

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Iago Malvestio de Oliveira**

**RECICLAGEM DE ABS PROVENIENTE DE  
RESÍDUOS DE ELETROELETRÔNICOS  
MODIFICADOS COM TiO<sub>2</sub>-OPM**

São Carlos - SP

2022

Iago Malvestio de Oliveira

**RECICLAGEM DE ABS PROVENIENTE  
DE RESÍDUOS DE  
ELETROELETRÔNICOS MODIFICADOS  
COM TiO<sub>2</sub>-OPM**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

São Carlos – SP

2022



“The right man in the wrong place can make all the difference in the world.

So wake up. Wake up and smell the ashes.”

*Half-Life 2*

# DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Adnor e Luciana, pelo amor, apoio e paciência em todos esses anos;

Aos meus irmãos, Felipe e Taciana, por uma infância de felicidades e aprendizados;

Aos meus avós, Dalva e Ézio, pelas palavras de sabedoria e valorosos conselhos;

À minha tia Lucia Helena, por instigar em mim a busca pelo conhecimento;

Aos amigos do Laboratório de Polímeros – Letícia, Robert, Priscila, Jessica, Isabelly, Diane, Nayara, Rayane, Maiza, Vanessa, Lilian, João, José Arnaldo – pelas xícaras de café, discussões prazerosas e risadas;

Aos professores, por todo conhecimento e histórias compartilhadas;

Aos amigos de rodízio, Marcelo e Lucas, pelos momentos de diversão, descobertas gastronômicas, conversas e boa companhia;

Ao Professores Caio e Sandra, pela orientação e auxílio na elaboração desta dissertação.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao programa de pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo – IQSC/USP;

Ao Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – LabPol/UFSCar –, dos professores Caio Marcio Paranhos da Silva e Sandra Andrea Cruz, onde todo o projeto de mestrado foi realizado;

Ao Departamento de Engenharia de Materiais – DeMa – da UFSCar, em especial aos doutorandos Livia Gonçalves, pelas análises de FTIR, e Rafael Barbosa, pelo processamento do material;

À UFSCar campus Araras, em especial à professora Roselena Faez, pelas análises de DRX;

Ao LIEC, em especial ao doutorando Lucas Ribeiro, pelas análises de espectroscopia Raman e MET do TiO<sub>2</sub>-OPM, e ao professor Emerson Camargo e a pesquisadora Patrícia Francatto, por ceder o TiO<sub>2</sub>-OPM, e ao pesquisador Dyovani Coelho pelas análises de reflectância difusa;

À Universidade Federal do ABC – UFABC –, especialmente à pesquisadora Gabriela Tuono Xavier, pelas análises de DMTA;

À Embrapa e à Dra. Elaine Cristina Paris pelas análises de TGA e FTIR;

À empresa Sinctronics, por providenciar o ABS reciclado e pelas análises de resistividade de superfície dos compósitos;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A crescente preocupação sobre o descarte de plásticos e seu impacto no ambiente tem levado à necessidade de reutilizar esses materiais, completando seus ciclo de vida dentro da mentalidade da economia circular – produção, uso, reciclagem e reuso. A reintrodução de um material reciclado ao mercado requer certas modificações, ao passo que o processo de reciclagem altera as propriedades gerais dos materiais. Como componente majoritário do resíduo eletrônico, os plásticos utilizados na indústria dos eletroeletrônicos demandam uma atenção especial. Uma vez que são utilizados principalmente nas suas carcaças, e, para esse tipo de utilização, devem seguir certas especificações, em especial a capacidade de prevenir um evento de descarga eletrostática. Isso implica que o polímero deverá sofrer uma modificação em suas propriedades elétricas, pois sabidamente esses materiais são incapazes de providenciar um caminho por onde as cargas possam ser dissipadas. Dessa maneira, a melhoria nas propriedades de condutividade elétrica é requerida a fim de garantir à essas carcaças plásticas uma característica antiestática que as torne aptas para esse uso desejado. A produção de compósitos, através da inserção de partículas em uma matriz polimérica, pode propiciar essas modificações, baseado no fato de que as propriedades apresentadas pelas partículas sozinhas são incorporadas ao novo compósito formado, como por exemplo a inserção de partículas hidrofóbicas em um material, resultando em um compósito também hidrofóbico. Portanto, ao utilizar partículas com boas propriedades elétricas é possível melhorar as propriedades condutoras do compósito, como desejado, desde que condições como boa dispersão e distribuição sejam atingidas. Busca-se através da inserção de partículas de  $\text{TiO}_2$ , tanto o comercial padrão quanto o  $\text{TiO}_2$ -OPM (*oxidant peroxo method*) ao terpolímero ABS (acrilonitrila/butadieno/estireno) que características sejam realçadas ou até que novas propriedades sejam apresentadas. A fim de permitir o uso desse material na indústria eletroeletrônica, estudam-se maneiras de transformar esse polímero, inerentemente isolante em um material capaz de dissipar cargas eletrostáticas de maneira controlada e segura. Esses materiais, chamados de compósitos extrinsecamente condutores, são criados com a junção do polímero com cargas que apresentam uma boa condutividade elétrica, que, na concentração ideal permite que cargas elétricas atravessem o material. Dentre as classificações acerca de suas propriedades elétricas, um material pode ser isolante, antiestático, dissipativo e condutor. A compreensão da Teoria do Limiar de Percolação Elétrica possibilita o entendimento do comportamento elétrico do compósito, com a averiguação

das diferenças de propriedades elétricas entre as partículas de dióxido de titânio comercial e dióxido de titânio com superfície modificada com grupos peróxido. Desse modo, nesse projeto o foco foi voltado para a modificação das propriedades elétricas do compósito de modo que o material possa ter propriedades dissipativas, ideal para que descargas eletrostáticas sejam evitadas. Ainda pretende-se avaliar a reciclabilidade do ABS e o efeito da incorporação do  $\text{TiO}_2$  – OPM nas características térmica, mecânicas e morfológicas do compósito formado.

**Palavras-chave:** Polímero ABS reciclado; método oxidante de peróxido; resíduos eletrônicos; proteção de descarga eletrostática; compósitos dissipativos

## ABSTRACT

The growing concern about plastic disposal and its impact on the environment has led to a necessity to reuse those materials, completing its life cycle within the circular economy mentality – production, use, recycling and reuse. The reintroduction of a recycled material back into the market requires some type of modifications, as the recycling process lightly alters the general properties of those materials. As a major constituent of the electronic waste, the plastic used in the electronic equipment industry demands special attention; it is mainly used as an enclosure for this class of equipment and such type of utilisation requires that the plastic abide to certain specifications, especially the ability to prevent an electrostatic discharge event. Thus, this imply that the polymer must undergo a modification in its electrical properties, as it is known that these materials are inherently unable to provide a path where the electrical charges could be dissipated. In such manner, the enhancement of the electrical conductivity is required to adapt the plastic enclosure, ensuring an antistatic characteristic and making it suitable for the desired applications. The production of composites, by inserting particles into a polymer matrix can lead to such modifications, based on the fact that the properties presented by the particles alone can be passed to the newly produced composite. So, by using particles that have good electrical properties it is possible to improve the composite's own electrical conductivity, as desired. The improvement of properties can be achieved by inserting TiO<sub>2</sub> particles (both commercial and OPM-modified) on an ABS polymer matrix. To use of this material on the electronical industry a way to modify its inherently insulating properties is studied, allowing the polymer to dissipate the electrostatic charges in a controlled and safe manner. This type of materials, called *extrinsically conductive composites*, are created mixing a polymeric matrix with an ideal concentration of particles that have adequate electric conductivity properties, creating a path that allow the electrical charges to flow through the material. The classification regarding the electrical properties of a material is divided in insulating, antistatic, dissipative and conductive. The understanding of the Electrical Percolation Threshold Theory helps to explain the electrical behaviour of a material and to control the quantity of particles to be inserted into the matrix in the making of a composite, modifying the polymer just enough so it can show the desired properties. Regarding this, this study is focused on the modification of the electrical properties of a composite so it may begin to exhibit dissipative properties.

**Keywords:** Recycled ABS polymer; oxidant peroxy method; waste from electrical and  
electronical equipment; electrostatic discharge protection; dissipative composites

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Estrutura química do ABS .....	19
<b>Figura 2.2.</b> Representação esquemática da estrutura de bandas .....	23
<b>Figura 2.3.</b> Classificação para materiais ESD .....	25
<b>Figura 2.4.</b> Curva S de percolação para um compósito extrinsecamente condutor .....	26
<b>Figura 2.5.</b> Representação do grupo peróxido formado na superfície das nanopartículas .....	32
<b>Figura 2.6.</b> Esquematização do processo da reação de síntese do TiO <sub>2</sub> -OPM .....	32
<b>Figura 4.1.</b> Processo de mistura dos compósitos ABS/TiO <sub>2</sub> .....	36
<b>Figura 5.1.</b> Difratoograma dos TiO <sub>2</sub> -COM e OPM .....	40
<b>Figura 5.2.</b> Difratoogramas do ABS Puro e compósito ABS/3% TiO <sub>2</sub> -OPM .....	41
<b>Figura 5.3.</b> Micrografias eletrônicas de: a) e b) TiO <sub>2</sub> -COM; c) e d) TiO <sub>2</sub> -OPM .....	42
<b>Figura 5.4.</b> Micrografias de transmissão do TiO <sub>2</sub> -COM e TiO <sub>2</sub> -OPM .....	43
<b>Figura 5.5.</b> Espectrograma de FTIR do ABS e seus compósitos com TiO <sub>2</sub> .....	44
<b>Figura 5.6.</b> Espectrograma Raman para dióxidos de titânio comercial e OPM .....	46
<b>Figura 5.7.</b> Curvas de DSC do ABS e seus compósitos .....	47
<b>Figura 5.8.</b> Resultados obtidos pela técnica OIT .....	49
<b>Figura 5.9.</b> Mecanismos de reações de degradação do ABS .....	50
<b>Figura 5.10.</b> Módulos de armazenamento (E') para o r-ABS e compósitos .....	53
<b>Figura 5.11.</b> Tan δ para o r-ABS e compósitos .....	54
<b>Figura 5.12.</b> Valores calculados de <i>band gaps</i> para os TiO <sub>2</sub> .....	57
<b>Figura 5.13.</b> VELR para as amostras de r-ABS e compósitos .....	59
<b>Figura 5.14.</b> Valores de G' para ABS e seus compósitos com TiO <sub>2</sub> .....	60
<b>Figura 5.15.</b> Valores de G'' para ABS e seus compósitos com TiO <sub>2</sub> .....	60

<b>Figura 5.16.</b> Gráficos $G'$ e $G''$ vs Frequência Angular para os compósitos .....	61
<b>Figura 5.17.</b> Representação esquemática da resposta reológica com o aumento de partículas ...	64
<b>Figura 5.18.</b> Viscosidade complexa em função de $\omega$ para ABS e compósitos .....	65
<b>Figura 5.19.</b> Valores de $G'$ em dependência do tempo para o ABS e seus compósitos .....	66
<b>Figura 5.20.</b> Valores de $G''$ em dependência do tempo para o ABS e seus compósitos .....	66
<b>Figura 5.21.</b> Viscosidade complexa em função do tempo para ABS e seus compósitos .....	67
<b>Figura 5.22.</b> Ângulos de contato para as amostras .....	69
<b>Figura 5.23.</b> Teste de chamas para a amostra do compósito ABS/1% $TiO_2$ -COM .....	71

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1.</b> Estruturas químicas dos monômeros constituintes do ABS .....	19
<b>Tabela 2.2.</b> Propriedades mecânicas e de fluidez do ABS virgem e reciclado .....	23
<b>Tabela 5.1.</b> Valores de Tg obtidos via DSC .....	48
<b>Tabela 5.2.</b> T <sub>onset</sub> dos eventos degradativos .....	51
<b>Tabela 5.3.</b> Valores de Tg obtidos por DMTA .....	55
<b>Tabela 5.4.</b> Valores de resistividade de superfície para os materiais .....	56
<b>Tabela 5.5.</b> Valores para as curvas dos materiais .....	63
<b>Tabela 5.6.</b> Valores de ângulo de contato (água) para ABS e compósitos .....	68
<b>Tabela 5.7.</b> Dados do teste de chamas .....	70

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO</b> .....	19
<b>2.1. TERPOLÍMERO ACRILONITRILA/BUTADIENO/ESTIRENO</b> .....	19
<b>2.1.1. RESÍDUO PLÁSTICO, ELETRÔNICO E RECICLAGEM</b> .....	20
<b>2.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS</b> .....	23
<b>2.3. PARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub></b> .....	28
<b>2.3.1. DIÓXIDO DE TITÂNIO DE SUPERFÍCIE MODIFICADA</b> .....	30
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	34
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
<b>4.1. Materiais</b> .....	35
<b>4.1.1. ABS Reciclado</b> .....	35
<b>4.1.2. Dióxidos de Titânio</b> .....	35
<b>4.2. Métodos</b> .....	35
<b>4.2.1. Processamento dos Compósitos</b> .....	35
<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	36
<b>4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	36
<b>4.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura</b> .....	36
<b>4.3.3. Teste de Temperatura de Indução Oxidativa</b> .....	37
<b>4.3.4. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica</b> .....	37
<b>4.3.5. Difração de Raios-X</b> .....	37
<b>4.3.6. Espectroscopia de Infravermelho</b> .....	38
<b>4.3.7. Espectroscopia Raman</b> .....	38

4.3.8. Impedância .....	38
4.3.9. Reometria .....	38
4.3.10. Ângulo de Contato .....	39
4.3.11. Teste de Chamas .....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	40
5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE TRANSMISSÃO ..	42
5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....	44
5.4. RAMAN .....	45
5.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	47
5.6. TEMPERATURA DE INDUÇÃO OXIDATIVA .....	48
5.7. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA .....	52
5.8. IMPEDÂNCIA .....	56
5.9. REOLOGIA .....	58
5.9.1. Região de viscoelasticidade linear (VELR) .....	58
5.9.2. <i>Frequency Sweep</i> .....	59
5.9.3. <i>Time Sweep</i> .....	65
5.10. ÂNGULO DE CONTATO .....	68
5.11. TESTE DE CHAMAS .....	70
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>75</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros (do grego *poly* e *meros*, ‘muitas partes’) inconscientemente se fizeram presentes desde o fundamento da sociedade; servem de base para a própria vida em sí, no formato de ácidos nucleicos, proteínas, polissacarídeos, enzimas e o próprio DNA (Craver, C. D.; Carraher, C. E., 2000). Quimicamente, um polímero é uma macromolécula constituída pela repetição de unidades químicas menores e mais simples, denominadas *meros*. Em alguns casos a repetição é linear, formando uma cadeia linear. A unidade repetidora é comumente equivalente, ou relativamente equivalente ao monômero – a substância do qual o polímero é formado (Billmeyer, 1957).

Estiveram presentes na argila das tábuas de escrita sumérias, na madeira para fogueiras dos humanos arcaicos, assim como nas peles de animais que os mesmos utilizavam como vestimenta. Também no papiro egípcio e em materiais mais recentes, como plásticos, adesivos e borrachas (Craver; Carraher, 2000). Na atualidade, os plásticos são uma classe importante de materiais, capazes de facilitar o dia-a-dia da sociedade em diversas funções. Como materiais leves aplicados em automóveis e aeronaves, permitindo menor consumo de combustíveis; como materiais isolantes – elétricos e térmicos –, com aplicações nos mais variados equipamentos do uso diário; e, nas embalagens de alimentos, permitindo a conservação prolongada dos alimentos (European Commission, 2018). Pode-se também destacar o uso massivo desses materiais nas carcaças de equipamentos eletroeletrônicos, especialmente computadores e celulares. Entretanto, para esse uso, os polímeros têm que se adaptar a normas e sofrerem modificações para que se adequem para esse uso. Uma dessas características é uma boa atuação como dissipador de cargas eletrostáticas.

