranjo das moléculas da mesofase nemática ^[32,33].

2.3.1.2 Mesofase colestérica

A mesofase colestérica é muito semelhante à mesofase nemática, porém apresenta camadas. Essas camadas apresentam uma ordenação de moléculas muito parecidas à apresentada na mesofase nemática ^[2,26,32,33].

Este tipo de organização foi observado pela primeira vez em um éster de colesterol, por isso essa mesofase recebeu o nome de colestérica. Os cristais líquidos pertencentes a esse grupo apresentam uma coloração forte, que pode ser alterada variando-se parâmetros como pressão, temperatura, campo magnético e elétrico ^[34]. A Figura 3 apresenta a estrutura organizacional da mesofase colestérica.

Figura 3 - Mesofase colestérica: a) ilustração tridimensional da organização das moléculas na mesofase colestérica e b) esquema da disposição das moléculas nas diversas camadas dessa mesofase ^[32,33].

2.3.1.3 Mesofase esmética

É a mesofase que mais se aproxima de um sólido, de aspecto turvo e viscoso. Apresentam camadas empilhadas de forma ordenada, e em cada camada as moléculas estão alinhadas paralelamente entre si. Entre as três mesofases, esta é a mais organizada. Pode apresentar algumas variantes, porém as de maior destaque são os tipos conhecidos como A (estruturada) e C (não estruturada), que diferem entre si devido à relação entre a direção do vetor diretor e o vetor normal à camada. No tipo A, o diretor $\vec{n}$ localiza-se ao longo da normal à camada, enquanto no tipo C o diretor é inclinado em relação ao vetor normal à camada ^[2,24,26,34]. As Figuras 4 e 5 ilustram a organização das moléculas para a mesofase esmética e as variantes do tipo A e tipo C, respectivamente.

Figura 4 - Mesofase esméctica: a) ilustração da disposição das moléculas de forma paralela e centros alinhados em uma camada b) ilustração tridimensional do arranjo das moléculas dispostas em camadas paralelas ^[32,33].

Figura 5 - Mesofase esméctica: a) tipo A- estruturada e b) tipo C- não estruturada ^[32].

2.4 Polarizador

Os filmes analisador e polarizador, conhecidos muitas vezes apenas por polarizador traseiro e polarizador dianteiro, são componentes essenciais para o funcionamento da tela de LCD. A luz proveniente da *light box* (caixa de iluminação) é polarizada quando atravessa os filmes polarizadores aderidos às superfícies externas das placas de vidro. O feixe de luz incidente, que oscila em todas as direções, ao atravessar o primeiro dos filmes polarizadores passa a oscilar apenas na direção vertical e as demais componentes ficam retidas. À medida que atravessa a molécula de cristal líquido o feixe polarizado sofre torção em sua direção de polarização, de maneira que ao passar pelo segundo polarizador o feixe emerge na horizontal, a 90° em relação à direção de incidência ^[32,35].

Sob a ação de um campo elétrico o cristal líquido se rearranja e perde a capacidade de desviar a luz polarizada, resultando num estado escuro, quando visto pelo observador. Variando-se a tensão sobre os eletrodos que controlam a intensidade da luz dos pixels, formados por três pontos encobertos por filmes coloridos (vermelho, verde e azul), construídos na forma de uma grade com o filme de ITO, obtém-se a imagem formada. A Figura 6 apresenta um esquema do funcionamento do LCD sem tensão e com tensão aplicada, respectivamente [4,35].

Figura 6 - Princípio de funcionamento do LCD [4,35].

O polarizador é um filme multicamada. A Figura 7 apresenta a sequência de camadas que o constitui.

Figura 7 - Estrutura de um filme polarizador. Adaptado de ^[4,7].

A primeira camada é formada por uma película de proteção, de PE (polietileno) ou PET (polietileno tereftalato), sendo o PET mais utilizado. A película é composta por camadas sequenciais de anti-poluente, anti-estático, PET, adesivo sensível à pressão (PSA) e PET novamente, porém revestido com silicone. A Figura 8 ilustra um esquema da estrutura da película de proteção ^[4].

Figura 8 - Camadas da película de proteção. Adaptado da referência ^[4].

A película tem como função proteger o filme polarizador de danos e contaminação durante transporte do filme. É removida quando o painel de LCD é fixado ao polarizador ^[4,36,37].

Em seguida, uma segunda camada, constituída de TAC (tri-acetato de celulose) com superfície tratada é colada ^[4,6]. O TAC é utilizado devido à sua elevada transmissão de luz, baixa birrefringência, elevada estabilidade térmica e resistência à umidade. Além de evitar o encolhimento ou o inchamento do filme de PVA (quarta camada), o que pode ocorrer quando a temperatura e a umidade

do filme polarizador são alteradas, o TAC impede que o iodo presente nesse material evapore ^[4]. O iodo atua como um material dicróico, ou seja, ele absorve luz polarizada. A camada de PVA contendo iodo é a camada funcional para a produção de luz polarizada.

Posteriormente, mais uma camada de TAC é adicionada, porém essa camada contém um filme de compensação. Em sequência um adesivo sensível à pressão (PSA) é colocado. Este adesivo consiste em uma camada de acrílico formada por alquilacrilato e copolímeros agentes de ligação cruzada, como compostos à base de epóxi e isocianato ^[4].

Finalmente, o filme de liberação, que consiste em uma película de PET revestida de silicone, é adicionado ^[38]. Esse filme tem como função proteger a camada de PSA. O filme de liberação é removido quando o polarizador é acoplado ao painel de LCD. O revestimento de silicone facilita a remoção desse filme, evitando que qualquer tipo de selante residual permaneça na camada de PSA ^[4].

2.5 Vidro

O vidro presente no painel de LCD apresenta-se sob a forma de duas placas delgadas, que contêm o filme de cristal líquido inserido entre elas. Os filmes polarizadores revestem a superfície externa das placas e uma camada de ITO reveste-as internamente.

O reaproveitamento do vidro proveniente de LCD tem sido estudado por alguns autores ^[6,8,9,39], os quais propõem a utilização do rejeito pós-consumo na construção civil, empregando-o na fabricação do concreto, em substituição à areia ^[6,8], e na produção de tijolos ^[9], em que também é utilizado em substituição à areia. Em Taiwan, a prática da utilização do vidro proveniente de telas de LCD em construção civil tem sido uma medida adotada para reutilizar o vidro e preservar a areia, matéria-prima base para esse tipo de indústria, além de evitar o descarte dos rejeitos em aterros sanitários ^[39].

Em geral, a composição dos vidros pode variar de acordo com a finalidade e a área de aplicação. O principal constituinte do vidro é a molécula de SiO_4 .

Tetraedros de silício-oxigênio formam uma rede tridimensional, na qual os tetraedros estão ligados pelo vértice, através do compartilhamento de um átomo de oxigênio por dois átomos de silício. Dessa forma, todos os quatro átomos de oxigênio de um tetraedro podem ser compartilhados, originando uma rede tridimensional que apresenta ausência de regularidade, caracterizando o vidro como um material amorfo, como ilustrado na Figura 9 ^[40].

Figura 9 - Estrutura amorfa do vidro composta por tetraedros de silício-oxigênio. Adaptado de ^[41].

Outros compostos podem ser adicionados para se obter determinadas propriedades. A adição de óxido de boro (B_2O_3), por exemplo, torna o vidro resistente a altas temperaturas e a choques térmicos, como o tipo pyrex, além de torná-lo muito resistente a ataques químicos e, portanto, muito utilizado em vidrarias de laboratório ^[40].

O vidro sodo-cálcico, um dos tipos mais comuns de vidros comerciais que constitui garrafas, portas e janelas, tem em sua composição átomos de sódio e de cálcio, chamados de modificadores de rede. Esses átomos quando presentes no vidro rompem a estrutura dos tetraedros de SiO_4 e formam ligações iônicas com os átomos de oxigênio dos tetraedros. Consequentemente, a rede tridimensional é rompida, pois esses átomos de oxigênio não são mais

compartilhados por dois átomos de silício. Por essa razão, alguns óxidos alcalinos são adicionados ao vidro como fundentes, pois diminuem a viscosidade do mesmo, abaixando a sua temperatura de amolecimento ^[40]. Os óxidos de chumbo (PbO) e de magnésio (MgO) também atuam como um fundente do vidro, modificando a rede de SiO₄.

Alguns óxidos, como B₂O₃, GeO₂ e P₂O₅, contém cátions que podem substituir o silício na rede e são, portanto, chamados de formadores de rede ^[40,42,43].

Existem várias formulações para as composições de vidro em função da aplicação, processo de formulação e disponibilidade de matérias-primas ^[40]. A Tabela 1 apresenta algumas composições utilizadas em vidros comerciais.

Tabela 1 - Composições de vidros comerciais. Adaptado de ^[40].

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO
Sodo-cálcicos	Embalagem	72,0	2,0	-	12,5	1,0	11,0	1,5	-
	Plano	71,0	1,0	-	13,5	0,5	10,0	4,0	-
Borossilicato	Pyrex	79,0	2,0	13,0	5,5	-	-	-	-
	Fibra de isolamento	66,0	1,5	3,5	15,5	1,0	8,0	4,0	-
Chumbo	Cristal	56,0	-	-	4,0	12,0	2,0	2,0	24,0
	Lente	32,0	-	-	1,0	2,0	-	-	65,0
Aluminoborossilicato	Fibra de reforço	55,0	15,0	7,0	-	-	19,0	4,0	-
	Farmacêutico	72	6	11	7	1	1	-	-
	Tubo de combustão	62,0	17,0	5,0	1,0	-	8,0	7,0	-

Os vidros apresentados na Tabela 1 pertencem às principais famílias de vidros: sílica vítrea, silicatos alcalinos, vidros sodo-cálcicos, vidros ao chumbo, vidros borossilicato e vidros aluminoborossilicato ^[40].

Os vidros de sílica vítrea são obtidos pelo aquecimento da areia de sílica ou de cristais de quartzo a uma temperatura acima do ponto de fusão da sílica,

que é de 1725°C. Esse processo é lento tanto para a obtenção da sílica cristalina quanto da sílica vítrea devido à natureza de rede tridimensional de ambas as sílicas. Há um segundo método para a fabricação da sílica vítrea, por deposição de vapor. Essa técnica consiste na coleta de partículas finas de sílica consolidadas em substrato aquecido a temperaturas acima de 1800°C. As partículas finas são obtidas pela reação de tetracloreto de silício com oxigênio a temperaturas superiores a 1500°C. A sílica vítrea produzida por essa técnica apresenta elevada pureza e por isso é utilizada para a produção de fibras ópticas. Esse tipo de vidro apresenta baixo coeficiente de expansão térmica e, portanto, favorece aplicações que necessitem de materiais resistentes ao choque térmico e que apresentem estabilidade dimensional. Dentre as aplicações da sílica vítrea destacam-se janelas de veículos espaciais e espelhos astronômicos ^[40].

Os vidros sodo-cálcicos apresentam em sua composição óxidos alcalinos incorporados como carbonatos. Esses óxidos são adicionados para reduzir a viscosidade do vidro fundido, pois eles auxiliam na geração de oxigênios não pontantes, que são oxigênios que não são compartilhados por dois átomos de silício. A adição de óxidos alcalinos diminui a resistência química do vidro, tanto que em altas concentrações de álcalis o vidro é solúvel em água. Esses vidros são utilizados em películas protetoras, produtos de limpeza e em adesivos ^[40].

Os vidros ao chumbo são utilizados para a produção de copos e taças que são chamados de cristal. A adição de chumbo na forma de óxido é muito utilizada como modificador de rede, mas pode atuar na composição do vidro como um formador de rede. O chumbo é um bom modificador de rede e diferentemente dos óxidos alcalinos não contribui para a redução de resistividade elétrica, por isso é muito utilizado na indústria eletroeletrônica. O chumbo confere ao vidro maior índice de refração, característica relevante para aplicações ópticas, além de propiciar incremento de brilho, que se faz desejável para a produção dos artefatos de cristais ^[40].

Os borossilicatos contêm boro em sua composição na forma de óxido, que sozinho consegue originar um vidro resfriando-o a partir de temperaturas acima de 460°C, que é a sua temperatura de fusão. O boro apresenta uma coordenação trigonal plana e, portanto, quando adicionado em silicatos com

baixo teor de alcalinos, proporciona uma redução da coesão na estrutura tridimensional do vidro. Assim, pode ser utilizado como modificador de rede, em substituição aos óxidos alcalinos. Em vidros comerciais, em que se faz necessária resistência ao choque térmico, o óxido de boro é empregado como agente fluxante, pois como um elemento formador de rede gera um menor coeficiente de expansão térmica, quando comparado a outros elementos modificadores de rede ^[40].

A adição de alumina (óxido de alumínio) aos vidros silicatos alcalinos provoca um aumento de viscosidade, em elevadas temperaturas. Nesse tipo de vidro, a alumina atua como um formador de rede, apresentando uma coordenação semelhante à da sílica. Como o alumínio é um átomo trivalente, diferentemente do silício que é tetravalente, a coordenação tetraédrica da alumina reduz o número de oxigênios não pontantes, aumentando a coesão da estrutura vítrea. Dessa forma, estes vidros são mais resistentes termicamente, quando comparados aos vidros sodo-cálcicos ou aos borossilicatos. São empregados para a fabricação de tubos de combustão, fibras de reforço, entre outros ^[40].