O uso massivo desses materiais, entretanto, é fonte de um problema crescente: o descarte irregular dessas carcaças. A falta de incentivo à reciclagem, aliado à falta de normas para controle de descarte, dentre outros aspectos, levaram ao acúmulo de materiais poliméricos no meio-ambiente (Shittu; Williams; Shaw, 2021). Porém, com o objetivo de alcançar uma economia mais sustentável e menos agressiva ao planeta, tem se observado uma maior preocupação com esse tópico, com incentivo ao reuso desses materiais após o fim da vida útil dos equipamentos eletroeletrônicos (Campolina *et al.*, 2017).

A necessidade de reusar essa classe de materiais, adaptando seu ciclo de vida dentro da mentalidade do uso circular dos plásticos surge como uma solução para mitigar tanto os efeitos adversos causados pelo crescimento do descarte desses materiais plásticos no ambiente bem como a necessidade de se distanciar do uso de substratos do petróleo como matéria prima dos polímeros. As vantagens econômicas e energéticas da reciclagem dos polímeros, aliada principalmente ao crescimento de legislações de controle e incentivo à reciclagem, começam a tornar essa prática mais comum (Plastics Europe, 2019).

Naturalmente, após submetido a um processo de reciclagem, o polímero sofre processos degradativos e pode ter certas propriedades diminuídas (Kuram; Ozcelik; Yilmaz, 2016). Com isso, para que o material possa retornar à cadeia produtiva com características comparáveis às apresentadas por um plástico sem uso, ele deve sofrer modificações para que as propriedades prejudicadas pelos processos degradativos durante a reciclagem sejam, até certo ponto, recuperadas (Azeez, 2020).

A melhoria das propriedades de um polímero pode ser atingida pela produção de compósitos, através da inserção de partículas à matriz polimérica. Comumente, a produção de compósitos consegue melhorar as propriedades mecânicas de um polímero; ainda, as demais propriedades apresentadas pelas partículas podem ser eventualmente compartilhadas com o polímero, como por exemplo a condutividade elétrica (Uygunoglu; Gunes; Brostow, 2015). Sabendo disso, é possível a produção de compósitos com melhores propriedades elétricas do que que as seriam apresentadas por esse mesmo polímero puro.

As propriedades condutoras de um polímero são de grande interesse, especialmente para aqueles polímeros utilizados na indústria de eletroeletrônicos. Polímeros como o ABS (termopolímero de acrilonitrila/butadieno/estireno) e o PC (policarbonato) – e suas blendas – são os componentes plásticos principais encontrados nas partes plásticas desses equipamentos (Teixeira *et al.*, 2021). Além da proteção física contra impactos, eles devem fornecer proteção contra descargas eletrostáticas aos componentes eletrônicos desses equipamentos. Sabidamente os polímeros apresentam uma propriedade elétrica inadequada para a condução e supressão de cargas eletrostáticas; a inserção de cargas com propriedades condutoras leva à compósitos com propriedades condutoras desejadas (Dahman, 2003).

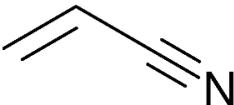
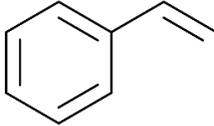
Partindo então de todas essas premissas, foi investigado o efeito da inserção de partículas de dióxido de titânio com superfície modificada com grupos peróxido ( $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ ) à uma matriz polimérica de ABS reciclado (r-ABS) de resíduo eletrônico. Como comparativo às modificações causadas por esse  $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ , compósitos de r-ABS com dióxido de titânio comercial (e portanto não modificado) também foram produzidos. Adicionalmente, investigações acerca das mudanças das propriedades físicas, térmicas, morfológicas e elétricas foram realizadas.

## 2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

### 2.1 TERPOLÍMERO ACRILONITRILA/BUTADIENO/ESTIRENO

O terpolímero ABS é um termoplástico sintetizado a partir de três monômeros – acrilonitrila, butadieno e estireno (em inglês *styrene*), como apresentados na Tabela 2.1. A sigla pela qual o polímero é conhecido é portanto derivada das iniciais de seus três monômeros constituintes.

**Tabela 2.1.** Estruturas químicas dos monômeros constituintes do ABS

NOME	UNIDADE DE REPETIÇÃO
Acrilonitrila	
Butadieno	
Estireno	

Fonte: O autor

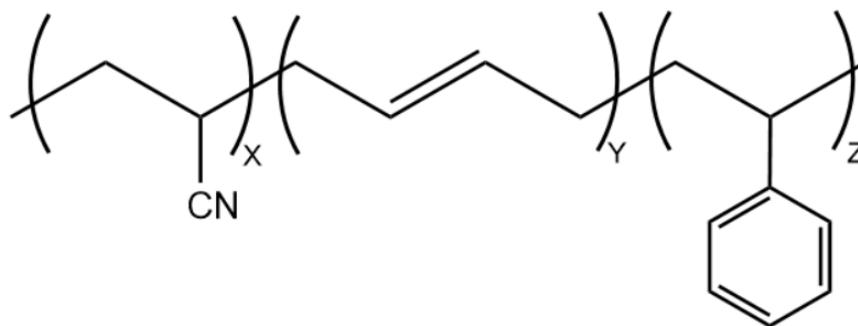
O ABS consiste da fase dispersa do copolímero SAN (estireno/acrilonitrila) enxertada em polibutadieno e em outra fase contínua de SAN. A manufatura do terpolímero a partir desses três monômeros é feita majoritariamente pelo processo de emulsão, no qual os monômeros estireno e acrilonitrila são polimerizados na presença do polibutadieno. Nesse processo, os materiais são adicionados juntamente em um reator para a produção do terpolímero (Margolis, 2006).

Cada um dos três monômeros contribuem para as diferentes propriedades gerais do polímero. A acrilonitrila propicia resistência mecânica e à fadiga, além de rigidez; ao butadieno

compete a ductibilidade em baixas temperaturas e resistência ao impacto; o estireno é responsável pela resistência térmica e processabilidade (Margolis, 2006).

Essas diferentes características podem ser mais ou menos destacadas de acordo com a porcentagem de cada um dos monômeros na constituição final do polímero. Estas porcentagens variam, de modo geral, de 21 a 27% de acrilonitrila, 12 a 25% de butadieno e 54 a 63% de estireno. A Figura 2.1 apresenta a estrutura química do polímero ABS (Margolis, 2006).

**Figura 2.1.** Estrutura química do ABS



Fonte: O autor

A relativa compatibilidade do ABS com aditivos é bem conhecida e explorada, possibilitando que o mesmo adquira propriedades adicionais, como resistência térmica, à chama e à ação do clima. A melhoria em propriedades pode também ser alcançada também através da copolimerização ou como blendas, com outros polímeros, tais como o poli(cloreto de vinila) (PVC) e PC. Por todas essas propriedades supracitadas o ABS é considerado uma “ponte” entre os polímeros de *commodities* e os de engenharia, encontrando usos em diversas áreas, destacando as em vários equipamentos elétricos e eletrônicos, como as carcaças de computadores, televisores e aparelhos celulares – chamados de equipamentos elétricos e eletrônicos. (Mark, 2001).

### **2.1.1 RESÍDUO PLÁSTICO, ELETRÔNICO E RECICLAGEM**

Equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) são produzidos para funcionarem por certos períodos até que fiquem obsoletos. Quando atingem o fim da vida útil estes devem ser descartados, se tornando resíduo eletrônico (Shittu *et al.*, 2021). Materiais poliméricos representam uma

considerável fração deste resíduo eletrônico – correspondendo a cerca de 30% de sua totalidade (Murali et al, 2021) – (especialmente do descarte eletrônico originado de computadores), onde o ABS é o componente plástico majoritário destes equipamentos (Hirayama; Saron, 2015)

Além da já citada carcaça de ABS, eles são constituídos de, a citar, componentes metálicos, não-metálicos, vidros, baterias e outros polímeros. Dentre os metais presentes estão metais pesados tóxicos como chumbo, cádmio e mercúrio. Também se encontram metais de alto valor como ouro e prata, além de terras-raras (Hirayama; Saron, 2015). A complexidade do tratamento destes equipamentos é, de certo, um empecilho, implicando em um laborioso processo. Isso se agrava aliado ao fato de que o resíduo eletrônico é o tipo de resíduos que mais cresce globalmente (Shittu *et al.*, 2021), e as consequências disso impactam setores do meio-ambiente, saúde e econômico, por exemplo (Hirayama; Saron, 2015).

No Brasil a produção de resíduo eletrônico no ano de 2019 foi de 2,1 milhões de toneladas. Os últimos dados publicados em relação a reciclagem datam de 2012, e informam que naquele ano apenas 140 mil toneladas de descarte eletrônico foram recolhidas e devidamente recicladas (Forti *et al.*, 2020).

A economia circular dos materiais plásticos visa mudar esse panorama, repensando e adequando a situação dos plásticos. A ideia de uma economia circular integra todos os componentes da cadeia econômica dos polímeros, desde os produtores, vendedores, até o consumidor final (European Commission, 2018). Projetos políticos têm como objetivo incentivar a população para que adeque dentro desse novo sistema, a exemplo da União Europeia, que desde 2015 tem um plano de ação visando a economia circular (European Commission, 2015), que estipula uma meta para que até 2030 todas as embalagens plásticas sejam de caráter reciclável (European Commission, 2017).

Tomando novamente a União Europeia como exemplo, o setor de plásticos produz cerca de 29 milhões de toneladas de resíduos por ano, dos quais menos de 30% são coletados para reciclagem (Plastics Europe, 2019). Isso demonstra que o potencial para reciclagem de resíduos plásticos não é explorado, e o reuso e reciclagem é baixo. Ao mesmo passo, o aterro e queima destes resíduos segue alto, embora o primeiro venha apresentando uma queda ao longo dos anos. A destruição dos materiais plásticos pela incineração representa uma perda entre 70 e 105 bilhões de euros por ano, considerando o potencial que esses plásticos apresentariam caso reutilizados

(World Economic Forum, 2016). Em adição, essa incineração injeta aproximadamente 400 toneladas de CO<sub>2</sub> à atmosfera anualmente (Federec, 2017). A não reciclagem faz a demanda dos combustíveis fósseis aumentar, para que a produção de plásticos novos seja mantida. Por outro lado, a reciclagem desses materiais plásticos poderia representar uma economia energética de 3,5 bilhões de barris de petróleo por ano, segundo dado de 2017 (Rahimi; García, 2017).

Os materiais poliméricos representam de modo geral cerca de 30% da fração mássica do resíduo eletrônico; considerando apenas computadores domésticos, os materiais termoplásticos neles utilizados representam até 65% de seu peso total. Destes termoplásticos o ABS é o mais utilizado (Hirayama; Saron, 2015). Normas gerais dão as diretrizes para a facilitação da identificação e separação de materiais plásticos, tais como as apontadas pela norma ABNT – NBR13230 (2006). Esta, entretanto, ainda é defasada em relação aos termoplásticos mais comuns em eletrônicos descartados, pois não engloba no seu sistema a identificação destes (Shittu *et al.*, 2021).

Quando todo o processo de identificação e separação do polímero é realizada e o processo de reciclagem é possível, isso representa que o plástico tenha seu ciclo de vida completo, com ganhos em diversos aspectos, como diminuição do impacto ambiental (com redução da poluição causada por esses equipamentos descartados, da diminuição do uso de produtos oriundos de fontes não-renováveis e nas emissões de gases) (Utamura *et al.*, 2019). Estima-se que a economia energética para a reciclagem do ABS é cerca de 90%; a emissão de CO<sub>2</sub> é diminuída em 87% (ambos em comparação com o processo de produção do material virgem) (Teixeira *et al.*, 2021).

As propriedades dos termoplásticos também se mostram comparáveis àquelas observadas nos materiais virgens, mantendo até 90% das propriedades mecânicas, como o estudo apresentado por Teixeira *et al.* mostrou em relação à reciclagem do ABS. A Tabela 2.2 confirma essa boa retenção das propriedades.

**Tabela 2.2.** Propriedades mecânicas e de fluidez do ABS virgem e reciclado

<b>Material</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Elongação na ruptura (%)</b>	<b>Resistência ao impacto (kJ.m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Dureza Vickers</b>	<b>Índice de Fluidez (g/10 min)</b>
<b>v-ABS</b>	39,8 ± 0,5	1936 ± 44	9 ± 2	98,8 ± 6,7	11,6 ± 0,5	8,43 ± 0,52
<b>r-ABS</b>	40,4 ± 0,3	1973 ± 32	4 ± 1	103,9 ± 6,1	12,3 ± 0,3	15,93 ± 0,73

Fonte: Adaptado de Hirayama e Saron (2015)

## 2.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

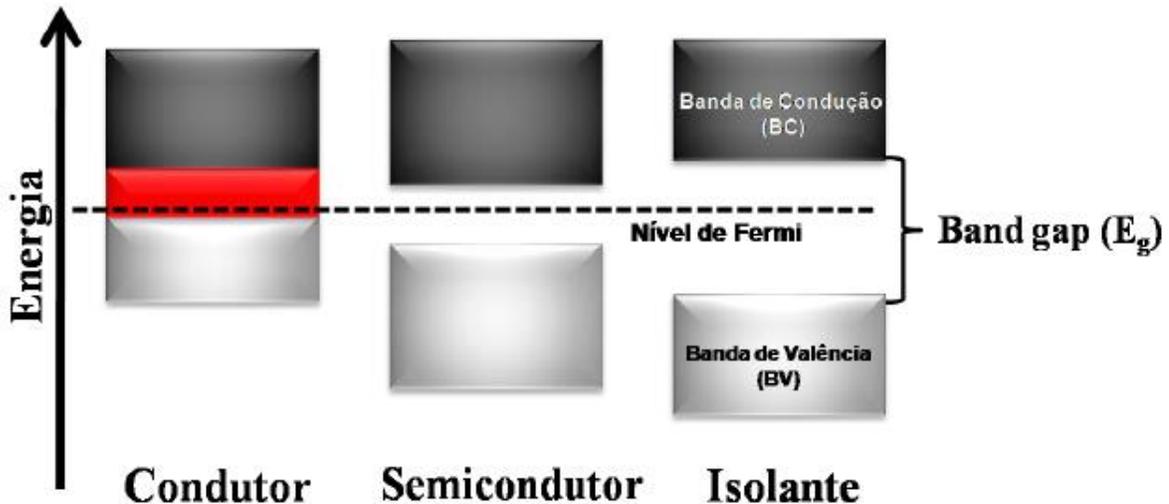
A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada de *bandgap* (também chamada de “hiato”), cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material (Faez *et al.*, 2012).

A condução eletrônica exige a promoção dos elétrons da banda cheia para a banda vazia (banda de condução), mediante, por exemplo, energia térmica ou de luz. Em princípio, um elemento não metálico pode tornar-se condutor à custa de uma energia de promoção igual à diferença de energia entre os níveis ocupado e vazio. Quando essa energia não é muito grande, os sistemas são considerados semicondutores (Toma, 1997).

A classificação dos materiais em relação ao seu comportamento elétrico é feita dividindo-os em isolantes, condutores e semicondutores. A interação dos orbitais atômicos de átomos isolados leva à formação de orbitais moleculares que dão origem às bandas eletrônicas. Os orbitais ligantes preenchidos formam bandas de valência (BV) e orbitais antiligantes não preenchidos formam a banda de condução (BC). Nos condutores, estas bandas se sobrepõem e isto lhes confere uma boa condutividade. Por outro lado, nos materiais semicondutores e isolantes as bandas de valência e

de condução são separadas por uma região de energia proibida, ou *band gap*, assim como mostrado na Figura 2.2 (Nogueira, 2014).