De acordo com alguns estudos ^[6,8,39,44] a composição química dos vidros das telas de LCD pode variar, porém a SiO_2 é um componente presente em todos os resultados de caracterização obtidos, uma vez que é o formador de rede do vidro. Outros elementos presentes nas composições, em geral, são Al_2O_3 e F_2O_3 . Elementos contaminantes como o chumbo e o cromo também foram encontrados em alguns estudos ^[8,9,39,45], mas de acordo com a regulamentação para elementos tóxicos vigente nos países que realizaram as pesquisas, os níveis detectados para todos os elementos tóxicos estavam abaixo dos limites estabelecidos. As Tabelas 2 e 3 apresentam, respectivamente, algumas composições do vidro de tela de LCD e dos metais tóxicos presentes nos mesmos.

Tabela 2 - Óxidos presentes na composição química do vidro utilizado em telas de LCD

Componentes (% em massa)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	SO ₃	Referência
6,040	1,620	0,910	0,261	0,132	-	-	-	0,0196	-	[8]
64	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	[9]
62,48	16,67	9,41	2,70	0,64	0,2	0,01	0,01	0,2	-	[45]
62,48	16,76	9,41	2,70	0,64	1,37	0,01	0,01	0,2	-	[46]
62,48	18,10	0,19	5,78	0,04	0,04	-	-	0,92	2,93	[44]
72,84	-	-	20,06	0,3	-	-	-	-	-	[39]

Tabela 3 - Concentração de metais tóxicos presentes na composição dos vidros utilizados em telas de LCD.

Componente	In	Zn	Sn	Cu	Hg	Cr	Ni	Pb	Referência
	102	17,8	14,2	9,14	6,057	5,56	4,69	0,167	[8]
(mg/kg)	-	0,5	-	5,1	-	1,07	-	3,2	[9]
	-	77	-	11	-	11	-	5	[39]

Segundo os autores desses trabalhos ^[8,9,39] as concentrações obtidas por lixiviação das telas de LCD está dentro dos padrões de regulamentação para metais tóxicos estabelecidos pelos países nos quais os estudos foram realizados.

2.6 Microesferas de vidro

As microesferas de vidro são um tipo de carga ou reforço inorgânico que ao serem incorporadas a um polímero puro alteram as propriedades do mesmo. Estas modificações são estratégicas para aprimorar as propriedades físicas ou químicas de uma matriz polimérica. Dentre as vantagens proporcionadas pelas

cargas pode-se citar o aumento da estabilidade dimensional, elevação da dureza e do módulo de elasticidade e aumento da densidade do material obtido, em relação ao polímero puro ^[42].

As microesferas de vidro são partículas esféricas menores do que 200 µm. Em relação às outras cargas, que não sejam esféricas, tais como flocos, grânulos, fibras, partículas assimétricas, entre outras, apresentam menor elevação da viscosidade quando comparadas com o mesmo volume de adição das outras cargas. Isto se deve ao fato de a razão entre a área e o volume das microesferas ser menor do que das outras cargas mencionadas ^[47]. Devido ainda a sua forma esférica apresentam vantagens como comportamento isotrópico e contrações uniformes em todas as direções ^[42].

As microesferas, além de serem fabricadas em vidro podem ser fabricadas em cerâmica cristalina, zinco, carbono, grafite, ou ainda de polímeros, como poliestireno, acrílicos e poli (cloreto de vinila) ^[47].

2.7 Poliamida-6

A poliamida-6 (PA-6), juntamente com a poliamida-6,6 (PA-6,6), é um dos polímeros de engenharia mais consumidos no mercado de termoplásticos devido às suas ótimas propriedades, como: altos valores de resistência ao impacto e de resistência à fadiga; e resistência térmica, como o elevado ponto de fusão, quando comparado aos outros polímeros de engenharia ^[14]. Na América do Sul o consumo dessas poliamidas é de aproximadamente 30.000 t/ano, sendo o Brasil o principal responsável por esse consumo, com 24.000 t/ano ^[14]. Na Europa, a poliamida é um dos plásticos de engenharia mais consumidos, representando 48% do consumo de plásticos do mercado europeu ^[13]. A área de aplicação desses termoplásticos na engenharia é ampla e diversificada, englobando áreas da indústria automobilística, de eletrônicos, de construção e de engenharia mecânica leve e de precisão ^[14].

2.7.1 Breve histórico

As primeiras poliamidas foram sintetizadas por um grupo de pesquisa da empresa *DuPont*, liderado pelo pesquisador americano Wallace H. Carothers. Carothers sintetizou poliésteres de peso molecular entre 2500 e 5000 e poliamidas com grau de polimerização 30, antes de obter poliamidas de alto peso molecular, de até 25000. As poliamidas de baixo peso molecular eram duras, insolúveis e cerosas ^[48,49].

A poliamida-6,6 foi a primeira a ser sintetizada por Carothers e colaboradores pela policondensação de hexametileno diamina e ácido adípico. As poliamidas são obtidas por uma reação de condensação, em que há a formação de uma molécula de baixo peso molecular (água). Carothers percebeu, então, que era necessário retirar a água formada no processo de síntese para obter polímeros com cadeias cada vez maiores ^[48,49].

As poliamidas produzidas pela *DuPont* ficaram conhecidas como Nylon, marca registrada pela empresa e termo genérico usado para designar estes materiais ^[49].

A produção do Nylon foi estimulada pela demanda comercial de fibras têxteis. Da observação das moléculas que compunham as fibras naturais, como a celulose que compõe o algodão, pesquisadores criaram as fibras artificiais, a partir de polímeros de hidrocarbonetos extraídos do petróleo. As peças de Nylon fabricadas por moldagem ganharam o mercado por volta de 1950, apesar de serem produzidas desde 1941. As fibras de nylon foram produzidas comercialmente em 1940 pela *DuPont* ^[49].

As poliamidas são consideradas, devido às suas propriedades mecânicas, os primeiros plásticos de engenharia produzidos, e até os dias de hoje representam uma parcela grande do mercado de termoplásticos. Entre as fibras sintéticas, as de poliamida ainda continuam sendo uma das mais comercializadas, devido às propriedades de resistência ao desgaste e ao tracionamento. É muito utilizada na fabricação de meias, biquínis, velcros e linhas de pesca, além de ser muito empregada na produção de peças plásticas ^[14].

2.7.2 Polimerização

As poliamidas podem ser obtidas quimicamente por uma reação entre diamina e ácido dibásico ou baseadas em aminoácidos e lactamas ^[50]. Existem vários tipos de poliamidas, tais como, 6; 6,6; 6,9; 6,10; 6,12; 11 e 12, e todas são especificadas por números que indicam a quantidade de átomos de carbono nas unidades monoméricas originais. As poliamidas que apresentam um único número são derivadas de aminoácidos ou lactamas, e as que apresentam dois números são provenientes da reação entre diaminas e ácidos dibásicos. O primeiro número designa o número de carbonos existentes na cadeia da diamina e o segundo refere-se ao número de carbonos que compõe a cadeia do ácido dicarboxílico ^[14].

A PA-6, junto com a PA-6,6, são as mais estudadas, academicamente e industrialmente, por serem as mais comuns. A PA-6 é obtida pela abertura do anel da caprolactama, apresentado na Figura 10, que ocorre somente na presença de água, em temperaturas acima de 200°C. A abertura do anel gera uma bifuncionalidade no monômero, que reage com os outros monômeros e forma a cadeia da PA-6 ^[14].

Figura 10 - Obtenção da PA-6 a partir da abertura do anel da caprolactma ^[42,51].

A caprolactama, obtida a partir da reação entre amônia e ciclohexano, é uma molécula que possui seis átomos de carbono e grupos de ácido carboxilílico (-COOH) e amina (-NH₂).

Durante a síntese da PA-6, por uma reação em etapas, moléculas de baixo peso molecular, como a água, se formam e precisam ser retiradas, pois o aumento de concentração das moléculas de baixo peso molecular deslocam o

equilíbrio da reação no sentido de consumo da PA-6, impedindo a obtenção da mesma com elevada massa molecular, cujo aumento, por sua vez, influencia nas propriedades finais do polímero, como a resistência mecânica ^[52]. Esta reação de obtenção da PA-6 ocorre dentro de um reator, sendo o polímero produzido de forma contínua. Cerca de 10% do monômero não reage e é necessário extraí-los do reator por meio de uma lavagem com água desmineralizada a 95°C. Em uma unidade de recuperação de lactama, a água de lavagem com o monômero e produtos parcialmente polimerizados é tratada para realimentar o processo. A PA-6 sintetizada é lavada e seca em secadores contínuos, em meio de nitrogênio aquecido e seco, para eliminar o excesso de umidade ^[49].

2.7.3 Estrutura e propriedades

A PA-6 é um termoplástico semicristalino que apresenta três estruturas cristalinas α , γ e β . De acordo com literatura ^[53,54,55], a forma cristalina α é predominante e menos de 3% das estruturas estão na forma γ . A estrutura β é metaestável e se forma quando a PA-6 é submetida a resfriamento rápido. A formação dessas estruturas depende do histórico térmico, das condições de processamento, da presença de cargas e das condições de cristalização ^[56,55].

A fusão das estruturas γ e α ocorrem nas temperaturas de 215 e 225°C, respectivamente. Na cristalização, há o favorecimento da formação da estrutura cristalina γ , quando o processo de cristalização ocorre em temperaturas menores do que 130°C. A cristalização em temperaturas acima de 190°C gera apenas a estrutura cristalina α . A estrutura α é mais estável e sua formação é favorecida em resfriamentos lentos, a temperaturas mais altas. Já a forma cristalina γ tem sua formação favorecida em condições de resfriamentos rápidos, a temperaturas mais baixas ^[55,57,58].

Por meio da técnica de difração de raios X (DRX) podem-se determinar os picos de reflexão referentes às estruturas cristalinas da PA-6. A estrutura cristalina γ apresenta dois picos de reflexão, um em $2\theta = 10,5^\circ$, que corresponde ao plano cristalino (020), e outro em $2\theta = 21^\circ$, que corresponde ao plano (001). A

estrutura α apresenta um pico de reflexão em $2\theta = 20^\circ$, referente ao plano (200), que corresponde à distância entre as ligações de hidrogênio do grupo N-H e C=O, e outro pico localizado em $2\theta = 24^\circ$, referente ao plano (002), correspondente à distância entre as camadas de ligações de hidrogênio. Em $2\theta = 20,8^\circ$ pode-se encontrar um halo referente à parte amorfa do polímero [55,56,59,60]. A Figura 11 apresenta uma curva de difração de raios X, com a deconvolução de picos da PA-6.

Figura 11 - Curva de difração de raios X, com a deconvolução de picos da PA-6 [55,57].

As formas α e γ tem estrutura monoclinica, mas o que as difere é o empacotamento molecular, que está relacionado à forma como ocorrem as ligações de hidrogênio. Na estrutura α as ligações ocorrem no mesmo plano entre os grupos N-H e C=O, entre as cadeias antiparalelas. Já na estrutura γ as ligações de hidrogênio são formadas entre cadeias paralelas, com o deslocamento do grupo amida a 60° nos planos zigue-zague [55,56]. A Figura 12 mostra o arranjo molecular apresentado pelas estruturas cristalinas α e γ , respectivamente.

Figura 12- Ordenamento molecular das estruturas cristalinas α e γ da poliamida-6. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio entre as cadeias ^[55,61].

O grau de cristalinidade da poliamida sofre influência direta da concentração de grupos amida (CONH) presentes nas moléculas e da simetria molecular. Na PA-6, como as unidades repetitivas são mais curtas entre os grupos amida, a cadeia assume uma conformação zigue-zague planar com formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias, devido à atração entre os grupos funcionais compostos por átomos polares, o nitrogênio da amida e o oxigênio da carbonila. Dessa forma, o polímero formado apresenta um arranjo tridimensional ordenado, gerando um alto grau de cristalinidade ^[14,62].

Propriedades como o ponto de fusão elevado, 220°C, estabilidade térmica e mecânica deve-se às ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias do polímero. A cristalização também é facilitada por este tipo de ligação. O restante da cadeia é unido por ligações mais fracas, do tipo van der Waals ^[63]. A Figura 13 apresenta a estrutura química da PA-6 e da PA-6,6.

(a)

(b)

Figura 13 - Estrutura química da (a) PA-6 e da (b) PA-6,6 ^[12,42].

A temperatura de transição vítrea (T_g) das poliamidas ocorre entre 25°C e 55°C, ou seja, acima desta temperatura a tenacidade do polímero aumenta. As poliamidas apresentam, em geral, boas propriedades mecânicas e químicas. Combinam tenacidade e rigidez, baixo coeficiente de atrito e resistência térmica. São resistentes quimicamente à sais em soluções neutras ou alcalinas, cetonas, ésteres, alcoois e ácidos orgânicos. Não apresentam muita resistência à solução diluída de ácidos inorgânicos e hidrocarbonetos clorados. São solúveis em ácido acético, ácido fórmico concentrado e fenóis ^[14].