Figura 2.2. Representação esquemática da estrutura de bandas



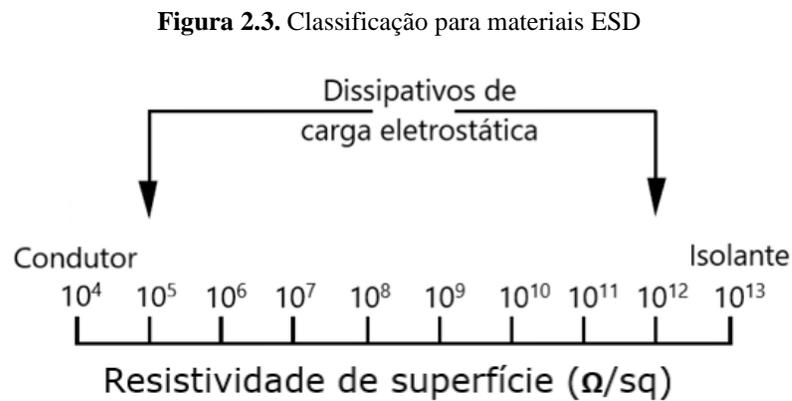
Fonte: Nogueira (2014)

O ABS, assim como característico aos polímeros, apresenta valores altos de resistividade de superfície, comumente acima de  $10^{12} \Omega/\text{quad}$ . Estes materiais são considerados isolantes, significando que conseguem limitar a movimentação de elétrons/cargas em sua superfície, retendo e acumulando as cargas estáticas e dificultando sua eliminação, levando eventualmente a um evento de descarga eletrostática. Desse modo, para que esses termoplásticos possam ser utilizados em eletroeletrônicos, devem ser modificados para que se adequem às condições de materiais protetivos contra essas descargas eletrostáticas (Rahaman *et al.*, 2017).

De acordo com os padrões para classificação dos materiais de uso em eletroeletrônicos, os materiais condutores têm resistividade de superfície com valores menores que  $10^5 \Omega/\text{quad}$ ; os dissipativos tem valores entre  $10^5$  e  $10^{12} \Omega/\text{quad}$  e os materiais isolantes apresentam valores acima dos  $10^{12} \Omega/\text{quad}$ . Para evitar danos por descargas eletrostáticas a resistividade de superfície dos materiais deve se encontrar entre  $10^6$  a  $10^9 \Omega/\text{quad}$ . Porém, como citado, os valores de resistividade para a maioria dos termoplásticos é superior a  $10^{12} \Omega/\text{quad}$  (Yuan; Wu, 2010). Assim, a melhoria das propriedades elétricas dos polímeros pode ser feita através da aplicação de aditivos químicos ou pela manufatura de compósitos com partículas/cargas que apresentam valores adequados de

condutividade – estes chamados de polímeros (ou compósitos) extrinsecamente condutivos (PEC) (Ghiță; Helerea, 2016). Quando utilizados aditivos, um dos métodos convencionais é pelo recobrimento da superfície para melhoraria da condutividade. Porém, embora esse método consiga aumentar a condutividade do polímero de início, com o passar do tempo e uso do material, ele vai perdendo essa propriedade devido à oxidações que o aditivo pode sofrer e também pelo desgaste da superfície do material, que acaba por remover esses aditivos (Yuan; Wu, 2010).

A Figura 2.3 mostra a classificação dos materiais com relação ao seu valor de resistividade de superfície.



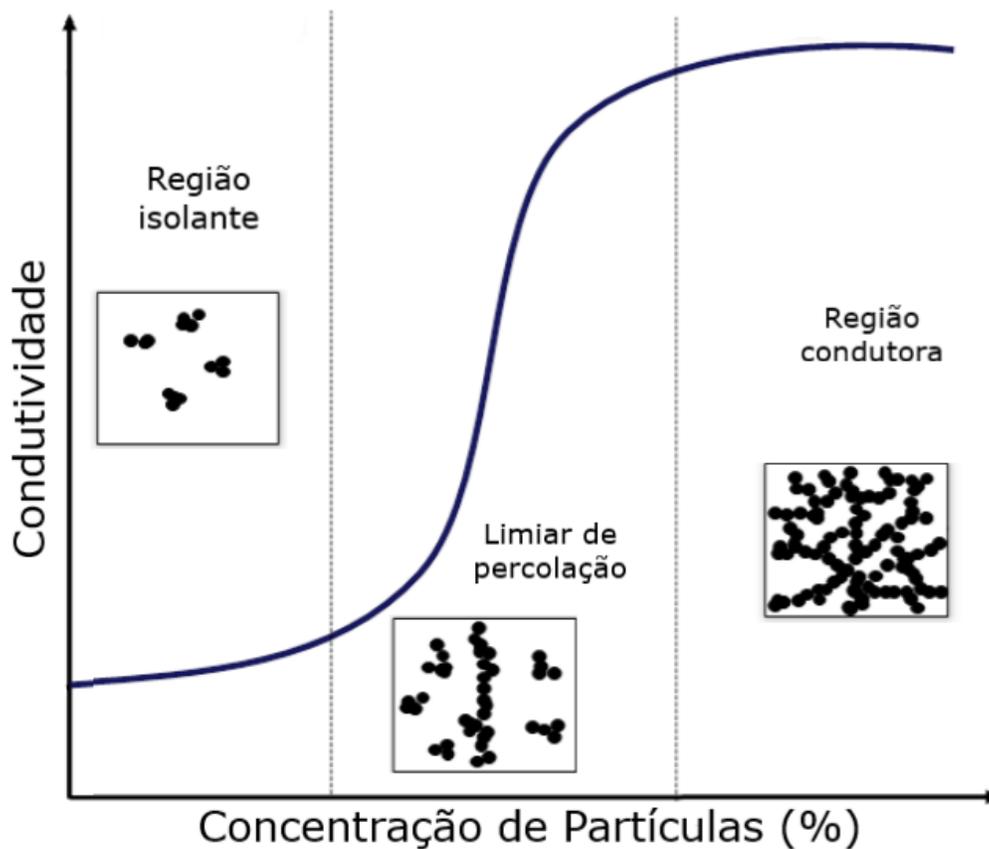
Fonte: Adaptado de Dahman (2003)

Os PECs são produzidos pela inserção de diversas cargas/partículas que apresentam uma boa condutividade e assim seriam capazes de melhorar as propriedades condutoras da matriz polimérica, caracteristicamente isolante. As partículas mais comuns empregadas são partículas contendo carbono, como o negro de fumo, fibras e nanotubos de carbono, grafeno e também partículas metálicas (Rahaman *et al.*, 2017).

Quando cargas condutoras são adicionadas a uma matriz não-condutora (isolante, no caso dos polímeros), a resistividade do compósito resultante pode ser modificada em várias ordens de magnitude. É visto que a resistividade decresce conforme a concentração das partículas é aumentada além de um valor crítico. Nessa condição, cadeias de partículas surgem no sistema. Ao passo que a concentração é aumentada, a fração de partículas nessas cadeias é também aumentada, e isso é a causa do aumento da condição de condutividade do material: a cadeia das partículas conectadas atua como um filamento condutor através de todo o compósito (Bueche, 1972).

Desse modo, nessa cadeia de partículas (ou rede), a condutividade do compósito pode ser determinada pela teoria de percolação. O ponto no qual a condutividade elétrica se torna um circuito por toda a extensão do material é conhecida como *limiar de percolação* e o entendimento da teoria de percolação permite uma compreensão da condutividade elétrica desses compósitos extrinsecamente condutores. O limiar de percolação é a concentração mínima de cargas que resultam num caminho para a condução contínua através do material, e, nesse intervalo a condutividade do compósito aumenta exponencialmente conforme a concentração das partículas é aumentada. Dentro desse limite há um aumento abrupto do valor observado de condutividade para mesmo pequenos aumentos de partículas. Após certo ponto a condutividade se estabiliza em um platô, no qual adições posteriores de partículas não mudarão a condutividade. (Folorunso *et al.*, 2019). A Figura 2.4 ilustra esse comportamento, também conhecido como ‘Curva S de percolação’.

Figura 2.4. Curva S de percolação para um compósito extrinsecamente condutor



Fonte: Adaptado de Brigandi (2017)

Argumenta-se que a condutividade desses compósitos se dá em função do seu fator de empacotamento. Esse fator,  $P_f$  (do inglês *packing factor*), é um parâmetro que depende do formato e tamanho das partículas, e, a relação entre esse fator e a condutividade elétrica dos compósitos para uma partícula aleatoriamente distribuída é dada pelas Equações 2.3 e 2.4,

*Equação 2.3*

$$\sigma_c = \left( \frac{\phi_f}{\phi_f + \phi_p} \right) X_c$$

*Equação 2.4*

$$P_f = \left( \frac{\phi_f}{\phi_f + \phi_p} \right)$$

onde  $\sigma_c$  é a condutividade elétrica do compósito,  $\phi_p$  e  $\phi_f$  são, respectivamente, a fração volumétrica ocupada pelo polímero e o volume ocupado pelas partículas, e  $X_c$  é um parâmetro crítico para o modelo (Folorunso *et al.*, 2019).

O modelo mais clássico da teoria de percolação, segundo (Sahimi, 1995), é mostrado na Equação 2.5:

*Equação 2.5*

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t$$

onde  $\sigma$  e  $\sigma_0$  são, respectivamente, as condutividades do compósito e da matriz polimérica;  $\varphi$  é a fração volumétrica das cargas e  $\varphi_c$  é o limiar de percolação, com  $t$  sendo o expoente da leis da potências. Essa relação é válida para casos onde  $\varphi > \varphi_c$  (Qu; Nilsson; Schubert, 2018).

Os valores de limiar crítico de percolação são diretamente influenciados por alguns fatores, como a citar a morfologia e tamanho médio das partículas, sua dispersão na matriz polimérica, área de contato e orientação; quanto menor a partícula, maior é a facilidade com que ela forma uma rede condutora, levando a valores menores para o limiar de percolação. A matriz polimérica também influencia nos valores de  $\varphi_c$  quando ela possui, por exemplo, enxertos (Qu; Nilsson; Schubert, 2018).

Estudos conduzidos por McGee (1991) e Rae *et al.* (1996) mostram a influência da morfologia da partícula no valor apresentado para a percolação. Demais estudos, a exemplo do que é debatido por Sandler *et al.* afirmam que a percolação é fortemente influenciada pela proporção entre comprimento/diâmetro das partículas, destacando os valores diferentes para percolação mostrados quando são comparados nanotubos de carbono e partículas esféricas (Sandler *et al.*, 2003).

Deste modo, com a condutividade do compósito sendo dependente de todos esses parâmetros, a escolha ideal entre a matriz polimérica e carga condutora deve ser estudada para produzir um material que se adeque às propriedades desejadas. Embora a melhoria nas propriedades condutoras do material seja diretamente influenciada pelo aumento da concentração das partículas, é importante ressaltar que a adição dessas partículas afeta outras características do material, em especial as propriedades mecânicas e a processabilidade do material (Gao *et al.*, 2014).

Portanto, a compreensão do limiar de percolação para determinada combinação de matriz/partícula na manufatura de um compósito ajuda na produção de um material que se adeque à um uso específico, como, por exemplo, o uso desse compósito em eletroeletrônicos apresentando propriedades antiestáticas. Para esse tipo de uso, o material deve ter suas propriedades elétricas melhoradas o suficiente para que as cargas estáticas sejam suprimidas, não sendo de fato um material condutor, mas sim um material com melhores propriedades condutoras do que o polímero sozinho apresentaria.

Deste modo, a condutividade do compósito será diretamente relacionado à dispersão das partículas na matriz polimérica, sendo a mais adequada possível para a percolação e consequente condução elétrica. Ademais, Embora a melhoria nas propriedades condutoras do material seja diretamente influenciada pelo aumento da concentração das partículas, é importante ressaltar que a adição dessas partículas afeta outras características do material, tais como propriedades mecânicas, resistência a luz UV e a chamas, viscosidade e maleabilidade, bem como coloração e brilho (Skorski *et al.*, 2016).

## **2.3 PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

A nanotecnologia é um conjunto de métodos e tecnologias que objetivam a obtenção de materiais com novas funcionalidades e melhoria nas características. Foi postulada por Richard

Feynman em 1959, e é atualmente um dos campos de pesquisa científica que mais cresce e se desenvolve (Irshad *et al.*, 2021).

Em 2011 a União Européia definiu os nanomateriais como materiais naturais, incidentais ou artificialmente manufaturados contendo partículas, ligadas ou sozinhas, onde pelo menos 50% destas tenham dimensões externas entre 1 e 100 nm (Shi *et al.*, 2013).

O óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um pó branco, não combustível e inodoro, de baixíssima solubilidade em água (Shi *et al.*, 2013). Sua ocorrência natural se dá nas formas de minerais, como anatase, rutilo ou bruquita (Irshad *et al.*, 2021). Os  $\text{TiO}_2$  extraídos desses três minerais apresentam diferentes estruturas cristalinas – polimorfos. Estas formas são homônimas aos seus minerais de origem, com a anatase e rutila apresentando propriedades similares (Shi *et al.*, 2013).

As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  apresentam diversas e numerosas propriedades físico-químicas interessantes. É um material produzido do óxido de um metal de transição, apresentando grande resistência à erosão química, absorção de luz ultravioleta (UV), com grande índice de reflexão. Devido a essas características, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são empregadas em diversas áreas da indústria química, como, a citar, cosméticos, protetores solares, agentes colorantes, aditivos alimentares e pastas de dente, agente fotocatalítico e anticorrosivo (Shi *et al.*, 2013). As nanopartículas de dióxido de titânio são conhecidas por suas diversas e numerosas aplicações, desde protetores solares à agentes fotocatalíticos (Chen; Selloni, 2014). Este, portanto, é também utilizado como aditivo incorporado ao ABS com a finalidade de realçar certas características do material.

O  $\text{TiO}_2$  pertence à família dos óxidos de metais de transição, sendo um semicondutor de banda larga. É atóxico, anfótero, não inflamável e fotoestável. Existem três polimorfos conhecidos na natureza: rutilo, anatase e bruquita. Neste trabalho a forma utilizada foi a anatase. Esta apresenta maior mobilidade de elétrons, baixa constante dielétrica e menor densidade. A banda de valência do  $\text{TiO}_2$  é composta dos orbitais 2p do oxigênio hibridizados com os orbitais 3d do titânio. Quando exposto à luz UV, elétrons na banda de valência são excitados até a banda de condução, onde estarão em um estado 3d (Gupta; Tripathi, 2011).

No contexto da ciência de polímeros, as nanopartículas têm uso como cargas (*fillers*, em inglês). A inserção de nanopartículas a uma matriz polimérica têm como objetivo realçar ou inserir novas propriedades ao material, propriedades estas as quais o polímero sozinho não apresentaria,

costumeiramente propriedades mecânicas (Brabazon, 2021). Entretanto, diversas outras características do material podem ser alteradas, como propriedades elétricas, bactericidas, ópticas e de degradabilidade (Varghese *et al.*, 2021).

As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase incorporadas ao ABS são, de modo geral, capazes de aumentar sua rigidez, resistência à compressão, mas ao custo da diminuição da resistência à flexão – devido ao surgimento de pequenas deformidades na estrutura. Adicionalmente, essas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase têm atividade fotocatalítica, ou seja, capacidade de produzir diferentes espécies reativas, como radicais hidroxila e peróxidos; além disso, apresentam características super-hidrofóbicas, apresentando portanto, certas propriedades antibacterianas (Al-Hydary; Al-Rubiae, 2019).

### **2.3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO DE SUPERFÍCIE MODIFICADA**

O método oxidante de peróxido (do inglês *Oxidant Peroxo Method* - OPM), desenvolvido por Camargo e Kakihana surgiu como alternativa aos métodos tradicionais de síntese de pós de óxidos - como a reação de estado sólido, método de micro-emulsão, co-precipitação, rotas sol-gel dentre outras. Esses métodos apresentam diversos pontos adversos, como a necessidade de altas temperaturas reacionais, resultando comumente em pós com partículas grandes, sem uniformidade e baixa homogeneidade (Camargo *et al.*, 2001).

A rota OPM, classificada como uma rota de reação que ocorre em uma solução, é capaz de apresentar diversas vantagens quando comparada aos citados métodos tradicionais. A pureza do produto, as condições reacionais mais brandas, maior controle do tamanho das partículas e a menor chance de contaminação com outros compostos orgânicos – como haletos – oriundos dos solventes são pontos favoráveis ao uso da rota OPM (Nogueira *et al.*, 2014).

Desenvolvido inicialmente para a síntese de compostos de chumbo, devido às inúmeras aplicações tecnológicas e industriais desses produtos, a rota OPM é baseada na reação de oxidação-redução entre íons do metal e complexos metal-peróxido solúveis em água. O procedimento experimental é amplamente favorecido, pois se torna mais simples ao permitir que seja realizado sob atmosfera ambiente, utilizando solventes aquosos e seguros, não gerando resíduos tóxicos (Camargo; Kakihana, 2002).

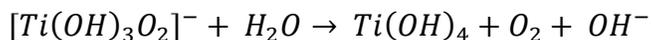
Embora originalmente desenvolvido para uso em compostos de chumbo, a rota OPM pode ser aplicada em outros metais. Quando titânio é utilizado, pode-se obter peróxido-complexos por meio da reação direta entre o titânio metálico e o peróxido de hidrogênio, como mostrado na Equação 2.1 (Francatto, 2016).

*Equação 2.1*



Entretanto, o peróxido-complexo de titânio é instável em temperatura ambiente, ocasionando a formação de um precipitado branco que corresponde ao hidróxido de titânio, como visto na Equação 2.2.

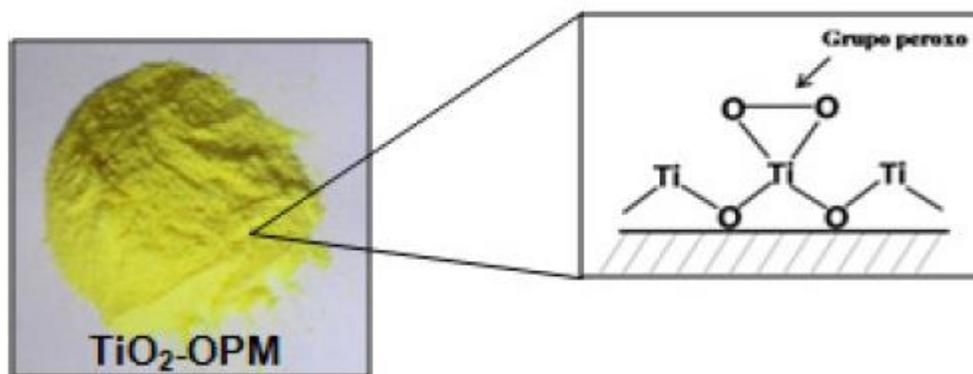
*Equação 2.2*



Para que essa reação de hidrólise não ocorra é necessário utilizar excesso de peróxido de hidrogênio e manter o sistema em baixa temperatura, como por exemplo utilizando um banho de gelo durante as reações. A rota OPM, portanto, apresenta como principal vantagem a obtenção de pós cerâmicos nanométricos com partículas de elevada reatividade e com morfologia controlada, livres de quaisquer tipos de contaminação por haletos ou carbono (Francatto, 2016).

Sintetizado a partir do método oxidante de peróxido, esse dióxido de titânio difere do  $TiO_2$  comercial por ter sua superfície modificada com grupos peróxido, como mostrado na Figura 2.5. Isso confere a ele uma maior reatividade, permitindo seu emprego como reagente precursor de diversos titanatos, bem como apresenta propriedades fotoelétricas e elétricas (Francatto, 2016).

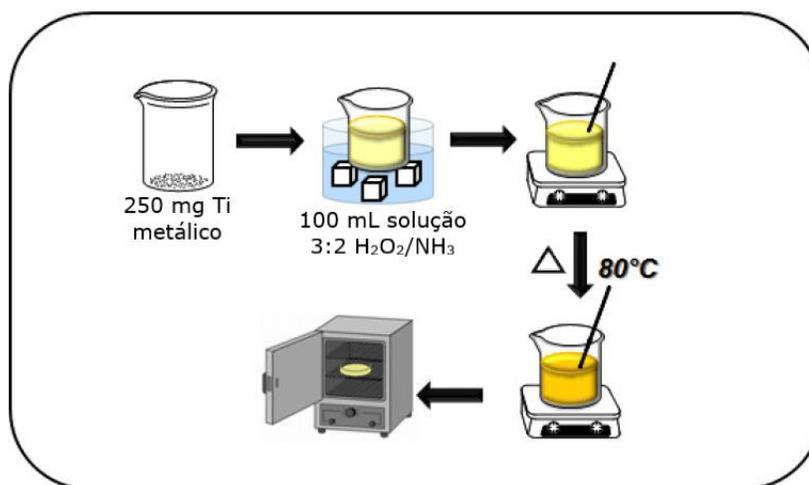
**Figura 2.5.** Representação do grupo peróxido formado na superfície das nanopartículas



Fonte: Francatto (2016)

O composto é produzido a partir da dissolução de titânio metálico em uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e amônia, que, após formar um gel, resulta em um pó amarelo de nanopartículas de dióxido de titânio cuja superfície é modificada com grupos peróxido. As partículas também são chamadas de “titânio-reativo” (Francatto, 2016). O processo de síntese dessas partículas é feito através da reação de titânio metálico com uma solução aquosa 3:2 de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ , que é deixada posteriormente em banho de gelo até a completa dissolução do metal, resultando em uma solução do peroxititanato, de coloração amarela transparente (Nogueira *et al.*, 2018). O processo é ilustrado na Figura 2.3.

**Figura 2.6.** Esquematisação do processo da reação de síntese do  $\text{TiO}_2\text{-OPM}$



Fonte: Adaptado de Francatto (2016)

Muito utilizado como semicondutor em processos fotocatalíticos, o  $\text{TiO}_2$  anatase possui um *band gap* de 3.2 eV, o que significa que o mesmo pode ser ativado somente por luz na faixa do UV próximo (< 385 nm), o que representa uma pequena fração da luz solar (cerca de 3-4%). Isso portanto limita o uso do dióxido de titânio como fotocatalisador (Nogueira *et al.*, 2018). A modificação do dióxido de titânio com a inserção dos grupos peróxido leva a um menor *band gap*, significando uma ativação em uma faixa maior do espectro da luz visível, e portanto uma maior reatividade do material.

### 3 OBJETIVOS

A hipótese deste trabalho se baseia em, partindo de um polímero reciclado, estudar maneiras de aprimorar suas propriedades para que o mesmo possa retornar à cadeia produtiva como um material propício para os usos em eletroeletrônicos. Busca-se através da inserção de partículas de  $\text{TiO}_2$ , tanto o anatase comercial padrão quanto o  $\text{TiO}_2$ -OPM (*oxidant peroxo method*) ao terpolímero ABS (acrilonitrila/butadieno/estireno) que características sejam aprimoradas e/ou agregadas, em especial as propriedades antiestáticas.

Deste modo, em suma, os objetivos específicos almejados por esse trabalho são:

- Demonstrar a viabilidade do reuso do ABS reciclado na cadeia produtiva de equipamentos eletroeletrônicos, observando e adequando suas propriedades através da confecção de compósitos;
- Entender as mudanças causadas pela inserção de dióxido de titânio à matriz polimérica do ABS;
- Estudar as possíveis diferenças nessas propriedades causadas pela inserção do dióxido de titânio OPM;
- Investigar a viabilidade da manufatura de compósitos reciclados com propriedades elétricas desejadas, partindo das propriedades elétricas do  $\text{TiO}_2$ -OPM.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Os materiais utilizados e o processo para produção dos compósitos no projeto de mestrado são aqui listados.

### **4.1 Materiais**

#### **4.1.1 ABS reciclado**

O terpolímero ABS reciclado foi obtido através de doação da empresa Sintronics, um centro de inovação em logística reversa para equipamentos eletroeletrônicos (Sorocaba, SP, Brasil). O material estava em formatos de pellets.

#### **4.1.2 Dióxidos de titânio**

Foi utilizado o dióxido de titânio comercial ( $\text{TiO}_2\text{-COM}$ ) (Aldrich, USA), com grau de pureza atestado em 98% e de fase anatase.

O dióxido de titânio com superfície modificada com grupos peróxido ( $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ ) foi sintetizado pelos alunos Lucas Ribeiro (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC) e Letícia Akemi de Jesus (Laboratório de Polímeros - LabPol), ambos da UFSCar, e gentilmente doado para a utilização neste projeto. O dióxido de titânio comercial (Aldrich, USA) foi usado como material precursor dessa síntese.

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Processamento dos Compósitos**

O processamento dos compósitos de ABS/ $\text{TiO}_2$  foi realizado em um equipamento HAAKE PolyLab Rheomix QC da Thermo Scientific. Os materiais foram trabalhados em uma temperatura de 200°C, utilizando uma velocidade de rotação de 50  $\text{s}^{-1}$ , com o tempo total de mistura de aproximadamente oito minutos por amostra, preenchendo aproximadamente 70% do volume total da câmara do equipamento. O processo de mistura é mostrado na Figura 4.1.

**Figura 4.1.** Processo de mistura dos compósitos de ABS/TiO<sub>2</sub>



Fonte: Rafael Barbosa (acervo pessoal)

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) revela informações acerca da morfologia, composição química, estrutura e orientação cristalina dos materiais constituintes da amostra. Para as amostras dos compósitos foi utilizado recobrimento com ouro, ou *sputter coating*. O equipamento utilizado foi um *FEI*, modelo *Inspect S50*, operando de 3 a 20 kV, com detector de espectro de raios-X modelo *Quantax*, da EDX Bruker, acoplado com resoluções de energias de 123 eV. As amostras estavam como pó.

### 4.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica para determinar a quantidade de calor que é absorvido ou liberado por uma substância ao passar por uma mudança física ou química. A técnica foi aplicada para determinar o efeito que a incorporação das partículas de TiO<sub>2</sub> ao ABS poderia causar nas suas propriedades térmicas. A análise foi feita em um taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, com vazão de 20 mL min<sup>-1</sup>, entre as temperaturas 25°C e 320°C, com dois aquecimentos (sistema aquecimento-resfriamento-aquecimento). O equipamento utilizado foi um DSC NEZSTCH 203 F3-Maia.

### **4.3.3 Testes de Temperatura de Indução Oxidativa**

O teste de temperatura de indução oxidativa dinâmico (OITD) é um método que usa a calorimetria diferencial de varredura para obter dados acerca da estabilidade do material sob condições termo-oxidativas. A análise foi feita sob atmosfera de O<sub>2</sub>, com fluxo de 50 mL/min. A taxa de aquecimento utilizada foi 10°C min<sup>-1</sup>, entre 25°C e 390°C. O teste foi realizado em um equipamento DSC NEZSTCH 203 F3-Maia.

### **4.3.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica**

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) permitem avaliar as propriedades mecânicas de um material compósito. Mediante a aplicação de uma força oscilatória sob temperatura e/ou frequências fixas, a resposta do material sob essas condições é vista na forma de deformações viscoelásticas. A técnica foi aplicada no r-ABS e compósitos utilizando uma faixa de temperatura de -70 a 170°C, com 2°C/min de aquecimento; a frequência foi fixada em 1 Hz. A técnica foi realizada em um equipamento Dynamic Mechanical Analyzer Q800 da T.A. Instruments, com a amostra fixada em uma garra de tensão para filmes, cujas dimensões eram de 30mm de comprimento por 6 mm de largura.

### **4.3.5 Difração de raios-X**

A análise de DRX (Difração de Raios-X) é um método de determinação da cristalinidade de um composto, usada principalmente para a identificação de um material cristalino, identificação de diferentes formas polimórficas, distinção entre formas amorfas e cristalinas e quantificação da cristalinidade do material. A análise se baseia na interferência construtiva de raios-X monocromáticos e uma amostra, em que a radiação incidida é difratada. As amostras foram analisadas Foi realizada num equipamento *Shimadzu X-Ray Diffractometer*, modelo *XRD-6000*, operando radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 0,15406 nm, utilizando a faixa de varredura  $2\theta$  entre 10 e 80°, com taxa de 2°/min e voltagem de 150 kV e 40 mA.

#### 4.3.6 Espectroscopia de Infravermelho

A técnica de FTIR (Infravermelho com Transformada de Fourier) é uma técnica sensível às interações intermoleculares. A técnica foi usada para monitorar picos de absorção em regiões específicas para determinar as interações entre os grupos funcionais do ABS e a mudança a eles causadas pela modificação com os dois TiO<sub>2</sub>. Para a análise foi utilizado o equipamento *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet 6700*, com a análise senro realizada entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>. As amostras dos compósitos estavam em formato de filme e pó para as amostras dos dióxidos de titânio.

#### 4.3.7 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos com um micro-espectrômetro LabRAM Horiba Jobin-Yvon em temperatura ambiente, utilizando a linha de 633 nm e 5,9 mW de um laser de He-Ne como fonte de excitação, através de um microscópio Olympus TM BX41.

#### 4.3.8 Impedância

O teste de impedância foi realizado para averiguar as propriedades elétricas do material. As amostras utilizadas estavam em formato de filme e o equipamento utilizado foi um *ESD-800*, da *ROHS*. A medida foi realizada com o método de 2 pontas.

#### 4.3.9 Reometria Oscilatória

As análises de reometria foram feitas em um reômetro de placas paralelas de modelo *Modular Compact Rheometer MCR-302*, da fabricante *Anton Paar*. As análises foram feitas sob atmosfera de nitrogênio e a temperatura utilizada foi de 190°C, e, para avaliar a região viscoelástica linear (VELR), as amostras foram submetidas a uma crescente deformação, de 0,1 a 50%. No teste de *frequency sweep* foi utilizado deformação de cisalhamento ( $\gamma$ ) em 1%, determinado pela VELR e com variação das frequências angulares entre 500 e 0,01 rad.s<sup>-1</sup>. O diâmetro da placa paralela rotacional é de 25 mm, e o distanciamento entre as duas placas paralelas foi de 1 mm.

#### **4.3.10 Ângulo de contato**

A medida do ângulo de contato utilizando água fornece informações sobre a interação entre o líquido e a superfície do material - a *molhabilidade*. Uma micro-seringa foi utilizada para gotejamento, no método de gota séssil, e uma câmera de alta resolução usada para capturar as imagens e fornecer os ângulos. O equipamento utilizado foi um *Ramé-Hart*, modelo *260-F*.

#### **4.3.11 Teste de chamas**

O teste de chamas nos compósitos foi feito seguindo uma adaptação da Norma UL94. O corpo de prova estava em formato de filme, e o teste foi conduzido em uma capela e uso de bico de Bunsen como fonte de ignição. As amostras foram submetidas a 10 segundos de ignição com o auxílio do bico de Bunsen, e, após esse tempo, a fonte de chamas foi retirada e o tempo de queima foi cronometrado.