A água atua como plastificante nesse polímero, separando as cadeias moleculares, reduzindo a cristalinidade e a T_g , de um valor da ordem de 50°C para 0°C. As ligações de hidrogênio tem natureza higroscópica, ou seja, absorvem água, transformando-se em hidroxilas. As propriedades mecânicas também são afetadas, reduzindo-se resistência à tração, módulo de elasticidade, rigidez e resistência à fluência. Já a tenacidade e a resistência ao impacto são aumentadas. A cinética de cristalização do polímero também sofre influência da absorção de água, uma vez que reduz a T_g do polímero. No caso de peças moldadas expostas a teores de umidade, a cristalização ocorre de forma muito lenta, acarretando em encolhimento das peças, que irão se estabilizar dentro de um período de dois anos. Esse efeito é mais marcante na PA-6,6. A PA-6 apresenta facilidade no processamento e o grau de encolhimento das peças pós- moldagem é menor ^[14,64].

A absorção de água, portanto, é um fator crítico para as poliamidas, visto que o teor de umidade reduz o grau de cristalinidade, deteriorando propriedades de resistência, como tração, rigidez e fluência, que são propriedades que aumentam com o aumento do grau de cristalinidade do polímero. Por outro lado, a tenacidade e a resistência ao impacto melhoram substancialmente. Portanto,

para que as polímidas atinjam um grau de tenacidade ótima, com a absorção de 1 a 2% de umidade, seus produtos não podem ser colocados instantaneamente em serviço.

Uma forma de melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade dimensional das poliamidas é adicionar aditivos, cargas e reforços. Outros agentes modificadores podem ser adicionados, tais como: pigmentos, estabilizantes, lubrificantes e modificadores de impacto ^[12,13,42].

2.8 Compósitos de PA-6 reforçados com cargas particuladas

As cargas particuladas são muito utilizadas industrialmente como reforço em matriz de PA-6 para promover a estabilidade dimensional de peças injetadas, aumentar a rigidez e a resistência à tração do polímero, ou por questões econômicas, diminuir o volume da matriz utilizada. Efeitos como a contração na moldagem e a plastificação do polímero por absorção de água também são reduzidos, pois há diminuição da quantidade do polímero hidroxilável no compósito reforçado. Dentre as cargas usadas para esse propósito se destacam as microesfera de vidro, o talco e o carbonato de cálcio ^[65].

Adicionando-se 10% em massa de diferentes cargas particuladas como talco, microesfera de vidro, wollastonita (CaSiO_3) e vidro moído, a uma matriz de PA-6,6, os resultados obtidos em testes de tração mostraram um aumento no módulo de elasticidade para os compósitos reforçados em relação ao polímero puro. Porém, em relação às propriedades resistência à tração e ao impacto, todos os compósitos obtiveram valores inferiores ao da PA-6,6 ^[42]. A Tabela 4 apresenta um comparativo de propriedades mecânicas para a PA-6,6 e para os compósitos reforçados com talco, microesfera de vidro, wollastonita e vidro moído.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas da PA-6,6 e dos compósitos PA-6,6/cargas particuladas (10% em massa de carga) ^[42].

Material	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência ao impacto Charpy (kJ/m ²) (sem entalhe)
PA-6,6	3250 ± 69	89 ± 1	5,3 ± 0,8	208 ± 163
PA-6,6/talco	4140 ± 201	77 ± 1	8,5 ± 2,1	75 ± 4
PA-6,6/microesfera de vidro	3334 ± 74	74 ± 2	3,0 ± 0,3	20 ± 1
PA-6,6/wollastonita	4039 ± 106	81 ± 1	12,2 ± 3,6	89 ± 13
PA-6,6/vidro moído	3676 ± 100	78 ± 1	4,8 ± 1,0	33 ± 13

Com a adição de 10% em massa de talco à matriz de PA-6, os resultados de resistência à tração dos compósitos, no ponto de escoamento e na ruptura, foram superiores aos do polímero puro ^[66]. Os resultados comparativos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas da PA-6 e do compósito PA-6 / talco com adição de 10% em massa de talco ^[66].

Material	Resistência à Tração no ponto de escoamento (MPa)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Deformação no ponto de escoamento (%)	Deformação na ruptura (%)
PA-6	55,1 ± 0,7	43,7 ± 2,7	4,4 ± 0,1	25,4 ± 6,6
PA-6/talco	67,6 ± 2,4	66,8 ± 2,5	4,1 ± 0,2	4,8 ± 0,8

No capítulo seguinte serão abordados os materiais e o procedimento experimental utilizados na elaboração do presente trabalho.

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho, assim como suas propriedades são apresentados neste item.

3.1.1 Poliamida-6

A poliamida-6 utilizada neste trabalho é um polímero comercial denominado MAZMID B260 Natural e foi fornecida pela BASF S.A. Para o processamento da poliamida-6 utilizou-se o estabilizante térmico denominado MASTER PA. As Tabelas 6 e 7 apresentam, respectivamente, as principais propriedades físicas e térmicas, e as propriedades mecânicas da PA-6.

Tabela 6 - Propriedades físicas e térmicas da PA-6 MAZMID B260 natural.

Propriedade*		Norma ASTM
Massa Específica (g/cm ³)*	1,14	D792
Absorção de umidade (%)	1,3 (23-24°C)	D570
Índice de Fluidez (g/10min)	20-35	D1238-94 ^a (235°C, 2,16Kg)
Temperatura de Fusão (°C)	214-220	

* Dados fornecidos pelo fabricante

Tabela 7 - Propriedades mecânicas da PA-6 MAZMID B260 natural.

Propriedade*	S**	C***	Norma ASTM
Resistência à Tração (MPa)	75	50	D638
Alongamento na Ruptura (%)	50	>120	D638
Módulo de Elasticidade (MPa)	2900	1300	D638
Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m)	50	90	D256

* Dados fornecidos pelo fabricante.

** Seco: corpo de prova seco (0,2% de umidade).

*** Condicionado: corpo de prova condicionado (2% de umidade).

3.1.2 Cargas

As cargas utilizadas neste trabalho foram o vidro particulado proveniente de telas de LCD de monitores para computador pós-consumo e microesferas de vidro.

3.1.2.1 Vidro particulado proveniente de telas de LCD

As telas de LCD utilizadas neste estudo são provenientes de monitores de LCD 22 polegadas pós-consumo doados pela empresa AOC Brasil (*Envision* Indústria de Produtos Eletrônicos Ltda).

3.1.2.2 Microesferas de vidro

As microesferas de vidro, com tamanho médio de partícula de 60 μm , foram adquiridas da empresa Potters Industrial Ltda. Foram utilizados dois tipos de microesferas: com e sem revestimento (ou seja, com e sem agente compatibilizante) para adesão em PA-6, com denominação comercial 2900

CP-03 e 2900, respectivamente. As Tabelas 8 e 9 apresentam as especificações dos produtos.

Tabela 8 - Características da Microesfera 2900 CP-03 (com revestimento para PA-6).

Microesfera de vidro 2900 CP-03				
Abertura da Tela	Especificação	Massa (g)	% Retida	% Passa
230-63	100	0	0	100
270-53	90-100	0.4	0,6	99.4
Prato		71.3	99.4	0
Total		71.7		0
Revestimento: Sim				

Tabela 9 - Características da Microesfera 2900 (sem revestimento para PA-6).

Microesfera de vidro 2900				
Abertura da Tela	Especificação	Massa (g)	% Retida	% Passa
230-63	100	0	0	100
270-53	90-100	2.2	2.8	97.2
Prato		75.6	97.2	0
Total		77.8		0
Revestimento: Não				

3.2. Procedimento experimental

O procedimento experimental empregado neste trabalho será descrito nos próximos subitens, e se inicia pelo processo de desmontagem das telas de LCD, para posterior obtenção do vidro particulado.

3.2.1 Desmontagem dos monitores e pesagem de seus componentes

Vinte monitores de LCD de 22 polegadas, modelo apresentado na Figura 14, provenientes de descarte e fornecidos pela empresa AOC Brasil, foram desmontados manualmente para separação e caracterização da tela de LCD e de suas unidades básicas poliméricas. A Figura 15 apresenta a tela de LCD e as unidades poliméricas (cobertura superior, cobertura inferior, folhas difusoras e placa polimérica) após o processo de desmontagem.

O restante dos componentes dos monitores, apresentados na Figura 16, também foram separados em unidades básicas (suporte metálico com placas de circuito impresso, quadro metálico, suporte metálico com CCFL, lâmpadas de catodo frio) e foram pesados, assim como as unidades básicas poliméricas e a tela de LCD, para se determinar suas respectivas frações mássicas. A tela de LCD, após pesagem, foi cominuída em moinho de facas para a obtenção do vidro particulado.

Figura 14 - Modelo do monitor utilizado no trabalho.

Figura 15 - Tela de LCD e componentes poliméricos do monitor, após o processo de desmontagem: a) tela de LCD, b) cobertura superior, c) cobertura inferior, d) folha difusora transparente, e) folha difusora opaca, f) folha difusora metalizada e g) placa polimérica.

Figura 16 - Unidades básicas não plásticas do monitor de LCD: a) suporte metálico com placas de circuito impresso, b) quadro metálico e c) *light box* (caixa de iluminação) com CCFL, lâmpadas fluorescentes de catodo frio.

3.2.2 Cominuição das telas

O sanduíche formado por placas de vidro, filme de LCD e filmes poliméricos aderidos (polarizador), mostrado na Figura 17, foi quebrado manualmente e cominuído em moinho de facas para a obtenção do vidro particulado. A Figura 18 apresenta a fotografia do moinho de facas utilizado para cominuir as telas. O vidro particulado obtido é mostrado na Figura 19.

Figura 17 - Tela de LCD constituída por placas de vidro, cristal liquido e filmes polarizadores.

Figura 18 - Moinho de facas utilizado para cominuição das telas de LCD.

Figura 19 - Tela de LCD constituída por placas de vidro, cristal líquido e filmes polarizadores cominuída em moinho de facas.

3.2.3 Separação do material por tamanho

As partículas de vidro, após o processo de moagem, foram classificadas por tamanho, utilizando uma sequência de peneiras: malhas 28 (589 μm), 80 (175 μm), 150 (106 μm) e 270 (53 μm), e o agitador eletromagnético, marca Bertel, apresentado na Figura 20. O material moído, cerca de 5kg, foi submetido à vibração mecânica por 30 minutos, em rotação 10. Ao final de cada ciclo de separação, o material retido em cada peneira e no recipiente do fundo foi armazenado e pesado, para a obtenção da porcentagem retida em cada peneira. O material que passou pela peneira #150 (partículas menores do que 106 μm) e pela peneira #270 (partículas menores do que 53 μm), foi utilizado para a confecção dos compósitos PA-6/vidro particulado.

Figura 20 - Agitador eletromagnético e peneiras ^[42].

3.2.4 Obtenção dos compósitos

Os compósitos obtidos neste trabalho foram processados em uma extrusora de dupla rosca Haake modelo Rheomex PTW16 acoplada ao Reômetro de Torque - Polylab 900. O perfil de temperatura ao longo da extrusora variou de 240 a 250°C, com velocidade de rotação da rosca de 100 rpm.

As misturas contêm, inicialmente, 90% em massa de PA-6 e 10% em massa de fase dispersa (90/10). As fases dispersas utilizadas foram vidro particulado com granulometria menor que 106 μm (malha #150) e menor que 53 μm (malha #270), e microesferas de vidro com granulometria de 60 μm , com revestimento (agente compatibilizante) para melhorar a adesão à PA-6 (microesfera 2900 CP-03) e sem revestimento (2900). A mistura de PA-6/ vidro particulado com granulometria menor que 53 μm foi preparada, na segunda etapa deste estudo, com 70% em massa de PA-6 e 30% em massa de fase dispersa (70/30). Todos os corpos de prova obtidos na primeira etapa, com 10% em massa de carga, foram processados novamente e, junto com o compósito (70/30), foram submetidos ao condicionamento para absorção de umidade (a temperatura de 23°C e 50% de umidade relativa). As amostras utilizadas neste trabalho foram denominadas de: PA-6 (polímero puro), PA-6/ vidro 150 (com

partículas de vidro menores do que 106 μm), PA-6/ vidro 270 e PA-6/ 30 vidro 270 (com partículas de vidro menores do que 53 μm ; o número 30 é utilizado na denominação da composição com 30% em massa de vidro particulado, para se diferenciar das composições com adição de 10% em massa de cargas), PA-6/ M.T (para os compósitos de PA-6/ microesfera tratada), PA-6/ M.N.T (para os compósitos PA-6/ microesfera não tratada). A Tabela 10 apresenta um resumo das composições dos materiais utilizados no trabalho.

Tabela 10 - Composição dos materiais utilizados no presente trabalho.

Composição (% mássica)	PA-6	PA-6/ M.T	PA-6/ M.N.T	PA-6/ vidro 150	PA-6/ vidro 270	PA-6/ 30 vidro 270
PA-6 (MAZMID B260 Natural)	100	90	90	90	90	70
Microesfera de vidro com revestimento para PA-6		10				
Microesfera de vidro sem revestimento para PA-6			10			
Vidro 150 (partículas menores do que 106 μm)				10		
Vidro 270 (partículas menores do que 53 μm)					10	
Vidro 30 270 (30% em massa e partículas menores do que 53 μm)						30

A PA-6 acrescida de 2% em massa de estabilizante térmico e 1% em massa de estearato de zinco foi colocada em estufa para secagem, por 48 horas a 70°C, para posterior processamento.

As cargas foram adicionadas ao polímero em estado fundido, na segunda zona de alimentação da extrusora, por meio de um aparato desenvolvido no Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos. Para a dispersão das

cargas estudou-se a vazão do vidro particulado e das microesferas, de acordo com a vazão da PA-6, que é de 16 gramas/minuto. O aparato utilizado é apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Aparato desenvolvido para a adição das cargas na extrusora.

Após os processamentos, as amostras foram colocadas em estufa a vácuo por 24h a 80°C e a 120°C, por 2h antes do processo de injeção dos corpos de prova.

Amostras para testes de resistência à tração e resistência ao impacto Izod foram moldadas por injeção em uma máquina injetora Demag Ergotech pro 35-115, com diâmetro de rosca de 25 mm e L/D de 20, do Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, segundo as normas ASTM D638, para resistência à tração, e ASTM D256, para resistência a impacto.

3.2.5 Condicionamento dos corpos de prova obtidos na segunda etapa do trabalho

Os corpos de prova da segunda etapa (todos os compósitos com 10% em massa de carga e o compósito com 30% em massa de carga) foram

condicionados, expostos às condições padrão, temperatura de 23°C e umidade relativa de 50%, por um período de pelo menos 48 horas.

3.3 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho são descritas nos subitens seguintes.

3.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em amostras de vidro e de PA-6, em um equipamento de TG, modelo STA 449 marca Netzsch, do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Vidro:

O vidro particulado obtido por cominuição das telas de LCD em moinho de facas foi analisado por TG para a determinação do teor de orgânicos que compõe a carga particulada. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio e o ciclo térmico obedeceu ao seguinte procedimento: aquecimento de 50 a 1100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A massa utilizada foi de 20 mg e um cadinho de alumina foi usado como referência.

PA-6:

A PA-6 foi submetida à análise de TG para quantificar o teor de umidade presente nas amostras condicionadas e não condicionadas. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio com ciclo de aquecimento de 50 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A massa utilizada para análise foi de 5mg e um cadinho de alumina também foi utilizado como referência.

3.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X do vidro particulado

A composição química e a perda ao fogo do vidro particulado (vidro moído e não peneirado) foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X em um equipamento da marca PANalytical, modelo Axios Advanced, do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP. A análise realizada foi semiquantitativa, sem padrões. A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1050°C, por 1 hora.

3.3.3 Ensaio de perda ao fogo do vidro particulado

O vidro particulado, nas granulometrias menores do que 106 µm (peneira ABNT#150) e menores do que 53 µm (ABNT#270) foi submetido ao ensaio de perda ao fogo, com o objetivo de se detectar o teor de material orgânico que estivesse aderido às partículas de vidro. A análise foi realizada em triplicata. As amostras foram colocadas em forno por 24 horas, a 700°C.

3.3.4 Análise de distribuição de tamanho de partícula

A análise de distribuição granulométrica foi realizada por dispersão de laser, em um equipamento Malvern, para as amostras de vidro particulado obtido por passagem em peneiras com abertura de tela de 106 µm (peneira ABNT# 150) e 53 µm (peneira ABNT# 270). As análises foram realizadas com amostras dispersas em água, sob agitação, para evitar a formação de aglomerados. O equipamento da marca Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000, pertence ao Laboratório de Tratamento de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

3.3.5 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras dos componentes poliméricos, carcaça (cobertura superior e inferior), 3 folhas difusoras e placa polimérica, provenientes do processo de desmontagem dos monitores, foram analisadas por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, utilizando um equipamento marca Nicolet, modelo 6700, com resolução de 4cm^{-1} , disponível no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. As amostras foram confeccionadas na forma de filmes, por moldagem em estágio a quente, e analisadas em modo de transmitância.

3.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas utilizando-se o equipamento DSC Maia 200, da marca Netzsch, do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. O equipamento foi calibrado com Índio. Todas as amostras foram seladas em cadinho de alumínio e as amostras utilizadas tinham, em média, massa de 5 mg. Os ensaios foram realizados segundo as normas ASTM 3417-75 e ASTM 3418-75.

As análises térmicas foram utilizadas para caracterizar os componentes poliméricos do monitor: carcaça (cobertura superior e inferior), 3 folhas difusoras e placa polimérica. Amostras de PA-6 e dos compósitos estudados também foram caracterizadas por DSC, para a observação de possíveis modificações nos eventos térmicos da PA-6, devido à presença de cargas. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, utilizando 2 ciclos térmicos de aquecimento e 2 ciclos de resfriamento. Os dados reportados neste trabalho referem-se ao segundo ciclo térmico, no qual a história térmica da amostra foi eliminada.

Carcaça (cobertura superior e inferior):

Essa análise foi realizada obedecendo ao ciclo térmico de: aquecimento de -150 a 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e resfriamento de 300 a -150°C, com taxa de resfriamento de 10°C/min.

Folhas difusoras:

A análise para as folhas difusoras foi realizada com o seguinte ciclo térmico: aquecimento de -100 a 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e resfriamento de 300 a -100°C, com taxa de resfriamento de 10°C/min.

Placa polimérica:

A análise para a amostra de placa polimérica foi realizada obedecendo ao ciclo térmico: aquecimento de: -150 a 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e resfriamento de 200 a -150°C, com taxa de resfriamento de 10°C/min.

PA-6 e compósitos:

Amostras de corpos de prova de resistência à tração da PA-6 e dos compósitos condicionados e da PA-6 não condicionada e condicionada foram utilizadas para esse ensaio. As análises foram realizadas obedecendo ao ciclo térmico: aquecimento de -150 a 250°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e resfriamento de 250 a -150°C, com taxa de resfriamento de 10°C/min.

3.3.7 Propriedades mecânicas

A PA-6 e os compósitos foram avaliados por ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto Izod. As propriedades mecânicas de resistência à tração e ao impacto foram avaliadas em duas etapas. Na primeira, os corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos não foram condicionados e não

foram entalhados, para a análise de resistência ao impacto. Na segunda etapa, os corpos de prova foram condicionados. Foram expostos às condições padrão, temperatura de 23°C e umidade relativa de 50%, por um período de 48 horas, e os corpos de prova para o ensaio de impacto foram entalhados.

3.3.7.1 Ensaio de resistência à tração

A PA-6 e os compósitos foram avaliados, quanto ao desempenho mecânico, por ensaios de resistência à tração, baseado na norma ASTM D638. Os ensaios de resistência à tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Instron, Modelo 3369, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do ABC (UFABC). No ensaio foi obtida a resistência à tração (ponto de tensão máxima, que para todas as amostras estudadas refere-se ao ponto de ruptura) e a deformação na tensão máxima, além do módulo de elasticidade das amostras. O módulo de elasticidade foi determinado a velocidade de ensaio de 1 mm/min, até deformação de 1%, e para se determinar as demais propriedades de tração foi empregada a velocidade de 5 mm/min. A distância entre as garras utilizada foi de 100 mm. Os valores reportados representam médias de pelos menos oito corpos de prova, para cada tipo de amostra estudada.

3.3.7.2 Ensaio de resistência ao Impacto Izod com e sem entalhe

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado em máquina de impacto da marca Tinius Olsen, Modelo Impact 892, da Escola de Engenharia Mackenzie. Para os corpos de prova da primeira etapa do trabalho, sem condicionamento, foi utilizado o martelo de 7 Joules para os compósitos de PA-6/vidro particulado (PA-6/vidro 150 e PA-6/vidro 270) e o martelo de 25 Joules para a PA-6 e para os compósitos de PA-6/microesfera de vidro (PA-6/M.T e PA-6/M.N.T). Na segunda etapa do trabalho, os corpos de prova condicionados foram entalhados em um entalhador CEAST, pertencente ao Departamento de Engenharia de

Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Os corpos de prova dos compósitos de vidro com 10% em massa de carga, PA-6/vidro 150 e PA-6/vidro 270, foram ensaiados com o martelo de 5 Joules; o compósito com 30% em massa de carga, PA-6/30 vidro 270, foi ensaiado sem martelo, que corresponde a um peso de 2,8 Joules; e a PA-6 e os compósitos de microesfera de vidro, PA-6/M.T e PA-6/M.N.T, foram ensaiados com martelo de 11 Joules.

Foram realizados cerca de dez ensaios de resistência ao impacto Izod para cada tipo de amostra. Os corpos de prova utilizados seguiram as dimensões da Norma ASTM D256 (aproximadamente 60 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3 mm de espessura).

3.3.8 Análise da morfologia dos compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura de amostras não condicionadas testadas no ensaio de resistência à tração e de impacto foram analisadas morfologicamente em microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Phillips, modelo XL-30, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Para as amostras condicionadas, apenas a superfície de fratura das amostras testadas no ensaio de resistência ao impacto foram submetida à análise morfológica.

3.3.9 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em amostras de corpos de prova de impacto condicionados, cortadas na dimensão 1,0 x 1,0 cm, para determinação da estrutura cristalina da PA-6 pura e dos compósitos. As análises foram realizadas em um Difratorômetro Modelo XPERT-MPD, com radiação $K\alpha$ de Cu (comprimento de onda 1,544 Å), ângulo de varredura compreendido entre 1,5 e 90° e tempo de 1 s.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho estudou uma alternativa para a recuperação de placas de vidro de monitores de LCD, utilizando-as como carga em matriz de poliamida-6. Então, apresenta-se, primeiramente, a etapa de beneficiamento das placas de vidro. Para facilitar o processo de desmontagem de monitores de LCD, e incentivar sua recuperação, além do beneficiamento do vidro, os principais componentes das telas de LCD foram identificados e quantificados. Com a obtenção do vidro particulado, compósitos formados por PA-6 e partículas de vidro foram preparados e caracterizados. Compósitos formados por PA-6 e microesferas de vidro foram utilizados como comparativo para os compósitos estudados. Assim, a caracterização destes compósitos encerra o capítulo resultados.

4.1 Frações mássicas dos componentes de monitores LCD

As frações mássicas dos componentes de três monitores de LCD são apresentadas na Figura 22.

Figura 22 - Frações mássicas dos componentes de um monitor LCD.

Pode-se observar que a cobertura superior representa 5% da massa total do monitor. O quadro metálico representa 3% da massa total. As folhas difusoras poliméricas chamadas de metalizada, transparente e opaca, para facilitar a identificação das mesmas, representam 1% da massa total. Esses componentes representam as menores porcentagens em massa, da massa total do monitor. A tela de LCD, composta pelo sanduíche de placas de vidro e cristal líquido, pelos filmes poliméricos do polarizador e filme de ITO aderidos, representa 13% da massa total do monitor, assim como a cobertura inferior. O suporte metálico com PCIs (Placas de Circuito Impresso) representa a maior fração, com 31% em massa. O suporte metálico, chamado de *light box*, composto por lâmpadas CCFL (*Cold Cathode Fluorescent Lamps*), localizadas nas partes superior e inferior do mesmo, apresenta uma fração mássica de 10%. Essas lâmpadas encontram-se distribuídas de forma equidistante entre si, e a quantidade pode variar de acordo com o tamanho do monitor. A placa polimérica, que se encontra dentro da *light box*, representa 22% da massa total do monitor.

4.2 Vidro

4.2.1 Classificação granulométrica das telas trituradas

A fim de obter uma classificação granulométrica das telas trituradas, uma porção do material, obtida por quarteamento, foi passada por uma sequência de peneiras de malha 28 (589 μm), 80 (175 μm), 150 (106 μm) e 270 (53 μm). A fração retida em cada peneira pode ser observada no gráfico da Figura 23.

Figura 23 - Distribuição granulométrica da tela de LCD triturada.

Os resultados mostram que o material particulado é constituído, principalmente, por partículas na faixa de tamanho de 175 μm a 589 μm, pois cerca de 85% do material encontra-se nesta faixa. O material particulado retido na peneira de malha 270 (que apresenta partículas menores do que 106 μm, abertura da peneira ABNT#150) e no fundo (partículas menores que 53 μm, abertura da peneira ABNT#270), que foram utilizados para a produção dos compósitos de PA-6/vidro particulado, representam cerca de 6 e 2%, respectivamente, da fração mássica do material total.

4.2.2 Análise termogravimétrica da tela de LCD cominuída

A Figura 24 apresenta o resultado da análise termogravimétrica (TG) da tela de LCD cominuída no moinho de facas, realizada para a faixa de temperatura de 50 a 1100°C. Para a análise da temperatura de degradação do material, a curva resultante da análise de TG foi derivada, obtendo-se a curva de análise termogravimétrica derivada, DTG, apresentada na Figura 25.

Figura 24 - Curva de TG da tela de LCD moída.