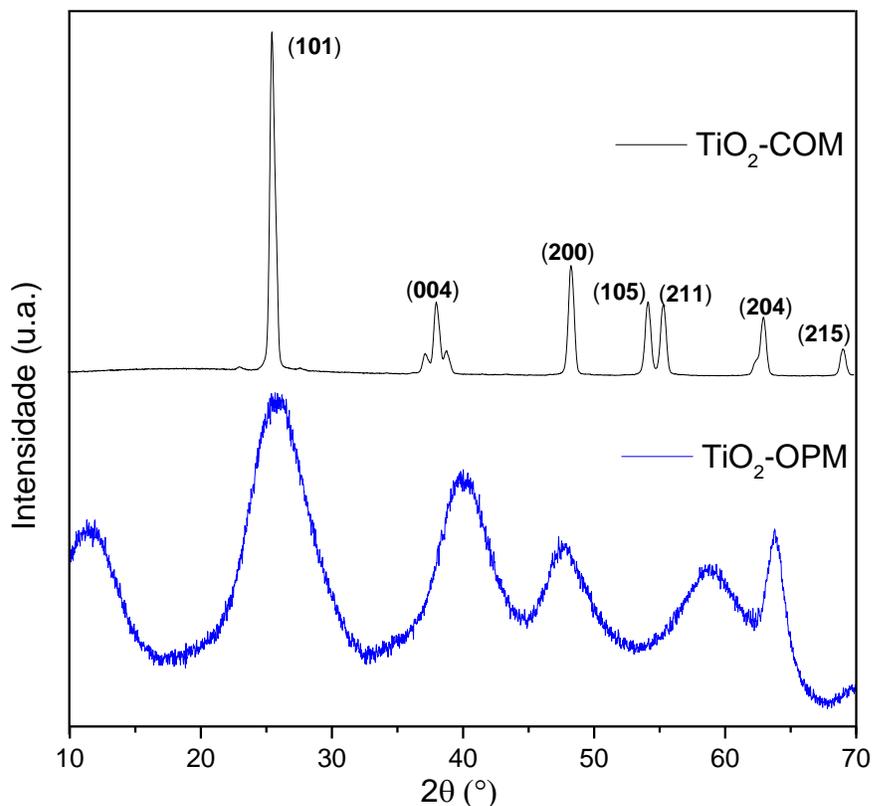
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises as quais os compósitos de ABS/TiO<sub>2</sub> foram submetidos serão mostrados a seguir, juntamente com a discussão pertinente.

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os materiais foram submetidos à análise de difração de raios-x (DRX), e os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 5.1 e 5.2. As partículas de TiO<sub>2</sub>, comercial e OPM, bem como o polímero ABS são mostrados.

Figura 5.1. Difratoograma dos TiO<sub>2</sub>-COM e OPM.



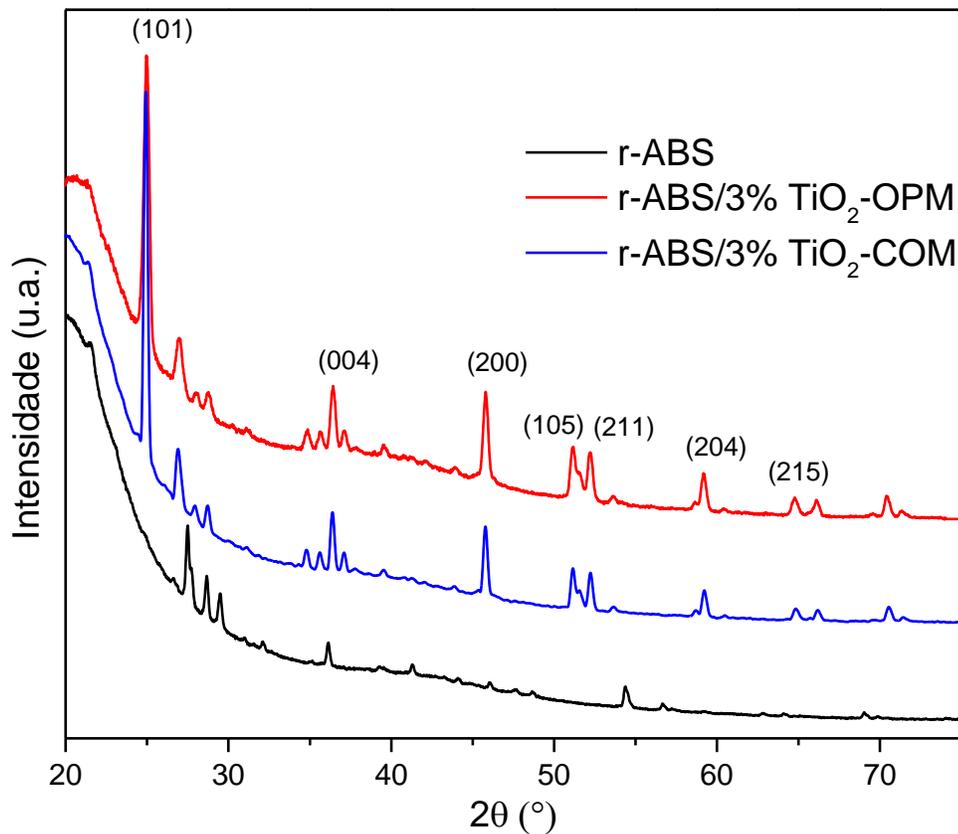
Fonte: O autor

O difratograma do dióxido de titânio comercial (TiO<sub>2</sub>-COM) mostrou que o mesmo encontra-se na fase anatase. Os picos característicos dessa fase são vistos em graus  $2\theta$  de 25,62°, 38,16°, 48,44°, 54,27°, 55,45°, 63,02° e 69,17°, que representam as orientações dos planos (101),

(004), (200), (105), (211), (204) e (116), respectivamente. Este resultado se equipara com o difratograma do  $\text{TiO}_2$  anatase apresentado na literatura (ICDD No. 00-021-1272/COD 9008213). O difratograma para o  $\text{TiO}_2$ -OPM, por outro lado, produziu bandas largas características de um material amorfo, produzidas pela distribuição irregular das partículas. Esse padrão também é relacionado com o tamanho e morfologia das partículas: o decréscimo do tamanho das partículas leva ao alargamento da banda, com esse alargamento sendo cada vez mais destacável para partículas cada vez menores. De modo similar, a morfologia das partículas tem seu efeito no padrão apresentado pelo DRX. Partículas não-esféricas se orientam de modo randômico e irregular, e conseqüentemente levam às bandas largas apresentadas no resultado da análise (Holder; Schaak, 2019). A irregularidade de tamanhos e morfologia das partículas de  $\text{TiO}_2$ -OPM é analisada e discutida com o auxílio dos resultados de MEV e MET, mostrados subsequentemente.

A Figura 5.2 compila os difratogramas do ABS reciclado e do compósito com 3% de  $\text{TiO}_2$ -OPM.

**Figura 5.2.** Difratogramas do r-ABS e compósito ABS/3%  $\text{TiO}_2$ -OPM



Fonte: O autor

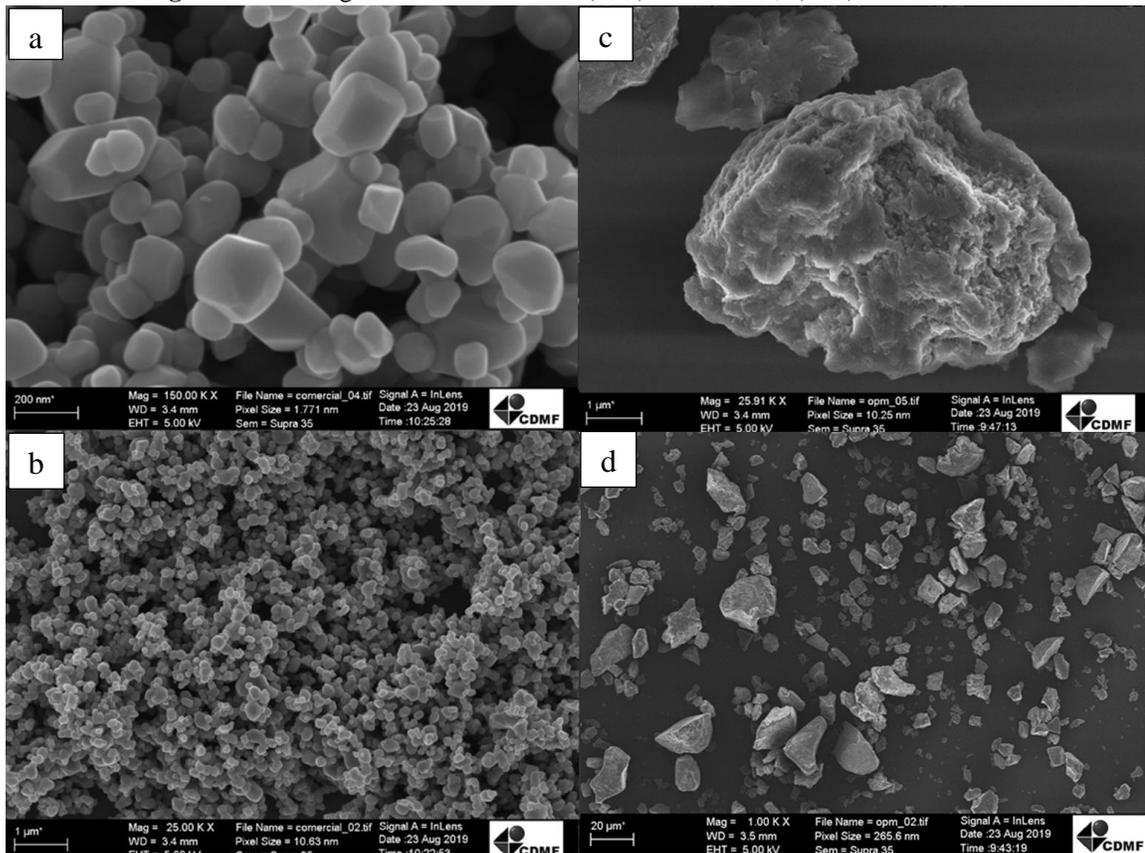
O difratograma do polímero puro mostra uma grande quantidade de picos, diferente do que é mostrado na literatura para o ABS não reciclado. Portanto, infere-se que estes picos representem a miríade de aditivos incorporados ao polímero virgem, como, por exemplo, o negro de fumo. No mais, a característica amorfa do polímero se mantém.

Para os compósito contendo 3% do dióxido de titânio COM e OPM notam-se alguns picos característicos da fase anatase. Além dos picos diversos já presentes na matriz polimérica, são observados picos em  $26,38^\circ$ ,  $38,88^\circ$ ,  $49,08^\circ$ ,  $54,88^\circ$ ,  $56,16^\circ$ ,  $63,72^\circ$  e  $69,84^\circ$ . Estes picos, como vistos na Figura 5.2, são condizentes com a fase anatase. Eles, portanto, reforçam a hipótese de que o  $\text{TiO}_2$ -OPM também está na fase anatase.

## 5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE TRANSMISSÃO

As imagens resultantes das microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das partículas dos dióxidos de titânio, comercial e OPM, são mostradas na Figura 5.3.

**Figura 5.3.** Micrografias eletrônicas de: a) e b)  $\text{TiO}_2$ -COM; c) e d)  $\text{TiO}_2$ -OPM.

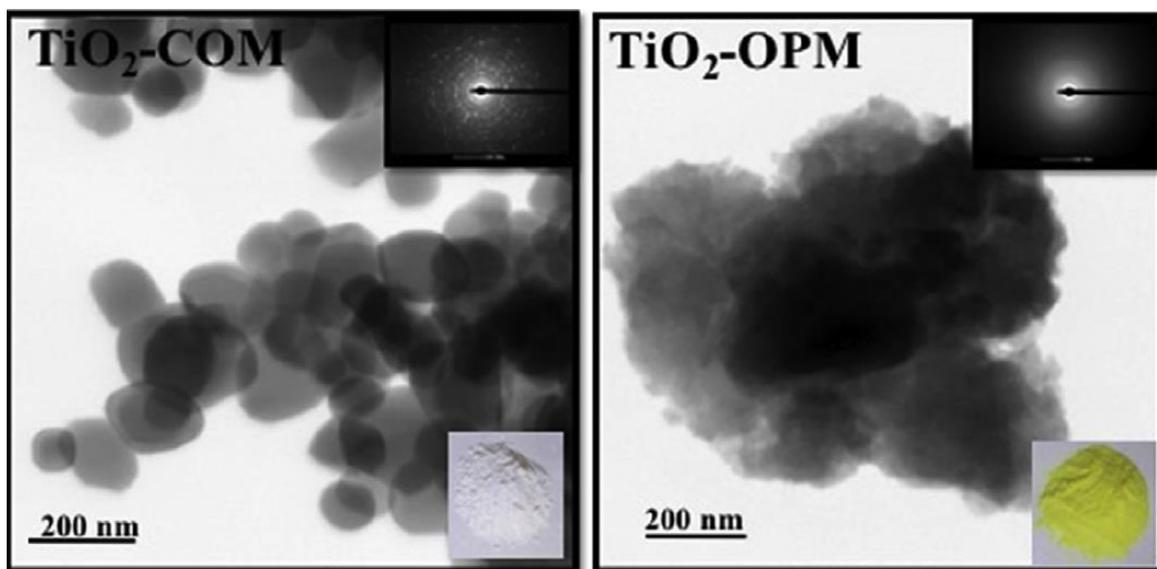


Fonte: Lucas Ribeiro (acervo pessoal)

Nota-se que as partículas de  $\text{TiO}_2\text{-COM}$  apresentam uma distribuição mais uniforme de tamanho e formatos de suas partículas. É visível que a maioria delas possuem tamanhos nanométricos, de cerca de 100 nm, e que as partículas tendem a se aglomerar. Por outro lado, as partículas de  $\text{TiO}_2\text{-OPM}$  tem formatos muito mais irregulares, bem como apresentam uma distribuição mais variada de tamanhos. Diferente do  $\text{TiO}_2\text{-COM}$ , o pó do  $\text{TiO}_2\text{-OPM}$  não se aglomera, ficando mais distribuído espacialmente. Em adição, a falta de uniformidade dessas partículas faz com que algumas fujam da escala nanométrica, com valores acima dos 200 nm.

Entretanto, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitem elucidar as reais características do  $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ . As micrografias de transmissão, mostradas na Figura 5.4, são capazes de mudar a percepção sobre as partículas do dióxido de titânio OPM que poderiam ser tiradas apenas com a análise dos resultados de MEV.

**Figura 5.4.** Micrografias de TEM do  $\text{TiO}_2\text{-COM}$  e  $\text{TiO}_2\text{-OPM}$



Fonte: Ribeiro *et al.* (2019)

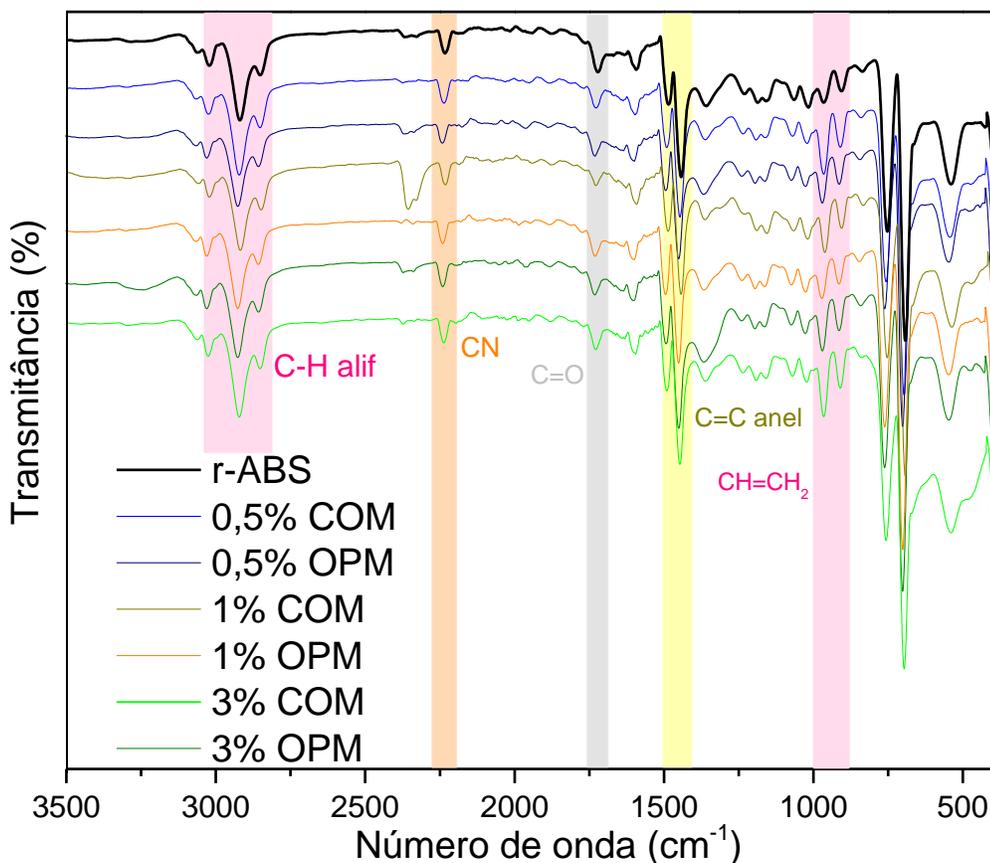
À esquerda é mostrado a micrografia para o dióxido de titânio comercial, onde é possível ver com clareza a distribuição de tamanhos e formatos. Esse resultado mantém as conclusões tiradas pela análise das micrografias obtidas pela técnica de MEV, na qual o  $\text{TiO}_2\text{-COM}$  é mais uniformemente distribuído, tanto em tamanho quanto formato das partículas. Por outro lado, os resultados de transmissão do  $\text{TiO}_2\text{-OPM}$  ajudam a complementar o entendimento sobre essas partículas. A micrografia delas mostra que há uma grande diferença de densidade, indicando que,

embora a micrografia de MEV possa indicar que se trate de uma partícula única, na verdade é um aglomerado de partículas muito menores, e, que devido a alta energia de superfície que possuem, se aglomeram facilmente em grandes clusters que se assemelham a uma partícula única, como observado por Ribeiro *et al.*

### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A Figura 5.5 mostra os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR) para o ABS puro e seus compósitos.

**Figura 5.5.** Espectrograma de FTIR do ABS e seus compósitos com TiO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor

Os espectros de infravermelho demonstraram que não houve alteração na característica dos compósitos. Todos os picos característicos de seus principais grupos químicos se mantiveram inalterados. Observa-se, portanto, na região entre 3050 e 2850 cm<sup>-1</sup> os picos característicos das

ligações C-H alifáticas, que, juntamente com os picos das regiões entre 970 e 910  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente às ligações  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , corroboram e confirmam a presença do butadieno. A acrilonitrila é observada com o pico presente em 2235  $\text{cm}^{-1}$  – característico de ligações CN. O estireno é atribuído às bandas entre 1500 e 1440  $\text{cm}^{-1}$ , que são típicas das ligações C=C de anéis, juntamente com o pico em 700  $\text{cm}^{-1}$ , produzido pela ligação C-H de aromáticos. Nos compósitos seria esperado o surgimento da banda característica do  $\text{TiO}_2$  anatase, presente na região em torno de 500  $\text{cm}^{-1}$ .

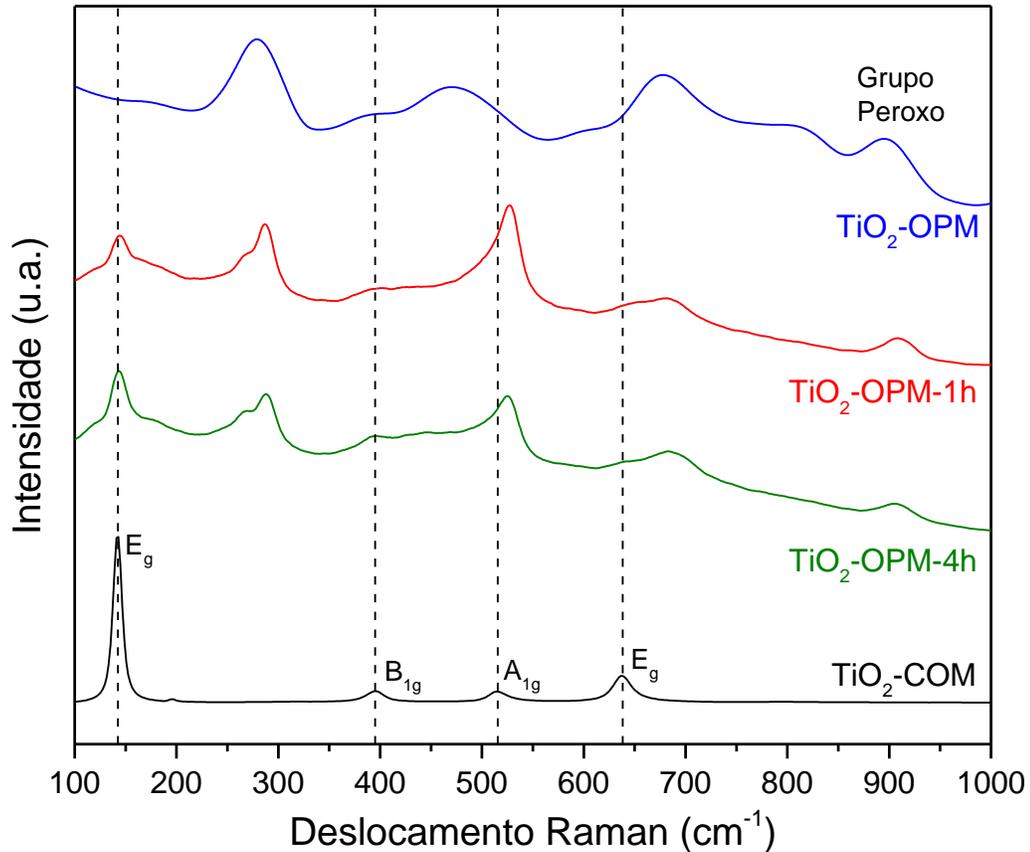
Os dados também mostram que não houve mudanças significativas na posição das bandas, ou seja, não houve o deslocamento das bandas, e, na grande maioria dos compósitos tampouco ocorreu alteração na intensidade destas bandas e picos. Resultado esse que já era esperado, entretanto, pois a incorporação da carga feita em baixa porcentagem é incapaz de mudar o perfil dos espectrogramas, e portanto a análise mostra apenas matriz polimérica de ABS, o que condiz com estudos conduzidos por Skorski *et al.*

Além dessas bandas típicas e esperadas, é possível observar uma pequena banda por volta de 3300  $\text{cm}^{-1}$  e outra banda pertencente a ligação C=O, em torno de 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Esta pode ser associada a aditivos encontrados no polímero, provavelmente antioxidantes, que aliado ao processo de reciclagem causou o surgimento dessa banda, denotando uma termo-oxidação do material bem também como grupos funcionais existentes em algum dos aditivos, como por exemplo negro de fumo. (Mohammed *et al.*, 2019).

## 5.4 RAMAN

A análise de espectroscopia Raman foi realizada para os dióxidos de titânio, comercial e OPM, a fim de observar suas estruturas e atestar a presença de grupos peróxido na superfície que foi modificada pela rota OPM. Para comparação com os dióxidos de titânio comercial e modificado, duas amostras de  $\text{TiO}_2$ -OPM foram calcinadas a 200°C por 1 e 4 horas com o objetivo de averiguar as possíveis mudanças que o material sofreria nas condições de manufatura dos compósitos e demais técnicas que envolvem o uso de temperatura. Os resultados são apresentados na Figura 5.6.

Figura 5.6. Espectrograma Raman para dióxidos de titânio comercial e OPM.



Fonte: O autor

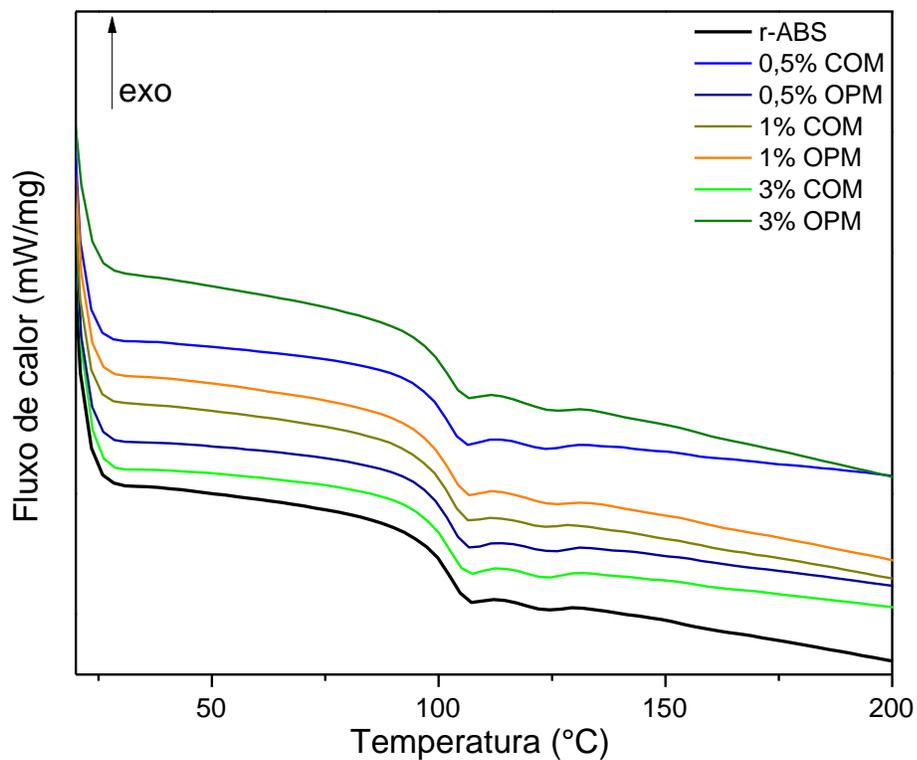
O espectrograma Raman mostra uma banda entre 860-930  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração O-O do grupo peróxido. Em relação ao  $\text{TiO}_2$ -OPM essa banda perde intensidade nos pós que foram calcinados, notadamente sendo menor no dióxido de titânio calcinado por 4 horas, e, como esperado, inexistente para o  $\text{TiO}_2$  comercial. Além disso o espectrograma apresenta dois modos  $E_g$  em 142,89 e 637,78  $\text{cm}^{-1}$  e um duplete de  $B_{1g}$  e  $A_{1g}$ , respectivamente em 395,60 e 515,18  $\text{cm}^{-1}$ . Esses modos representam, segundo Ohsaka *et al.*, a fase anatase do dióxido de titânio. Desse modo, é visto que o dióxido de titânio comercial, assim como confirmado por outras técnicas, é de fato anatase. Observando os dióxidos de titânio OPM nota-se entretanto o crescimento desses citados picos característicos de anatase para os que foram calcinados, com o pico mais intenso no  $\text{TiO}_2$ -OPM calcinado por 4 horas, desse modo compartilhando o resultado mostrado pelo DRX (vide Figura 5.2) para os compósitos com  $\text{TiO}_2$ -OPM, onde foi mostrado que ele se encontrava na fase anatase. Como atestado por Ribeiro *et al.*, a decomposição dos grupos peróxido presentes no  $\text{TiO}_2$ -OPM ocorre de modo altamente exotérmico, e essa liberação de energia pode, por exemplo,

auxiliar na transição das fases do dióxido de titânio, e, dessa forma, ao passo que esses grupos vão sendo decompostos, fica cada vez mais nítido a predominância da fase anatase para tais dióxidos, assim como mostrado pelos resultados de Raman.

## 5.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Os resultados do segundo aquecimento para o terpolímero ABS e seus compósitos com  $\text{TiO}_2$  são mostrados na Figura 5.7.

Figura 5.7. Curvas de DSC do ABS e seus compósitos



Fonte: O autor

As análises de calorimetria exploratória mostraram que a incorporação dos dióxidos de titânio tiveram uma interferência não significativa nas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero e compósitos, conforme a Tabela 5.1 demonstra.

**Tabela 5.1:** Valores de Tg obtidos via DSC

<b>Polímero/ compósito</b>	<b>r-ABS</b>	<b>ABS + 0,5% TiO2- COM</b>	<b>ABS + 1% TiO2- COM</b>	<b>ABS + 3% TiO2- COM</b>	<b>ABS + 0,5% TiO2- OPM</b>	<b>ABS + 1% TiO2- OPM</b>	<b>ABS + 3% TiO2- OPM</b>
<b>Tg ± ε (°C)</b>	103 ± 1	103	104 ± 1	103 ± 1	103 ± 1	103 ± 1	102 ± 2

Fonte: O autor

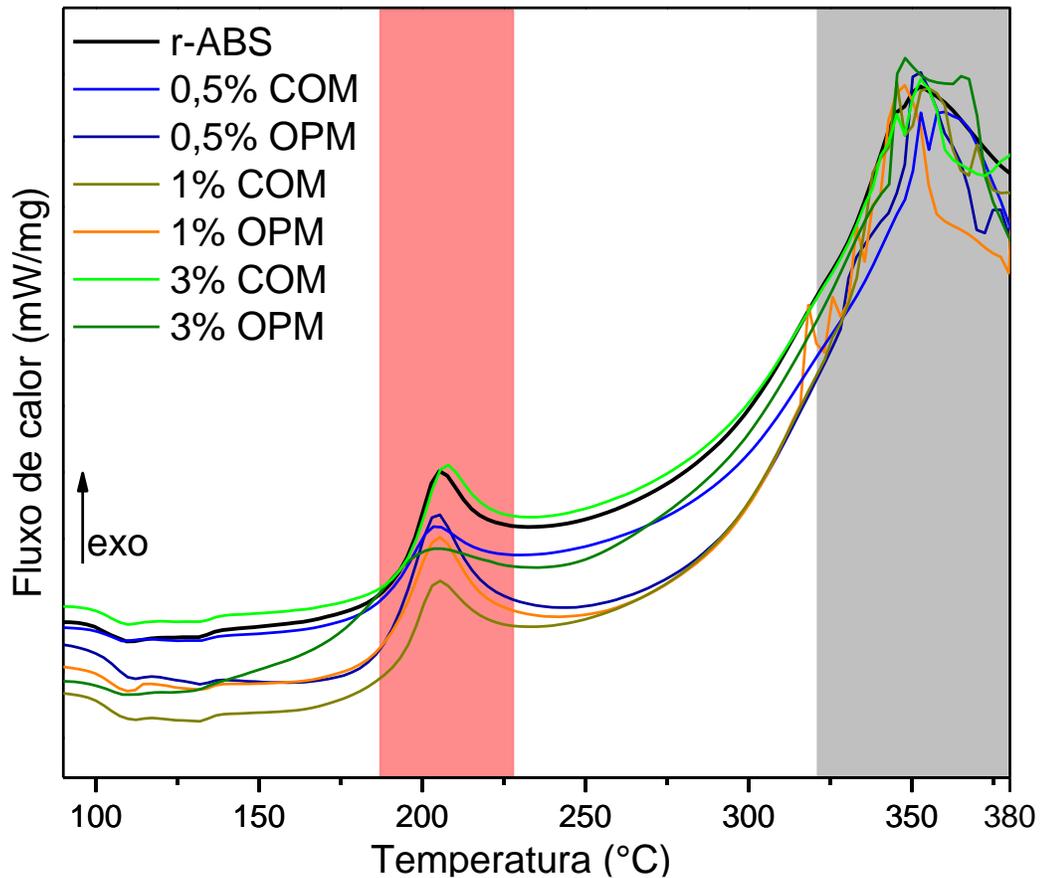
A medida de Tg fornece informações sobre a mudança de comportamento do polímero quando ele transiciona de um estado mais rígido – vítreo – para um mais viscoso. Nas temperaturas acima da Tg o polímero é mais maleável, implicando uma maior mobilidade de suas cadeias (Ehrenstein *et al.*, 2004). A inserção de partículas em uma matriz polimérica pode ter efeito sobre essa mobilidade; as interações dessas partículas com a matriz polimérica podem acontecer de diversas formas, podendo causar interferência nessa mobilidade das cadeias, levando a alterações na Tg do material.