Figura 25 – Curva de DTG da tela de LCD moída.

O resultado de TG, Figura 24, indica que a perda de massa máxima foi de aproximadamente 17%, ocorrendo até cerca de 700°C. Essa perda de massa corresponde à queima do material orgânico, os filmes poliméricos polarizadores, aderidos às placas de vidro. De acordo com a literatura ^[1], o filme polarizador

começa a se decompor a temperaturas acima de 220°C, como pode ser observado na curva de DTG apresentada na Figura 25. É pouco provável que o cristal líquido esteja representado neste resultado, pois sua degradação ocorre assim que a tela é triturada, uma vez que os filmes poliméricos do polarizador, ao serem triturados, não oferecem proteção contra os raios ultravioleta que degradam esse material.

4.2.3 Fluorescência de raios X do vidro cominuído

A Tabela 11 apresenta a composição química semi-quantitativa do vidro obtida pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). Deve ser destacado que a análise foi realizada no material cominuído, a partir da placa de vidro resultante do processo de desmontagem do monitor de LCD, não tendo sido realizada qualquer lavagem ou remoção dos componentes orgânicos depositados na superfície do vidro.

Tabela 11 - Composição química semi-quantitativa da tela de LCD cominuída obtida por FRX.

Elementos em óxido	Porcentagem %
SiO ₂	58,90
Al ₂ O ₃	14,90
K ₂ O	0,03
CaO	8,59
MgO	0,51
P ₂ O ₅	0,20
TiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	2,19
Cr ₂ O ₃	0,23
SO ₃	0,01
Cl	0,08
MnO	0,01
NiO	0,01
CuO	0,01
ZnO	0,01
SrO	3,94
BaO	0,20
ZrO ₂	0,03
SnO ₂	0,14
WO ₃	0,01
PF	9,92
Total	99,94

 PF= Perda ao Fogo

O resultado indica que o vidro contém teores significativos de óxido de silício (SiO₂), seguido de óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de cálcio (CaO). Esses componentes são característicos da composição da maior parte dos vidros comerciais. Observa-se que não há presença de óxido de sódio (NaO), óxido presente particularmente nos vidros sodo-cálcicos, o tipo de vidro

fabricado em maior quantidade no mundo e com o qual são fabricados os vidros planos destinados à construção civil e à indústria automobilística.

A comparação das porcentagens relativas dos óxidos presentes na composição química do vidro moído, entre si e com dados da literatura ^[42] e da Tabela 1, leva à indicação de que esse tipo de vidro pode assemelhar-se às composições dos vidros aluminoborossilicatos do tipo E (utilizados na fabricação de fibras de vidro de reforço). Assim, foi realizado um cálculo de sua composição, caso ela incluísse a presença de óxido de boro. O elemento químico boro não é detectado pela técnica de fluorescência por raios X e, por isso, não aparece na Tabela 11. Assim, as porcentagens medidas por FRX para os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO , foram normalizadas, introduzindo-se um teor típico de óxido de boro de 7% em massa, com base nas porcentagens típicas para o vidro tipo E ^[40] (Tabela 1). Os resultados dos cálculos são dados à Tabela 12.

Tabela 12 - Porcentagens dos componentes do vidro E normalizadas para incorporar teor típico de óxido de boro.

Elementos em óxido	Porcentagem %
SiO_2	66,07
Al_2O_3	16,72
CaO	9,64
MgO	0,57
B_2O_3	7,00
Total	100,00

Desse modo, o teor de sílica calculado é superior e o teor de cálcio é inferior àqueles teores indicados como típicos na literatura ^[40]. Considerando-se que as composições químicas dos vidros comerciais técnicos variam de fabricante para fabricante e considerando-se que o vidro do monitor ainda traz elementos químicos residuais provenientes da parte orgânica depositada,

pode-se concluir que os vidros utilizados na preparação de telas de LCD para monitores podem ser classificados como sendo do sistema aluminoborossilicato do tipo E.

De acordo com estudos ^[8,9,39,44,45,46] que abordaram a composição química da tela de LCD por fluorescência de raios X, a porcentagem encontrada para os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO pode variar, sendo que alguns autores ^[9,39] não obtiveram quantidades de Al_2O_3 , CaO e MgO nas faixas de composições analisadas.

O valor de perda ao fogo obtido por fluorescência de raios X, 9,92%, é compatível ao valor obtido no ensaio de perda ao fogo (que será descrito posteriormente), no qual ambas as cargas de vidro, menores que 106 μm (peneira ABNT#150) e menores do que 53 μm (ABNT#270) apresentaram, em média, perda de 10% em massa. Esses valores representam a porcentagem de materiais orgânicos presentes na tela de LCD que se decompõe quando submetidos a temperaturas elevadas.

4.2.4 Análise de distribuição do tamanho de partículas

A distribuição granulométrica obtida por dispersão de laser para as amostras de vidro particulado com partículas de vidro menores que 106 μm (peneira ABNT#150) e menores do que 53 μm (ABNT#270) são apresentadas nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

Figura 26 - Distribuição granulométrica por dispersão de laser de amostra de vidro com partículas menores que 106 µm (peneira ABNT#150).

Figura 27 - Distribuição granulométrica por dispersão de laser de amostra de vidro com partículas menores que 53 µm (peneira ABNT#270).

A curva de distribuição granulométrica para o vidro com partículas menores que 106 µm (peneira ABNT#150), apresentada na Figura 26, é do tipo bimodal. A maior parte do material encontra-se com granulometria na faixa de 40 a 150 µm, com $D_{50} = 94,57 \mu\text{m}$, e apenas 10% do material com granulometria abaixo de 33,54 µm.

A curva de distribuição granulométrica para o vidro com partículas menores que 53 µm (peneira ABNT#270) mostrada na Figura 27, também é bimodal, e

apresenta uma fração de material, 10%, com granulometria na faixa de 1 a 10 μm . A maior parte do material encontra-se na faixa de 10 a 120 μm , com $D_{50} = 38,25 \mu\text{m}$.

4.3 Carcaça (cobertura superior e inferior)

A Figura 28 apresenta a carcaça dos monitores de LCD (cobertura superior e inferior), que foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de absorção na região de infravermelho (FTIR) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Figura 28 - Cobertura superior e inferior do monitor de LCD, respectivamente.

O espectro obtido por FTIR da carcaça dos monitores (cobertura superior e inferior) é apresentado na Figura 29.

Figura 29 - Espectro vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) obtido para a carcaça dos monitores de LCD (cobertura superior e cobertura inferior).

No espectro mostrado na Figura 29, pode-se observar na região de 3095 a 3075 cm^{-1} uma banda de intensidade média referente ao modo vibracional de estiramento assimétrico da molécula de CH_2 . A banda localizada entre 3065 e 3045 cm^{-1} e entre 3030-3020 cm^{-1} de intensidade média e forte, respectivamente, refere-se ao estiramento das ligações C-H do anel aromático presente no estireno. O estiramento das ligações C-H presentes na molécula de butadieno são encontradas na banda entre 3050-3000 cm^{-1} . A banda CH_2 do grupo estirênico e da acrilonitrila aparece entre 2940-2915 cm^{-1} com forte intensidade. Os estiramentos simétricos da banda de CH_2 , de média intensidade, são encontrados entre 2870-2840 cm^{-1} e entre 2870-2830 cm^{-1} e pertencem aos grupos do estireno e da acrilonitrila, e do butadieno, respectivamente. A banda de absorção a 2969 cm^{-1} é típica dos grupos $-\text{CH}_3-$ do policarbonato e pode ser utilizada para diferenciar o espectro do policarbonato do espectro do estireno, que por sua vez apresenta apenas bandas referentes à ligação $-\text{CH}_2-$, na região de 2700 a 3000 cm^{-1} [67]. A banda localizada entre 2260-2220 cm^{-1} , com pico em

2239 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação CN da acrilonitrila. A banda localizada na região de 1750 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação do tipo C=O presente no policarbonato. A presença da banda em 1660-1630 cm^{-1} e em 1645-1635 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico de C=C presente no butadieno. Em 1615-1575 cm^{-1} observa-se a banda C=C, devido à vibração da ligação presente no anel aromático do estireno. Em 1510-1485 cm^{-1} e em 1465-1440 cm^{-1} há duas bandas de elevada intensidade que também correspondem à vibração das ligações C=C do anel aromático do estireno. A banda localizada em 995-980 cm^{-1} , de forte intensidade, pertence à deformação da ligação CH=CH₂ fora do plano do butadieno. A deformação da ligação C-H fora do plano, pertencente ao butadieno é representada por uma banda de forte intensidade em 980-950 cm^{-1} . A banda de forte intensidade localizada entre 770-730 cm^{-1} é representada pela deformação de 5 hidrogênios adjacentes, fora do plano do anel aromático do estireno. Em 710-690 cm^{-1} há outra banda de forte intensidade representada pela deformação da ligação C-H fora do plano, também presente no anel aromático do estireno. Finalmente, em 560-525 cm^{-1} observa-se uma banda de fraca intensidade correspondente à deformação C-NC da acrilonitrila. Dessa forma, o material da carcaça (cobertura superior e inferior) pode ser composto pelo copolímero ABS (copolímero de acrilonitrila butadieno estireno) e pelo homopolímero PC (policarbonato). A Figura 30 apresenta a estrutura química do ABS e do PC.

(a)

(b)

Figura 30 – Estrutura química do (a) ABS e (b) PC [14,68].

A Figura 31 apresenta o resultado do DSC obtido para a carcaça do monitor (cobertura superior e inferior).

Figura 31 – Resultado obtido por DSC para a carcaça dos monitores de LCD (cobertura superior e inferior).

O resultado de DSC da carcaça, Figura 31, indica a presença de duas temperaturas de transição vítrea, uma a 106°C e outra a 131°C. O resultado de FTIR sugere que a carcaça pode ser composta pela blenda polimérica policarbonato/ABS. Há autores [22,69,70] que reportaram resultados de análise térmica da blenda PC/ABS e, observaram a presença de duas temperaturas de transição vítrea (T_g), uma referente à fase PC e outra referente à fase ABS. Blendas poliméricas formadas por polímeros amorfos, tais como o PC e o ABS, que apresentam dois valores de T_g , são parcialmente miscíveis quando os valores de T_g da blenda forem modificados, quando comparados aos valores obtidos para os componentes puros. Quando os valores de T_g da blenda são os mesmos que os obtidos para os componentes puros, a mistura é imiscível. A temperatura de transição vítrea do PC é de 150°C e a do ABS é de 100°C. O resultado de DSC da carcaça apresenta uma T_g a 106°C, que pode ser atribuída

à fase ABS, e outro a 131°C, que pode ser atribuída a fase PC, ambas presentes numa mistura parcialmente miscível.

4.4 Folhas difusoras

As 3 folhas difusoras que compõem os monitores de LCD, chamadas de transparente, opaca e metalizada, apresentadas na Figura 32, também foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Figura 32 - Folhas difusoras presentes nos monitores de LCD: (1) transparente, (2) opaca e (3) metalizada.

A Figura 33 apresenta o espectro obtido por FTIR para as três folhas difusoras (1) transparente, (2) opaca e (3) metalizada. A numeração utilizada na Figura 32 é a mesma apresentada nos espectros da Figura 33.

Figura 33 – Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das folhas difusoras presentes nos monitores de LCD: (1) folha transparente, (2) folha opaca e (3) folha metalizada.

Observa-se na Figura 33 grande intensidade da banda localizada na região de $1730\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ dos espectros, característica do estiramento das ligações do tipo C=O. Na região de $3090\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$ encontra-se o estiramento das ligações de C-H. As bandas encontradas entre $3070\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ e $3025\text{--}3015\text{ cm}^{-1}$ também se referem ao estiramento das ligações de C-H. As ligações de CH₂ compreendem as bandas localizadas nas regiões de $2970\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$ e $2900\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, e os modos vibracionais são de estiramento assimétrico e estiramento simétrico, respectivamente. Há ainda as bandas de $800\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ que apresentam deformação do anel aromático com 2 hidrogênios adjacentes fora do plano de deformação, e a banda correspondente à faixa de $750\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, referente ao modo vibracional do anel. Portanto, os espectros obtidos indicam que as folhas difusoras presentes nos monitores de LCD podem ser compostas por PET, que tem sua estrutura química apresentada na Figura 34.

Figura 34 – Estrutura química do PET ^[14].

A Figura 35 apresenta os resultados obtidos por DSC para as folhas difusoras presentes no monitor.

Figura 35 - Resultados obtidos por DSC das folhas difusoras presentes nos monitores de LCD: a) folha transparente, b) folha opaca e c) folha metalizada.

A temperatura de transição vítrea da folha transparente (a) difere da temperatura das outras duas folhas difusoras, opaca (b) e metalizada (c). A Tabela 13 apresenta de forma sumarizada, os resultados de temperatura de transição vítrea e de fusão para as três folhas difusoras analisadas.

Tabela 13 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) das amostras: (a) folha transparente, (b) folha opaca e (c) folha metalizada.

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)
Folha difusora (a)	55	258
Folha difusora (b)	68	257
Folha difusora (c)	69	258

Os resultados reportados na Tabela 13 são semelhantes, de acordo com a literatura, aos obtidos para as temperaturas de transição vítrea e de fusão do poli (tereftalato de etileno), o PET ^[71]. A temperatura de transição vítrea para o PET é de aproximadamente 69°C e a temperatura de fusão está na faixa de 255-270°C. Os resultados de análise térmica corroboram com os resultados obtidos por FTIR, confirmando a presença de PET na composição das folhas difusoras.

4.5 Placa polimérica

A Figura 36 apresenta a placa polimérica presente nos monitores de LCD. Essa placa, assim como outros componentes poliméricos, foi caracterizada por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Figura 36 - Placa polimérica presente nos monitores de LCD.

A Figura 37 apresenta o espectro obtido por FTIR da placa polimérica.

Figura 37 - Espectro vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) obtido para placa polimérica presente no monitor de LCD.

Pode-se observar no espectro da placa polimérica, Figura 37, uma banda de grande intensidade localizada na região entre $3010\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento assimétrico das ligações da molécula CH_3 . As bandas compreendidas entre a região $2975\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ também se referem ao estiramento assimétrico das ligações da molécula CH_3 . Ainda as bandas localizadas na região compreendida entre $2950\text{-}2890\text{ cm}^{-1}$ pertencem a esse tipo de ligação, CH_3 , porém o estiramento dessas ligações é simétrico. Para as bandas localizadas entre $2940\text{-}2915\text{ cm}^{-1}$ e $2870\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ há os modos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico das ligações da molécula CH_2 . As ligações $\text{C}=\text{O}$ de forte intensidade, que sofrem estiramento, podem ser identificadas pela banda compreendidas entre $1730\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$. As bandas de $1480\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ apresentam a deformação das ligações de CH_2 e a deformação assimétrica da molécula de CH_3 . As bandas localizadas entre $1275\text{-}1265\text{ cm}^{-1}$, $1250\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$, $1200\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ e $1160\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ referem-se aos estiramentos das ligações C-O . A presença das bandas acima descritas indicam que o material analisado pode ser o poli (metacrilato de metila) (PMMA). Os dois pares de ligações C-O confirmam que o material é o PMMA, pois essas ligações representam uma distinção entre o espectro do PMMA e dos outros poliacrilatos. O PMMA é caracterizado por um par de C-O próximos a 1270 e 1240 cm^{-1} e 1190 e 1150 cm^{-1} . A Figura 38 apresenta a estrutura química do PMMA.

Figura 38 – Estrutura química do PMMA ^[72].

A Figura 39 apresenta o resultado de DSC para placa polimérica.

Figura 39 - Resultado obtido por DSC para a placa polimérica.

Na temperatura de 105°C, observa-se um evento térmico característico de transição vítrea. Esse resultado é compatível com a temperatura de transição vítrea apresentada pelo poli (metil metacrilato), o PMMA, que apresenta transição vítrea na faixa de 85-120°C.

Os resultados das caracterizações obtidas por FTIR e por DSC corroboram com os resultados relatados na literatura ^[3,18], que classificam o material da placa polimérica como Perspex, nome comercial para o PMMA.

4.6 Caracterização dos compósitos

Os itens subsequentes relatam os resultados de caracterização da PA-6 pura e dos compósitos, divididos em duas etapas. Na primeira etapa são apresentados os resultados de propriedade mecânica de compósitos com 10% em massa de carga (vidro particulado e microesferas). Os compósitos não foram condicionados antes dos ensaios mecânicos. Na segunda etapa, as misturas com vidro particulado com granulometria menor do que 53 µm, que

apresentaram as melhores propriedades mecânicas na primeira etapa do trabalho, foram novamente processadas, com teores de carga de 10 e 30% em massa. As misturas com vidro particulado com granulometria menor do que 106 μm e com microesferas de vidro também foram reprocessadas, utilizando o teor de 10% em massa de carga. Todas as amostras foram condicionadas e os resultados de propriedades mecânicas apresentados na segunda etapa se referem às amostras com umidade.

No final do item caracterização encontram-se as micrografias, obtidas por MEV, das superfícies fraturadas de amostras de resistência ao impacto e à tração, para compósitos não condicionados e condicionados, e análises térmicas e de difração de raios X dos compósitos condicionados.

4.6.1 Primeira etapa – propriedades mecânicas

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao Impacto Izod sem entalhe para as amostras não condicionadas de PA-6, PA-6/vidro150, PA-6/vidro 270, PA-6/ M.T (Microesfera Tratada) e PA-6/M.N.T (Microesfera não Tratada) estão apresentados na Tabela 14 e, para melhor visualização, também na Figura 40.

Tabela 14 - Resultados dos ensaios mecânicos para PA-6 e compósitos contendo vidro particulado e microesferas de vidro (corpos de prova não condicionados).

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m)
PA-6	2144 ± 35	59 ± 1	180 ± 0,38	725 ± 39*
PA-6/vidro150	2153 ± 27	52 ± 1	17 ± 0,01	129 ± 50
PA-6/vidro 270	2261 ± 21	56 ± 1	18 ± 0,01	380 ± 38
PA-6/M.T	2126 ± 43	54 ± 1	37 ± 0,10	765 ± 25**
PA-6/ M.N.T	2152 ± 47	55 ± 1	24 ± 0,01	559 ± 102

*As amostras não foram fraturadas

**As amostras não foram totalmente fraturadas

Figura 40 - Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod sem entalhe para PA-6 e compósitos (corpos de prova não condicionados).

Os resultados mostram uma queda na resistência ao impacto para os compósitos PA-6/vidro 150, PA-6/vidro 270 e PA-6/M.N.T em relação à PA-6 pura. Estes resultados são esperados, devido à significativa perda em alongamento observada nos compósitos. O compósito PA-6/M.T apresentou um

aumento na resistência ao impacto em relação à PA-6 pura, porém as amostras não foram totalmente fraturadas. Observa-se também que esse compósito foi o que obteve a menor redução, cerca de 80%, no alongamento quando comparado com a PA-6 pura. Apenas o módulo de elasticidade do compósito PA-6/vidro 270 (com a adição de partículas de vidro) foi aumentado, cerca de 6%, em relação à PA-6 pura, enquanto que os resultados obtidos para as outras composições indicaram não ter havido mudanças significativas nos valores dos módulos de elasticidade quando comparados à matriz pura. Em relação à resistência à tração, os resultados indicaram que a maior perda para essa propriedade foi de cerca de 12% para o compósito PA-6/vidro 150;

4.6.2 Segunda etapa – propriedades mecânicas

Devido ao fato de as amostras não terem sido condicionadas na primeira série de ensaios (resultados acima) e também pelo fato de algumas amostras não terem sofrido fratura completa, foi preparado novo lote de amostras dos mesmos materiais testados (PA-6 pura e compósitos), desta vez tendo sido condicionados à temperatura de 23°C e umidade relativa de 50% por um período de pelo menos 48 horas. Além dessas composições, foi preparado também um lote de amostras de PA-6 contendo “vidro 270”, num teor mais elevado (30% em massa). Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao Impacto Izod com entalhe são apresentados na Tabela 15 e na Figura 41.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios mecânicos para PA-6 e compósitos contendo vidro particulado e microesferas de vidro (corpos de prova condicionados)

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência		Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m)
		Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	
PA-6	1453 ± 39	52 ± 2	347 ± 14	92± 7
PA-6/vidro150	1153 ± 20	29 ± 0	77 ± 2	41± 2
PA-6/vidro 270	1442 ± 24	33 ± 0	132 ± 2	38± 4
PA-6/M.T	1251 ± 28	50 ± 0	350 ± 7	56± 2
PA-6/ M.N.T	1267 ± 18	47 ± 3	303 ± 44	55± 1
PA-6/ 30 vidro 270	3359 ± 53	27 ± 0	13 ± 1	11± 1

Figura 41 - Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe para PA-6 e compósitos (corpos de prova condicionados).

Os resultados mostram que os corpos de prova condicionados apresentaram uma queda na resistência ao impacto para todas as formulações,

em relação à PA-6 pura, com o compósito PA-6/M.T apresentando a menor redução, cerca de 39%, dentre os materiais contendo 10% de carga. Esse resultado é esperado, uma vez que esse compósito obteve o maior alongamento na ruptura superando o valor obtido para a PA-6. Em relação ao módulo de elasticidade para os compósitos com 10% em massa de carga, o compósito PA-6/vidro 270 apresentou a menor redução, cerca de 0,76%, em relação à PA-6 pura.

Já para o compósito PA-6/30 vidro 270 (compósito com 30% em massa de carga particulada) os resultados indicaram um elevado módulo de elasticidade, superando, inclusive, o valor obtido para a matriz pura: o módulo desse compósito é 131% maior do que aquele da matriz. Por outro lado, a resistência à tração do compósito foi muito reduzida, apresentando um valor pouco maior do que 50% daquele da matriz pura, sendo que a resistência ao impacto Izod com entalhe mostrou-se ainda mais prejudicada: a presença de 30% de vidro particulado na matriz resultou numa queda da resistência ao impacto para cerca de 12% do valor obtido para a matriz pura.

De uma maneira geral, os módulos de elasticidade dos corpos de prova condicionados mostram uma redução em relação aos módulos dos corpos de prova não condicionados. Esse resultado é esperado, já que a PA-6 é uma matriz higroscópica e a água atua como plastificante em sua estrutura, tornando-a mais dúctil e, portanto, apresentando um módulo de elasticidade menor quando comparada aos módulos dos corpos de prova não condicionados. Pelo mesmo motivo os alongamentos obtidos na segunda etapa são superiores aos da primeira etapa (como por exemplo, o valor do alongamento obtido para PA-6 não condicionada, 180%, comparado ao valor obtido para a PA-6 condicionada, 347%) e os valores de resistência à tração são inferiores.

Por fim, os valores de resistência ao impacto das amostras condicionadas, os quais apresentaram aumento em tenacidade no ensaio de resistência à tração, deveriam ser superiores aos obtidos para as amostras da primeira etapa. Entretanto, estes resultados não foram observados devido à presença do entalhe na segunda etapa.

4.6.3 Caracterização morfológica dos compósitos obtidos na 1ª e 2ª etapas

As Figuras 42 e 43 apresentam micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao Impacto Izod, sem entalhe (amostras não condicionadas) e com entalhe (amostras condicionadas), respectivamente.

PA-
6/M.N.T

Figura 42 - Micrografias da superfície de fratura de amostras submetidas ao ensaio de resistência ao impacto Izod sem entalhe (amostras não condicionadas).

As micrografias apresentadas na Figura 42 indicam que todos os compósitos fraturados em ensaio de resistência ao impacto, sem entalhe, apresentam fratura predominantemente frágil. Os corpos de prova de PA-6 não fraturaram durante o ensaio de resistência ao impacto porque o equipamento utilizado para o teste não possuía martelo com energia suficiente para a fratura dos mesmos. Então, a superfície do corpo de prova de PA-6 apresentada na Figura 42 foi obtida por fratura criogênica (nitrogênio líquido), sendo esta típica de material frágil. Nas micrografias da PA-6 e dos compósitos (PA-6/vidro 150, PA-6/vidro 270, PA-6/M.T, PA-6/M.N.T), dentro da região assinalada em vermelho, é possível observar uma região de espelho, na qual ocorreu o mecanismo de crazing. Os crazes são defeitos muito pequenos e planares, com regiões que apresentam moléculas poliméricas altamente orientadas, denominadas fibrilas, e que dão origem à superfície de fratura extremamente plana, a qual se origina a partir do ponto de tensão máxima ou de mínima resistência do material. Na região de espelho a fratura ocorre com baixa velocidade de propagação de trincas, pois é onde se inicia o rompimento das fibrilas dos crazes. A região vizinha à região de espelho é chamada de névoa. Essa região é uma região de transição entre a região de baixa velocidade de propagação de trincas (espelho) e a região de alta velocidade de propagação de trincas (franja). A região de franja (ou *hackle region*) apresenta superfícies rugosas, que estão associadas ao estágio mais violento da fratura, onde grande quantidade de energia é absorvida por deformação plástica e por formação de novas áreas de superfície de fratura. Na amostra de PA-6 as regiões de espelho,

névoa e franja são facilmente detectáveis. Para os compósitos as regiões de espelho e névoa não são tão nítidas, e a região de franja está presente em todas as amostras. Porém, na região de franja da superfície de fratura dos compósitos percebe-se que há pedaços de material estirados, os quais sofreram maior deformação do que a PA-6 pura. O estiramento, associado à alta deformação plástica da fase matriz é bem nítido para as amostras PA-6/M.T e PA-6/M.N.T (lado direito dos corpos de prova apresentados na Figura 42). O estiramento sugere que há outro mecanismo de fratura, além do crazing, em todas as amostras de compósito, o mecanismo de escoamento por cisalhamento. O escoamento por cisalhamento é caracterizado por um extensivo escoamento da matriz polimérica e requer mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas para que deformação plástica ocorra em nível molecular. Este mecanismo aumenta a tenacidade dos polímeros termoplásticos e pode ser o responsável pelos maiores valores de resistência ao impacto apresentados pelos compósitos com microesfera de vidro.