Em vista disso, com o uso da técnica de DSC, os valores obtidos das Tg para os compósitos mostraram uma pequena variação na temperatura quando comparado com o polímero puro, podendo ser considerada uma variação insignificante. Isto posto, pode-se argumentar que a presença da partícula não é capaz de restringir a mobilidade das cadeias do polímero. Ademais, partindo dessas informações, também é de se considerar que há uma boa dispersão das partículas nessa matriz polimérica. Uma boa dispersão inibe a formação de aglomerados dessas partículas; caso esses aglomerados de partículas estivessem presentes causariam uma área de volume livre na estrutura polimérica, levando a irregularidades na matriz e assim prejudicando a citada mobilidade. A invariabilidade dos valores de Tg mostram que essa temperatura de transição vítrea depende essencialmente da matriz; a presença da partícula não teve efeito sobre ela.

## **5.6 TEMPERATURA DE INDUÇÃO OXIDATIVA**

O teste de temperatura de indução oxidativa foi realizado com o intuito de fornecer os dados acerca de como a termo-oxidação do terpolímero ABS ocorre. Dados estes mostrados na Figura 5.8.

Figura 5.8. Resultados obtidos pela técnica OITD

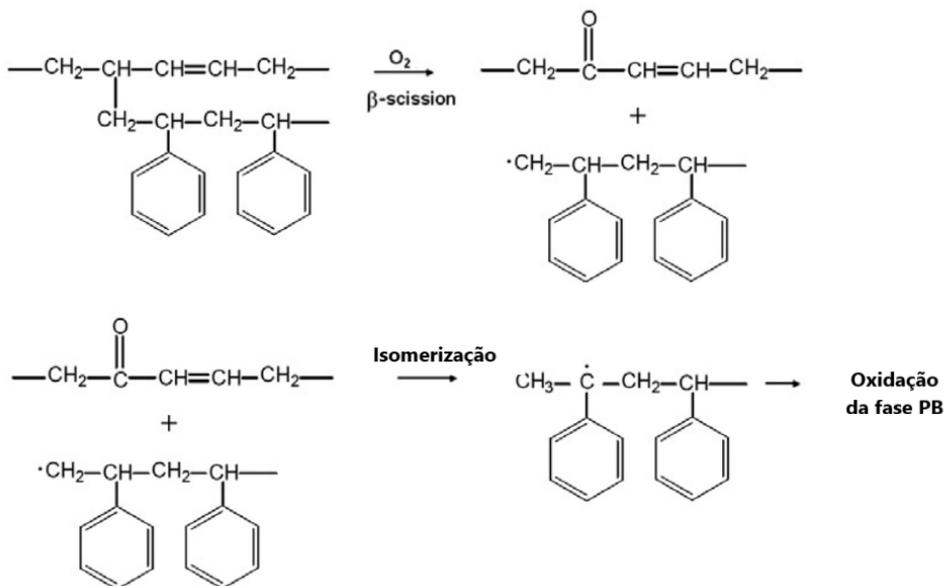
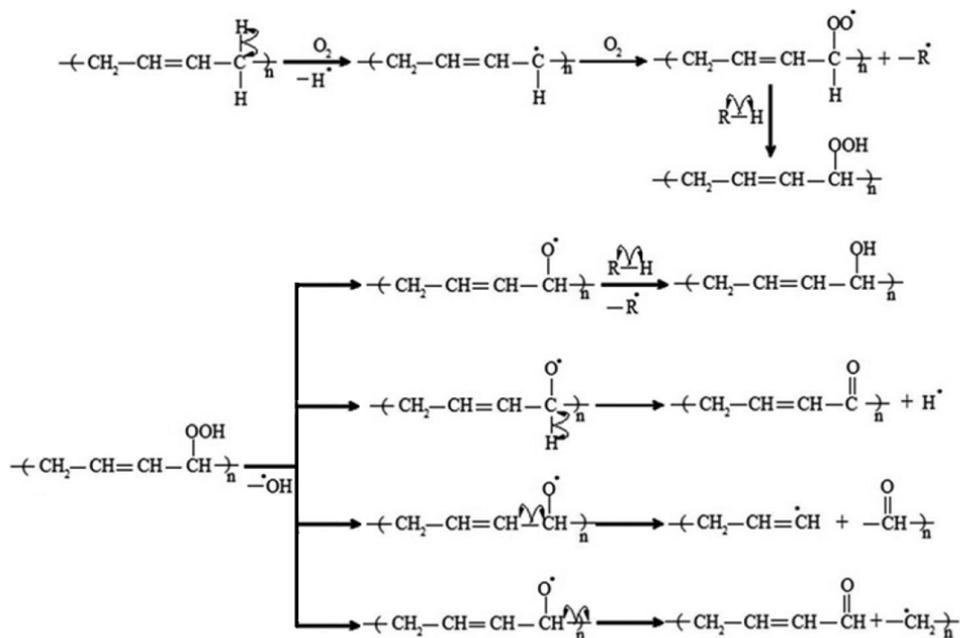


Fonte: O autor

Os resultados permitem analisar o passo da degradação do polímero e dos compósitos. Como o ABS é formado de três monômeros diferentes, a termooxidação afeta cada um de seus constituintes de modo diferente, e assim é possível analisar sua degradação. Logo, pela Figura 5.8 é observado um evento de oxidação do polibutadieno (PB), que se inicia em torno de 190°C e tem seu pico em 205°C. A fase PB é a mais sensível de todo o ABS, que, quando aquecida, se fragiliza e tem sua ligação dupla quebrada de maneira radicalar, permitindo o ataque do oxigênio presente no ambiente. Essa oxidação ativada por temperatura, ou *termo-oxidação*, que o PB sofre pode ser visualizada também no espectrograma de FTIR, com o surgimento da banda característica de C=O. Mecanismos de reação para esse processo de termo-oxidação são apresentados na Figura 5.9, onde é possível observar que diversos subprodutos podem surgir através desses processos radicalares de quebra do polibutadieno. Na imagem é mostrado como o polibutadieno, sob ação de uma fonte de energia (luz UV ou calor, principalmente), inicia o processo radicalar pela perda de um

hidrogênio. Essa espécie radicalar formada fica suscetível a um ataque pelo oxigênio presente na atmosfera, formando grupo peróxido. A reação radicalar segue, se ramificando em diversas outras reações com diferentes subprodutos, contendo principalmente grupos -OH ou -C=O.

**Figura 5.9.** Mecanismos de reações da degradação do ABS



Fonte: Adaptados de Ramesh *et al.* (2014) e Scaffaro *et al.* (2012)

Em temperaturas superiores a 320°C é possível notar o início de outro processo degradativo no material, cujo pico está em torno de 350°C. Esse evento está provavelmente relacionado ao início da degradação do poliestireno (PS) presente na fase conjunta que ele forma com a poliácridonitrila (PAN). Essa fase conjunta de ambos, chamada de SAN (do inglês *styrene-acrylonitrile*), é mais resistente a termo-oxidação do que o PB, mas, quando submetido a um aquecimento prolongado, começa a se degradar, principalmente pela fase PS. Segundo Scaffaro *et al.*, em degradações mais severas a cadeia polimérica é danificada significativamente através de ruptura de ligações carbono-carbono e subsequente separação da fase PS, que então começa seu próprio processo degradativo, que foi representado na Figura 5.9. Esse evento degradativo tem menor contribuição para a deterioração das propriedades mecânicas do ABS, sendo, comparativamente, relativamente insignificante em relação à degradação da fase do polibutadieno. A ação mais perceptível causada pela degradação da fase SAN é a descoloração do material (Tiganis *et al.*, 2002). A Tabela 5.2 compila os valores observados para os eventos de degradação do ABS e compósitos.

**Tabela 5.2.**  $T_{onset}$  dos eventos degradativos

<b>Polímero/compósito</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C) (PB)</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C) (SAN)</b>
<b>r-ABS</b>	195	333
<b>r-ABS + 0,5% TiO<sub>2</sub>-COM</b>	190	350
<b>r-ABS + 0,5% TiO<sub>2</sub>-OPM</b>	190	345
<b>r-ABS + 1% TiO<sub>2</sub>-COM</b>	195	337
<b>r-ABS + 1% TiO<sub>2</sub>-OPM</b>	192	315
<b>r-ABS + 3% TiO<sub>2</sub>-COM</b>	195	357
<b>r-ABS + 3% TiO<sub>2</sub>-OPM</b>	175	344

Fonte: O autor

Tais dados mostram que as diferenças para o pico do evento de degradação não sofrem grandes alterações nos seus valores, em especial no primeiro processo envolvendo o butadieno. Para a degradação do poliestireno, entretanto, é observado não apenas uma banda única (como visto apenas no ABS puro), mas sim vários picos separados. Isso pode indicar que a presença do dióxido de titânio deve estar influenciando na degradação do PS, o levando a um processo mais lento, com formação de diferentes subprodutos ao passo que a fase se degrada.

Os dados fornecem informações sobre as temperaturas observadas para o início do evento degradativo. Essa temperatura, chamada de *onset* ( $T_{\text{onset}}$ ), é vista como a primeira alteração detectável na linha de base da análise e com ela pode-se determinar se a inserção das partículas foi capaz de prevenir ou auxiliar nos processos termo-oxidativos do material.

Deste modo, os valores de  $T_{\text{onset}}$  calculados mostram uma tendência de estabilidade para o evento de termo-oxidação do polibutadieno. Esse comportamento é visto para todos materiais, com exceção do compósito com 3% de  $\text{TiO}_2$ -OPM, que apresentou uma queda acentuada da temperatura. Os materiais que tiveram valores aproximados mostraram que a incorporação das partículas não teve ação frente à termo-oxidação, não alterando a temperatura no qual o evento tem início. Como mencionado, o compósito contendo 3% de dióxido de titânio OPM apresentou uma relevante diminuição da  $T_{\text{onset}}$ , e a explicação para esse comportamento está na partícula em si; os grupos peróxido presentes nessas partículas liberam energia quando decompostos (Ribeiro *et al.*, 2019), o que pode ter impulsionado o processo termo-oxidativo, levando-o a se iniciar de maneira mais precoce. Essa concentração de partículas pode ter sido suficiente para superar a estabilidade térmica da matriz e se sobressaindo ao ponto de influenciar no evento degradativo.

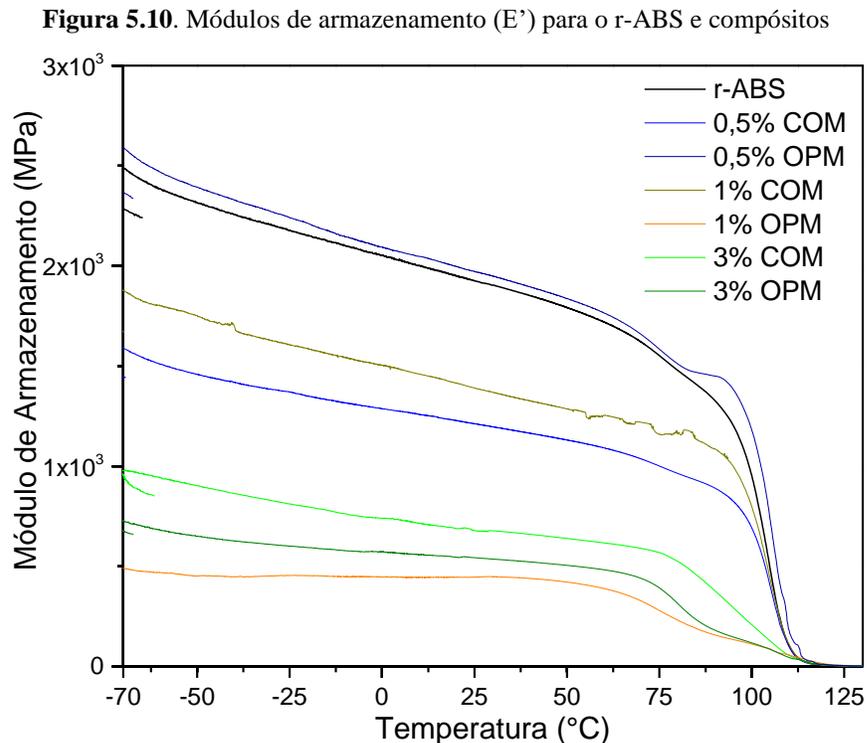
O segundo evento degradativo, relativo à fase SAN, mostrou maior variação de valores para a  $T_{\text{onset}}$ , pois, como discutido previamente, esse evento ocorreu de diferentes formas para os compósitos. Isso implica que a presença de partículas na matriz polimérica, especialmente na fase SAN do polímero, é capaz de atuar como pontos onde o processo de degradação é promovido com maior facilidade.

## 5.7 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA

O teste de DMTA é uma análise efetiva que fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas de materiais. O módulo de armazenamento ( $E'$ ) é relacionado com a rigidez do material. Também diz respeito sobre a quantidade de energia que o material consegue armazenar a energia que a ele foi fornecida. Outro componente é o módulo de perda ( $E''$ ), que representa a resposta viscosa do material e é tido como a tendência do material em dissipar essa energia que a ele foi aplicada (Saba *et al.*, 2016). O valor obtido quando os valores de  $E''$  e  $E'$  são divididos é chamado de  $\text{Tan } \delta$  ( $\text{Tan } \delta = E''/E'$ ), que representa o fator de perda (ou *damping*). Esse valor expressa a capacidade do polímero em converter energia mecânica através da fricção interna das

cadeias poliméricas (Bashir, 2021). Sólidos que apresentam apenas a componente elástica possuem  $\text{Tan } \delta$  igual a zero; polímeros, por outro lado, apresentam valores de  $\text{Tan } \delta$  maiores (Cassu; Felisberti, 2005). Um valor alto de  $\text{Tan } \delta$  indica que o polímero possui alta componente não-elástica; o contrário, com valores baixos de  $\text{Tan } \delta$ , indicam que o material possui alta elasticidade (Saba *et al.*, 2016). Ademais, outra informação que pode ser tirada dos resultados é a  $T_g$ ; através do valor máximo (pico) da curva de  $\text{Tan } \delta$  é possível a aferição do valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero (Bashir, 2021).

Assim, os resultados obtidos para as análises dinâmico-mecânicas do ABS reciclado e compósitos são apresentados na Figura 5.10 a seguir.