PA-6/30
vidro 270

Figura 43 - Micrografias da superfície de fratura de amostras submetidas ao ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe (amostras condicionadas).

As micrografias apresentadas na Figura 43 mostram que as amostras fraturaram de modo frágil. As regiões dentro do círculo em vermelho representam regiões de espelho. Na vizinhança da região de espelho há a região transição, região de névoa, envolta pela presença das franjas (região rugosa). A PA-6 apresenta alta susceptibilidade ao entalhe, quando solicitada mecanicamente. Apesar de apresentar um comportamento dúctil em ensaios mecânicos de tração e de impacto sem entalhe, torna-se essencialmente frágil e quebradiça quando entalhada. Por isso, a micrografia da PA-6 entalhada é típica de material frágil. As fraturas dos compósitos com entalhe, Figura 43, na região de franja, indicam que a presença de estiramento da fase matriz foi menos pronunciada do que o observado nas amostras sem entalhe. A presença de entalhe induz micro defeitos na fase matriz, os quais são responsáveis pela redução nos valores de resistência ao impacto, quando comparados aos valores obtidos para a fase matriz sem entalhe. A presença de carga, seja esférica (microesferas) ou com formato irregular (partículas de vidro), aumenta a quantidade de pontos de defeito na fase matriz, reduzindo ainda mais os valores de resistência ao impacto (como observado para os valores de resistência ao impacto das amostras sem e com entalhe, Tabela 14 e Tabela 15, respectivamente). Destaca-se que nem a presença de água nas amostras entalhadas, a qual atua como um plastificante para poliamida-6 consegue reverter à queda nas propriedades de impacto causada pelo entalhe.

A Figura 44 apresenta as micrografias das superfícies de corpos de prova não condicionados, submetidos ao ensaio de resistência à tração: compósitos PA-6/cargas particuladas (PA-6/vidro 150, PA-6/vidro 270, PA-6/M.T e PA-6/M.N.T).

Amostras

PA-6/vidro 150

PA-6/vidro 270

PA-6/M.T

PA-6/M.N.T

Figura 44 - Micrografias da superfície de fratura de amostras submetidas ao ensaio de resistência à tração (não condicionadas).

A análise das micrografias na Figura 44 mostra a dispersão das partículas de vidro nos compósitos, evidenciando a presença de partículas mais finas, e bem dispersas, na amostra PA-6/vidro 270, em comparação à amostra PA-6/vidro 150. Pode-se observar que não há uma boa adesão entre a matriz e a carga. As micrografias mostram que grande parte das partículas de vidro foi destacada da fase matriz durante o ensaio de resistência à tração.

Durante o teste mecânico há destacamento entre as fases na interface (como os vazios presentes na interface partícula/matriz, Figura 44) que impedem a transferência de tensão da fase matriz para a fase dispersa. A morfologia da superfície de fratura explica a perda em alongamento observado nos compósitos, uma vez que a fase dispersa atua como um defeito, na fase matriz, dificultando o alongamento da mesma. A fraca adesão entre as fases também explica a perda em resistência ao impacto dos compósitos, quando comparados à fase matriz pura.

Para os compósitos com microesfera de vidro, Figura 44, as micrografias mostram que as microesferas de vidro apresentam melhor adesão à matriz de PA-6, quando comparado ao vidro particulado. A geometria assimétrica das cargas de vidro particulado, diferente da geometria esférica apresentada pelas microesferas, contribui para a redução da adesão na interface carga/matriz. As microesferas de vidro tratadas apresentam melhor adesão à fase matriz

(compósito PA-6/M.T) quando comparadas as microesferas não tratadas (compósito PA-6/M.N.T). Isso pode ser justificado pelo fato de apresentarem um revestimento para melhorar a adesão na PA-6. Essa adesão mais intensa entre fase dispersa e fase matriz apresentada pelo compósito PA-6/M.T, fica evidenciada também nos resultados superiores apresentados por esse compósito no ensaio de resistência ao impacto Izod sem entalhe.

4.6.4 Difração de raios X dos compósitos obtidos na segunda etapa

A Figura 45 apresenta os resultados de difração de raios x para a PA-6 e para os compósitos.

Figura 45 - Curvas de difração de raios X da PA-6 pura e dos compósitos.

Observa-se que a adição das cargas particuladas e de microesferas na PA-6 provoca alterações significativas nas curvas de difração da PA-6, exceto para a curva de difração do compósito PA-6/vidro 150. As curvas de difração de todos os compósitos apresentam um alargamento do pico de difração localizado

na região de $2\theta = 21,4^\circ$. A presença de carga pode ter dificultado o processo de cristalização da PA-6, contribuindo para o aumento da fase amorfa. Para melhor entender o alargamento do pico localizado na região correspondente a $2\theta = 21,4^\circ$ seria necessário fazer a deconvolução de picos presentes nesta região, para avaliar a presença das estruturas cristalina γ e α , e do halo amorfo. De acordo com a literatura ^[55,57], a estrutura cristalina γ apresenta um pico em $21,4^\circ$ (presente em todas as amostras estudadas), que corresponde ao plano (001). Com a deconvolução do pico localizado na região de $2\theta = 21,4^\circ$ se pode detectar a estrutura cristalina α , a qual apresenta um pico de reflexão em $2\theta = 20^\circ$, referente ao plano (200), correspondente à distância entre as ligações de hidrogênio do grupo N-H e C=O. Há outro pico localizado em $2\theta = 24^\circ$, referente ao plano (002) (relacionado à distância entre as camadas de ligações de hidrogênio), que também pode ser detectado a partir do estudo mais detalhado das curvas obtidas. A deconvolução do pico poderia indicar também a presença de um halo amorfo em $2\theta = 20,8^\circ$, referente à parte amorfa do polímero.

4.6.5 Análise térmica - DSC e TG – dos compósitos obtidos na segunda etapa

As temperaturas de cristalização e de fusão das amostras foram avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As Figuras 46 e 47 apresentam os resultados de DSC da região de cristalização e de fusão, respectivamente, obtidos para a PA-6 pura e para os compósitos de vidro particulado e de microesferas de vidro.

Figura 46 - Curvas de DSC da região de cristalização das amostras de PA-6 pura e dos compósitos, PA-6/vidro particulado e PA-6/microesferas de vidro, condicionados.

Figura 47 - Curvas de DSC da região de fusão das amostras de PA-6 pura e dos compósitos, PA-6/vidro particulado e PA-6/microesferas de vidro, condicionados.

Observa-se nas Figuras 46 e 47, que não houve alterações significativas na região de cristalização e de fusão dos compósitos em relação a PA-6. As análises revelaram que o pico endotérmico da fusão apresenta um padrão

bimodal para a PA-6, que se repete para os compósitos. A presença do pico endotérmico T_{m1} em cerca de 220°C, está relacionado a fusão da estrutura cristalina α . O aparecimento de um segundo pico endotérmico (T_{m2}) em cerca de 215°C (ombro), corresponde à fusão da estrutura cristalina γ [55,57,73,74].

A Tabela 16 apresenta, de forma sumarizada, os valores encontrados para os picos de cristalização e de fusão, e a quantificação de suas respectivas áreas.

Tabela 16 - Resultados de DSC para a PA-6 pura e para compósitos de PA-6/vidro particulado e PA-6/ microesferas de vidro condicionados.

Amostra	Temperatura de Cristalização (°C)	Entalpia de Cristalização (J/g)	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de Fusão (J/g)	Xc (%)
PA-6	188,5	70,43	220,8	66,89	35
PA-6/vidro 150	189,4	63,54	221,2	57,77	34
PA-6/vidro 270	189,7	64,94	220,8	61,63	36
PA-6/M.T	188,4	64,79	221,1	59,42	35
PA-6/M.N.T	189	62,8	220,9	57,84	34
PA-6/30 vidro 270	190	47	220,4	44,46	33

Os resultados apresentados na Tabela 16 indicam que as temperaturas de fusão e cristalização da PA-6 não sofreram alterações significativas em função da presença de fase dispersa (vidro e microesfera de vidro). Não houve variação no teor de cristalinidade da PA-6 em função da adição de carga.

As Figuras 48 e 49 apresentam os resultados de DSC das regiões de cristalização e de fusão da PA-6 pura não condicionada. Esses resultados são

representativos para os compósitos de vidro particulado e microesferas de vidro não condicionados.

Figura 48- Curva de DSC da região de cristalização da amostra de PA-6 pura não condicionada.

Figura 49- Curva de DSC da região de fusão da amostra de PA-6 pura não condicionada.

Observa-se na curva de cristalização, Figura 48, um pico em 188,3°C, cuja entalpia de fusão é de 70, 52 J/g. Em relação aos resultados obtidos para a amostra de PA-6 pura condicionada não há alteração significativa.

Na Figura 49 é possível observar que o pico de fusão da PA-6 não condicionada, em 221,6°C, cuja entalpia de fusão é de 72,87 J/g, não apresenta o padrão bimodal de forma acentuada, como o pico apresentado pela curva de fusão para a amostra de PA-6 pura condicionada. A temperatura de transição vítrea (T_g) para as amostras de PA-6 pura e para os compósitos condicionados foi em média 55°C. Não houve alteração no valor da T_g , de 55°C, para a PA-6 pura e para os compósitos não condicionados. Geralmente, a presença de água em um teor de 3% altera a T_g de 55°C para 5°C ^[75]. A Tabela 17 apresenta as temperaturas encontradas para os picos de cristalização e de fusão, suas respectivas áreas e o grau de cristalinidade calculado com base na entalpia de fusão da PA-6.

Tabela 17- Resultados de DSC para a PA-6 pura não condicionada.

Amostra	Temperatura de Cristalização (°C)	Entalpia de Cristalização (J/g)	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de Fusão (J/g)	Xc (%)
PA-6	188,3	70,52	221,6	72,87	38

As Figuras 50 e 51 apresentam as curvas de TG e de DTG, respectivamente, para a amostra de PA-6 condicionada, e as Figuras 52 e 53 apresentam as curvas de TG e de DTG para as amostras de PA-6 não condicionada. Os resultados obtidos para as amostras de PA-6 não condicionadas e condicionadas são representativos para os compósitos nessas respectivas condições.

Figura 50- Curva de TG para a amostra de PA-6 condicionada.

Figura 51 - Curva de DTG para a amostra de PA-6 condicionada.

Figura 52- Curva de TG para a amostra de PA-6 não condicionada.

Figura 53- Curva de DTG para amostra de PA-6 não condicionada.

Observa-se nas Figuras 50 e 51, uma perda de massa em cerca de 100°C relacionada à água absorvida pela amostra quando condicionada. A porcentagem de água contida na amostra pôde ser quantificada, através do

software Proteus vinculado ao equipamento, em aproximadamente 3,3 %. Esse resultado corrobora com a literatura ^[50], que relata a absorção de aproximadamente 3,5% para amostras de PA-6 submetidas à condição de 50% de umidade. A segunda perda de massa refere-se à degradação da PA-6, que tem seu *onset* em 396°C, pico de degradação em 438°C e o *offset* em 455°C. Já nas Figuras 52 e 53, observa-se que não houve perda de água na amostra não condicionada, que por sua vez, indica a ausência de umidade nesse lote de amostras. A degradação da PA-6 tem início em 392°C (*onset*), atinge o pico de degradação em 432°C e finaliza em 451°C (*offset*). Esse resultado de degradação da PA-6 corrobora com resultados obtidos em estudos realizados pelo grupo de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da EPUSP ^[76].

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho estão resumidas a seguir:

- A tela de LCD, composta pelo sanduíche de placas de vidro e cristal líquido, pelos filmes poliméricos polarizadores e filme de ITO aderidos, representam 13% da massa total do monitor. As partículas de vidro obtidas a partir da moagem das telas contêm cerca de 10% em massa de material orgânico;
- A análise por fluorescência de raios X do vidro particulado da tela de LCD indicou que a composição do vidro é semelhante à composição dos vidros do tipo aluminoborossilicatos do tipo E;
- O compósito não condicionado PA-6/ vidro 270 apresentou um aumento de cerca de 6% no módulo de elasticidade, enquanto os resultados obtidos para as outras composições indicaram não ter havido mudanças significativas nos valores dos módulos de elasticidade quando comparados à matriz pura;
- Os compósitos não condicionados apresentaram perda expressiva em alongamento em relação a PA-6; a menor perda, cerca de 80%, foi obtida para o compósito PA-6/M.T; os resultados de resistência à tração indicaram que a maior perda para essa propriedade foi de cerca de 12% para o compósito PA-6/vidro 150;
- Todos os compósitos apresentaram perda na propriedade de resistência ao impacto Izod sem entalhe, com exceção do compósito PA-6/M.T;
- Todas as formulações de compósitos que tiveram suas amostras condicionadas apresentaram redução em suas resistências ao impacto e módulos de elasticidade quando comparadas à PA-6 pura. O compósito que apresentou a menor perda em propriedades de resistência ao impacto e de resistência à tração foi o compósito PA-6/M.T, com uma perda de 39% e de 4%, respectivamente, para as propriedades de impacto e de resistência à tração, em relação à matriz pura;
- O compósito condicionado com 10% em massa de partículas de vidro PA-6/ vidro 270 apresentou valores de módulo de elasticidade semelhantes aos

obtidos para a PA-6 pura, enquanto que os compósitos com microesfera apresentaram redução nos valores de módulo de elasticidade de cerca de 14%;

- O compósito condicionado com 30% em massa de carga (PA-6/30 vidro 270) apresentou um elevado módulo de elasticidade, mais do que 2 vezes maior do que aquele da PA-6 pura. Porém, a propriedade de resistência ao impacto foi reduzida, tendo caído para cerca de 12% do valor para a matriz pura;

- As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho (FTIR) da carcaça dos monitores (cobertura superior e inferior) indicaram que esses materiais são constituídos pela blenda policarbonato/ABS (copolímero de Acrilonitrila Butadieno Estireno);

- A análise por FTIR das folhas difusoras indicou que elas são constituídas por PET, poli (tereftalato de etileno). A análise desse material por DSC comprovou essa determinação;

- A análise de FTIR da placa polimérica indicou que esse componente é constituído por PMMA, fato confirmado pela análise por DSC desse mesmo material;

- A análise de difração de raios X (DRX) para a PA-6 e para os compósitos mostrou que as cargas estudadas podem alterar a estrutura cristalina da fase matriz;

- A análise por DSC mostrou que não houve alterações significativas para as temperaturas de cristalização dos compósitos quando comparados à PA-6 pura. Não houve variação no teor de cristalinidade da PA-6 em função da adição de carga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LI, J.; GAO, S.; DUAN, H.; LIU, L. Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. **Waste Management** , n. 29, p. 2033-2039, 2009.
2. TAVARES, V. **Caracterização e processamento de telas de cristal líquido visando a reciclagem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 105. 2006.
3. RYAN, A.; DONOGHUE, L. O.; LEWIS, H. Characterising components of liquid crystal displays to facilitate disassembly. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1066-1071, 2011.
4. MA, J.; YE, X.; JIN, B. Structure and application of polarizer film for thin-film-transistor liquid crystal displays. **Displays** , v. 32, p. 49-57, 2011.
5. FRANKE, C.; KERNBAUM, S.; SELIGER, G. Remanufacturing of flat screen monitors. Grenoble: Springer, 2006. p. 139-152.
6. WANG, X.; LU, X.; ZHANG, S. Pyrolytic and kinetic characteristics of waste glass substrate from liquid crystal display panels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. In press, 2012.
7. LU, R.; , M. E.; XU, Z. Application of pyrolysis process to remove and recover liquid crystal and films from waste liquid crystal display glass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 311-318, 2012.
8. WANG, H. Y. A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete. **Waste Management**, v. 29, p. 335-341, 2009.
9. LIN, K. L. Use of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass in the production of ceramic tiles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 91-97, 2007.
10. MUELLER, J. R.; BOEHM, M. W.; DRUMMOND, C. Direction of CRT waste glass processing: Electronics recycling. **Waste Management**, v. 32, p. 1560-1565, 2012.
11. GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. **Química Nova**, v. 35, p. 1486-1492, 2012.
12. OLIVEIRA, C. R. **Alternativas tecnológicas para o tratamento e reciclagem do lixo de informática**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 65. 2010.

13. VALERA, T. S. **Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós consumo**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 140. 2005.
14. WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.
15. GOOSEY, M. End-of-life electronics legislation - an industry perspective. **Circuit world**, v. 30, p. 41-45, 2004.
16. SITE sobre StEP. **Site da StEP**. Disponível em: <<http://www.step-initiative.org/>>. Acesso em: 12 maio 2013.
17. SOBRE a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Site da Presidencia da República Casa Civil**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 10 maio 2013.
18. JUCHNESKI, N. C. F.; SCHERER, J.; GROCHAU, I. H.; VEIT, M. H. Disassembly and characterization of liquid crystal screens. **Waste Management & Research**, v. 31, p. 549-558, 2013.
19. SOBRE a Organização BAN. **Site da BAN**. Disponível em: <<http://www.ban.org/about/#whatis>>. Acesso em: 11 abr. 2013.
20. SOBRE a Agência PNUMA. **Site do PNUMA**. Disponível em: <<http://www.pnuma.org.br/interna.php?id=52>>. Acesso em: 04 jun. 2012.
21. SOBRE a Convenção Basel. **Site da Basel Convention**. Disponível em: <<http://www.basel.int/>>. Acesso em: 11 ago. 2012.
22. BALART, R.; LÓPEZ, J.; GARCÍA, D.; SALVADOR, M. D. Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2150-2160, 2005.
23. BECKER, W.; SIMON-HETTICH, B.; HÖNICKE, P. **Toxicological and Ecotoxicological Investigations of Liquid Crystals and Disposal of LCDs**. LSP Division (formerly at Waste Management Department)-MERCK. [S.l.], p. 16. 2003.
24. SMITH, C. A. A review of liquid crystal display technologies, electronic interconnection and failure analysis. **Circuit World**, v. 1, p. 35-41, 2008.

25. ASADA, A. **Electronic Displays: A Revealing Look at the Latest in LCDs.** [S.l.]: Display Devices Dempa Publications, 1990.
26. BECHTOLD, I. H. **Efeitos de superfícies de contorno na orientação de cristais líquidos liotrópicos.** Dissertação (Mestrado em Física) Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 81. 2000.
27. GRAY, G. W. . W. P. A. **Liquid Crystals and Plastic Crystals.** New York: Ellis Horwood Limited, v. 1, 1974.
28. PRIESTLEY, E. B. **Introduction to liquid crystal.** New York: Plenum Press, 1979.
29. CHANDRASEKHAR, S. **Liquid crystals.** [S.l.]: Cambridge New York : Cambridge University Press, 1977.
30. GRAY, G. W. **Thermotropic liquid crystals.** New York: Biddles, 1987. 10-33 p.
31. GENNES, P. G. D. **The phisics of the liquid crsytals.** 2. ed. Clarendon: Oxford University Press, 1993.
32. CENTRO de Ciências da Educação. **Site da Universidade Fereral de Santa Catarina.** Disponível em: <http://www.ced.ufsc.br/men5185/trabalhos/59_TV/cristal-liquido.html>. Acesso em: 22 nov. 2012.
33. SOBRE Química: Cristais Líquidos. **Site da Educação Pública.** Disponível em: <<http://www.educacao publica.rj.gov.br/biblioteca/quimica/0001.html>>. Acesso em: 22 nov. 2012.
34. DONALD, A. M. . W. A. H. **Liquid Crystalline Polymers.** Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
35. Disponível em: <Site 5 <http://www.ban.org/about/#whatis>>. Acesso em: 06 set. 2012.
36. TAKEI, A.; TOKUNAGA, H.; SHIMIZU, M. **Surface protection film.** 20040169290, 02 set. 2004.
37. KONDO, S.; INOUE, K. **Antistatic optical film, polarizing plate, image display, and liquid crystal display.** 20090087593, 02 abr. 2009.
38. WUU, F. **Silicone coatings, methods of making silicone coated articles and coated articles thereform.** 20090022999, 2009.

39. LIN, K. L.; HUANG, W. J.; SHIE, J. L.; LEE, T.C.; WANG, K. S.; LEE, C.H. The utilization of thin film transistor liquid crystal display waste glass as a pozzolanic material. **Journal of hazardous materials**, v. 163, p. 916-921, 2009.
40. ARKEMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. CETEV - CENTRO TÉCNICO DE ELABORAÇÃO DO VIDRO- Saint Gobain. [S.l.], p. 37. 2000.
41. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass, Chicago , v. 54, p. 3841-3851, Outubro 1932.
42. FACTORI, I. M. **Processamento e propriedades de compostos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 76. 2009.
43. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos temáticos - química nova na escola**, p. 13-24, 2001.
44. LIN, K. L.; SHIU, H. S.; SHIE, J. L.; CHENG, T. W.; HWANG, C. L. Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 501-507, 2012.
45. HER-YUNG, W. A study of the engineering properties of waste LCD glass. **Construction and Building Materials**, p. 2127-2131, 2009.
46. WANG, H. Y.; HUANG, W. L. Durability of self-consolidating concrete using waste LCD glass. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1008-1013, 2010.
47. BARBOZA, A. C. R. N.; DE PAOLI, M. A. Polipropileno carregado com microesferas ocas de vidro(Glass BubblesTM). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 130-137, 2002.
48. WIEBECK, H. H. J. **Fabricação de embalagens de plásticos**. apostila: Cooperação Universidade Empresa. São Paulo. 2003.
49. RUIZ, I. A. S. **Adição de EPDM ou anidrido maléico na blenda LDPE/PA6 e suas propriedades finais**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 199. 2008.
50. MARGOLES, J. M. **Engineering thermoplastics: properties and applications**. New York: Dekker, 1985.

51. PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M.; IRUIN, J. J; BERRIDI, M. J. F. **Fundamentals de ciencia de polímeros**. [S.I.]: CRC Press, 1996.
52. NOVAES, J. P. Z. **Avaliação do comportamento dinâmico e evolução das poliamidas 6 e 11 em diferentes estágios de envelhecimento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 100. 2005.
53. KHANNA, Y. P. Overview of Transition Phenomenon in Nylon 6. **Macromolecules**, v. 25, p. 3298-3330, 1992.
54. RAMESH, C.; GOWD, E. B. High-Temperature X-ray Diffraction Studies on the Crystalline Transitions in the α - and γ -Forms of Nylon-6. **Macromolecules**, v. 34, p. 3308-3313, 2001.
55. GONELLA, L. B. **Nanocompósitos de poliamida 6 com montmorilonitas e xisto**. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) Instituto de Química da Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 162. 2007.
56. XIE, S.; ZHANG, S.; LIU, H.; CHEN, G.; FENG, M.; QIN, H.; WANG, F.; YANG, M. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 5417-5427, 2005.
57. FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 3945-3961, 2003.
58. ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal crystallization behaviors of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite nanocomposite. **Materials Letters** 5, v. 58, p. 802-806, 2004.
59. WAN, T.; CLIFFORDA, M. J.; GAOB, F.; BAILEYC, A. S.; GREGORYC, D. H.; SOMSUNANC, R. Strain amplitude response and the microstructure of PA/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 6429-6436, 2005.
60. AVLAR, S.; QIAO, Y. Effects of cooling rate on fracture resistance of nylon 6-silicate nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 624-630, 2005.
61. GALESKI, A.; ARGON, A. S.; COHEN, R. E. Deconvolution of X-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxial extension of bulk nylon 6. **Macromolecules**, v. 24, p. 3945-3952, 1991.
62. GASPARIN, A. L. **Comportamento mecânico de polímero termoplástico para aplicação em engrenagem automotiva**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande Sul. Porto Alegre. 2004.

63. MARGEN, I. Z. **Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados cozidos**. Dissertação (Mestrado- Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis , p. 2003. 2003.
64. MOURA, E. A. B. **Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidas a tratamento de radiação ionizante**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear)- Instituto de Pesquisas Enegeticas e Nucleares. São Paulo, p. 134. 2006.
65. SANTOS, P. A. **Uso de fibras de Caruá como agente de reforço para Poliamida 6**. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química da Universidade Campinas. Campinas, p. 82. 2006.
66. VALERA, T. S.; SANTOS, P. S.; YOSHIGA, A.; BOUKOUVALAS, N.; COELHO, A. C. V. Utilização de um resíduo industrial sílico-aluminoso como carga ("filler") em materiais poliméricos. **VI Jornadas Argentinas de Tratamento de Minerales**, Salta, 2000. 345-349.
67. ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L.; MORAES, M. A. S. Estabilidade de fases em blendas de policarbonato-poliestireno avaliada por micro-FTIR, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. **Polímeros vol.14 no.2 São Carlos Apr./June 2004**, v. 14, p. 129-133, 2004.
68. **Site da Universidade Federal de Santa Catarina**. Disponível em: <<http://emc5707.barra.prof.ufsc.br/Microsoft%20PowerPoint%20-%20ABS.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2013.
69. TJONG, S. C.; MENG, Y. Z. Effect of reactive compatibilizers on mechanical properties of polycarbonate/poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) blends. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 123-129, 2000.
70. LEE-SULLIVAN, P. Y. M. H. Determination of dual glass transition temperatures of a PC/ABS blend using two TMA modes. **Journal of Thermal Analyses and Calorimetry.**, v. 96, p. 7-14, 2009.
71. RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.2, p. 01-09, 2008.
72. CALLISTER, J. W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
73. LIU, T. X.; LIU, Z. H.; MA, K. X.; SHEN, L.; ZENG, K. Y.; HE, C. B. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. **Composites Science and Technology.**, v. 63, p. 331-337, 2003.

74. HEDICKEA, K.; WITTICHB, H.; MEHLERC, C.; GRUBERC, F.; ALTSTÄDTE, V. Crystallisation behaviour of polyamide-6 and polyamide-66 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 571-575, 2006.
75. OLABISI, O. **Handbook of Thermoplastics**. New York: Marcel Dekker Inc., 1997.
76. SAKATA, F. Y. **Estudo de blendas PA-6 / filme de PBV e PA-6 / SEBS-g-MA com adição de nanocargas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 117. 2013.