Fonte: O autor

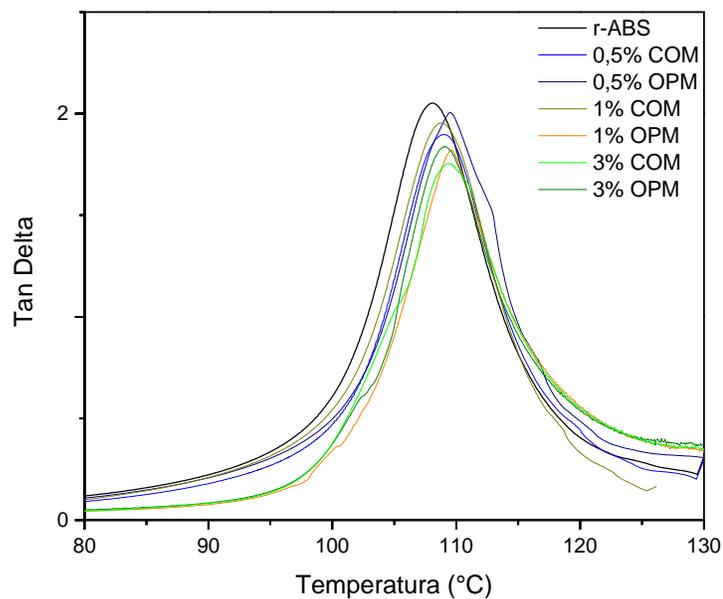
Os valores do módulo de armazenamento para os materiais mostra a tendência da diminuição de seus valores em relação ao ABS reciclado puro – com exceção do compósito de 0,5%  $\text{TiO}_2$ -COM. O comportamento da curva segue o padrão esperado para o polímero ABS (Alghadi *et al.*, 2020). Em baixas temperaturas é perceptível uma queda dos valores, referente à primeira  $T_g$  do material – a  $T_g$  da fase polibutadieno. Essa primeira transição ocorre em torno de  $-80^{\circ}\text{C}$ , mas não foi obtida com clareza pela análise aqui realizada, sendo visível apenas o final do decaimento da

curva. Após esse primeiro evento, os materiais apresentam uma certa estabilidade dos valores de  $E'$ , com uma queda constante mas não acentuada até atingir o valor da  $T_g$  da fase SAN. Nesse ponto, em torno de  $108^\circ\text{C}$ , ocorre uma queda brusca dos valores ocasionada pelas mudanças de característica do material, que passa de um estado vítreo para um mais borrachoso.

Esse comportamento das curvas, que mostra que ao incorporar as cargas à matriz polimérica os valores de  $E'$  caem de maneira significativa diz respeito à interação carga/matriz. A incorporação das partículas de dióxido de titânio não tornaram o material mais rígido, nem interferiram de modo prejudicial na mobilidade das cadeias. O que é visto é o oposto: a destacável redução dos valores do módulo de armazenamento diz que as cadeias conseguiram ter uma mobilidade melhorada, com as partículas não tendo um efeito de reforço ao material, possivelmente devido a uma boa dispersão entre as cadeias da matriz polimérica. Alghadi *et al.* mostraram um comportamento semelhante para o ABS, quando o mesmo foi combinado com cargas minerais de perlita. A exceção é o compósito r-ABS/0,5%  $\text{TiO}_2$ -COM, que apresentou valores de  $E'$  acima dos do r-ABS puro. Isso pode indicar que houve uma interação menos eficaz entre polímero/partícula, em relação aos demais compostos, levando a carga a causar impedimentos na mobilidade das cadeias e maior rigidez do material.

A análise de DMTA também forneceu os valores para a  $\text{Tan } \delta$ , que são mostradas na Figura 5.11.

**Figura 5.11.**  $\text{Tan } \delta$  para o r-ABS e compósitos



Fonte: O autor

O padrão das curvas é semelhante para todos os compósitos, com pequena variação para valores de pico (valor da Tg) – valores estes mostrados na Tabela 5.3. A altura e largura dos picos é algo a ser notado, pois é um indicativo da estrutura e propriedades do material compósito. A altura diz respeito à interação carga/matriz e o que isso acarreta na dissipação da energia; compósitos tendem a ter uma diminuição da altura do pico pois a presença de cargas dificulta a dissipação da energia – matrizes poliméricas são mais eficientes em dissipar energia através da movimentação das cadeias, enquanto as cargas retém energia com mais facilidade. A largura, por outro lado, ajuda a compreender a faixa de temperatura na qual as mudanças físicas acontecem. Um pico largo indica que transições ocorrem numa faixa de temperatura maior devido à ação das cargas, que acabam por ter um efeito sobre a mobilidade das cadeias. Analogamente, quanto mais estreito o pico, menor é a relevância da carga para a movimentação das cadeias (Palanivel *et al.*, 2017). Ao analisar os resultados para os compósitos é visto que nenhuma dessas duas características apresentou diferenças notáveis, entretanto.

Tabela 5.3. Valores de Tg obtidos por DMTA

<b>Polímero/ compósito</b>	<b>r-ABS</b>	<b>ABS + 0,5% TiO2- COM</b>	<b>ABS + 1% TiO2- COM</b>	<b>ABS + 3% TiO2- COM</b>	<b>ABS + 0,5% TiO2- OPM</b>	<b>ABS + 1% TiO2- OPM</b>	<b>ABS + 3% TiO2- OPM</b>
<b>Tg (°C)</b>	109	109	109	113	110	111	113

Fonte: O autor

Assim como pode ser inferido pelos dados de DSC, e agora corroborado pelo DMTA, a presença das cargas não tem impacto sobre a movimentação das cadeias, onde os valores de Tg apresentam uma variação não significativa, e também a largura das bandas se mantém parecidas. O mesmo vale para a altura dos picos; a dispersão das partículas de TiO<sub>2</sub> no ABS levou a uma leve queda no valor de pico, mostrando que as partículas tiveram uma influência não significante na dissipação de energia do material em comparação com o ABS puro.

## 5.8 IMPEDÂNCIA

A fim de averiguar a influência das partículas nas propriedades elétricas do polímero, foi realizado teste de impedância nos materiais. Os valores obtidos para a resistividade de superfície são sumarizados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4.** Valores de resistividade de superfície para os materiais

Polímero/compósito	Resistividade $\pm \sigma$ ( $\rho_s$ ) ( $\Omega/\text{sq}$ )	Classificação (ESD)
r-ABS	$(4,59 \pm 0,46) \cdot 10^{10}$	Antiestático
ABS + 0,5% TiO <sub>2</sub> -COM	$(3,92 \pm 1,13) \cdot 10^{10}$	Antiestático
ABS + 1% TiO <sub>2</sub> -COM	$(3,97 \pm 0,26) \cdot 10^{10}$	Antiestático
ABS + 3% TiO <sub>2</sub> -COM	$(2,92 \pm 0,39) \cdot 10^{10}$	Antiestático
ABS + 0,5% TiO <sub>2</sub> -OPM	$(4,11 \pm 2,53) \cdot 10^7$	Dissipativo
ABS + 1% TiO <sub>2</sub> -OPM	$(8,04 \pm 0,11) \cdot 10^6$	Dissipativo
ABS + 3% TiO <sub>2</sub> -OPM	$(8,69 \pm 0,88) \cdot 10^5$	Dissipativo

Fonte: O autor

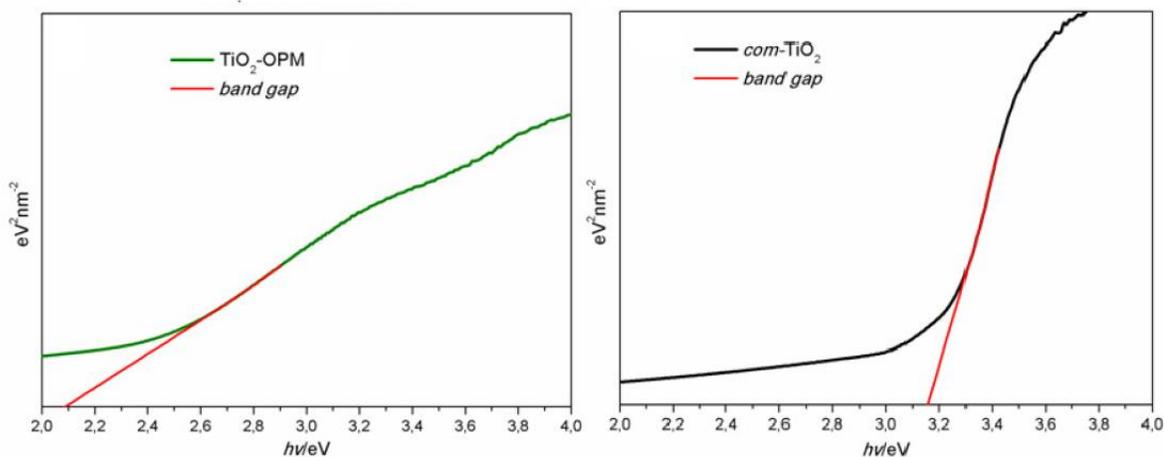
Os valores obtidos mostram que a inserção do TiO<sub>2</sub>-OPM na matriz polimérica do ABS reciclado é capaz de diminuir consideravelmente os valores da resistividade, colocando os compósitos desse dióxido de titânio na categoria de materiais *dissipativos*, segundo a classificação para materiais de proteção de descarga eletrostática (do inglês ESD, *electrostatic discharge*) (Ghiță; Helerea, 2016).

O ABS utilizado, sendo um material reciclado, contém diversos aditivos, e, dentre eles o negro de fumo. Este, sendo um material constituído de carbono, apresenta uma boa condutividade e foi capaz de diminuir a resistividade de superfície do polímero, como visto na tabela. O material passou à classificação de antiestático, significando que é capaz de inibir a produção de cargas eletrostáticas por fricção. Esse tipo de material é capaz de suprimir e eliminar as cargas acumuladas de maneira lenta (Ghiță; Helerea, 2016). Essa mesma classificação é observada para os compósitos do ABS com o TiO<sub>2</sub> comercial. Isso mostra que essas partículas não possuem uma característica condutiva adequada e suficiente para melhorar as propriedades condutivas, sendo muito semelhante ao valor de resistividade do polímero apenas.

Por outro lado, os compósitos com TiO<sub>2</sub>-OPM apresentaram valores excelentes de resistividade para produtos de proteção contra descarga eletrostática, estando dentro da classificação dos *dissipativos*. Esse tipo de material consegue eliminar as cargas estáticas acumuladas de maneira lenta e controlada, evitando o arco elétrico (Ghiță; Helerea, 2016).

A característica condutiva do TiO<sub>2</sub>-OPM, bem superior a do TiO<sub>2</sub> comercial, pode ser explicada pelos valores de *band gap* que possuem. O TiO<sub>2</sub> comercial anatase possui um *band gap* de 3,2 eV, enquanto o TiO<sub>2</sub>-OPM apresenta valores bem inferiores, que estão em torno de 2,1 eV (Francatto, 2016). A Figura 5.12 compara os valores calculados dos *band-gap* para ambos dióxidos de titânio.

**Figura 5.12.** Valores calculados de *band gaps* para os TiO<sub>2</sub>



Fonte: Adaptado de Francatto (2016)

Entretanto deve-se levar em consideração a presença de negro de fumo na matriz polimérica dos compósitos. Esse material também apresenta propriedades condutoras, e, embora não tenha sido responsável por fornecer características dissipativas ao material analisado, pode ter tido um efeito conjunto quando combinado com o TiO<sub>2</sub>-OPM e desse modo levado à diminuição dos valores de resistividade de superfície. Estudos realizados por Ou *et al.* mostraram que o limiar de percolação para compósitos de ABS/negro de fumo se encontra entre 8 e 10% de partículas adicionadas à matriz, e, portanto, os valores adequados de resistividade se apresentariam a partir desses valores.

Como supracitado, aparentemente a concentração de negro de fumo no ABS deve estar em valores inferiores à esse limiar, visto que o material puro não apresenta condutividade relevante.

Por outro lado, o material se torna dissipativo para quaisquer adições de  $\text{TiO}_2$ -OPM à matriz. Infere-se portanto que deva haver uma ação conjunta entre as partículas do negro de fumo e de dióxido de titânio OPM, criando um valor intermediário para o limiar de percolação e o início da condução contínua de cargas no material.

No mais, pode-se portanto afirmar que a manufatura desses compósitos para proteção de descarga eletrostática foi possível com a inserção dessas partículas que têm em comum um valor baixo de *band gap*. Ou seja, quanto menor o valor do *band gap* que a partícula apresenta maior será sua capacidade de conduzir cargas elétricas, e isso se mostrou verdadeiro na comparação entre os dois dióxidos de titânio utilizados na produção dos compósitos. Desse modo, a incorporação do  $\text{TiO}_2$ -OPM ao ABS reciclado produziu um compósito extrinsecamente condutor, sendo capaz de reduzir os valores de resistividade a níveis aceitáveis para uma aplicação deste compósito na manufatura de carcaças de equipamentos eletroeletrônicos.

## 5.9 REOLOGIA

A reometria permite elucidar as tensões intermoleculares presentes no material, por conta do emaranhamento molecular presente em polímeros, ela ajuda a entender as relações entre estrutura, processabilidade e propriedades dos materiais (Gimenez, 2018).

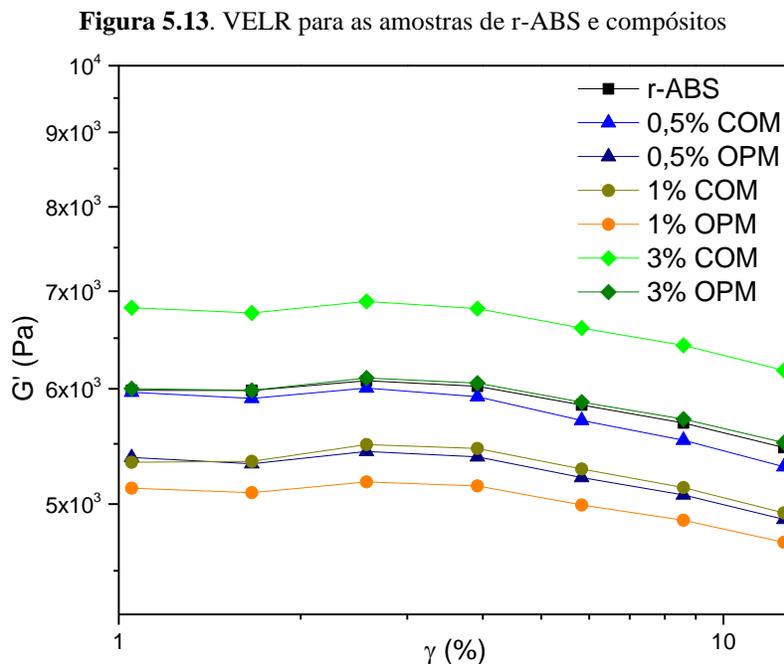
A reometria de placas paralelas foi utilizada com intuito de verificar a variação na viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e perda em cisalhamento ( $G''$ ) através dos testes de *frequency sweep* e *time sweep*.

Ademais, os dados de torque durante o processamento do compósito foram avaliados através da reometria de torque.

### 5.9.1 Região de viscoelasticidade linear

Primeiro, análises acerca da região de viscoelasticidade linear (VELR) foram realizadas. Essa análise permite determinar o nível de deformação que será utilizado nas demais análises reométricas. Conhecer o valor de deformação de cisalhamento ( $\gamma$ ) dessa região é relevante pois esse parâmetro representa a extensão na qual os testes reológicos podem ser feitos sem que causem a destruição da estrutura interna da amostra.

Deste modo, as amostras do r-ABS e seus compósitos com os diferentes TiO<sub>2</sub> foram submetidos à essa análise; os valores, mostrados na Figura 5.13, indicam uma relativa estabilidade nos valores de deformação entre 1% e 5%, onde os valores de G' pouco variam.



Fonte: O autor

Portanto, para as subsequentes análises reológicas o valor de deformação de cisalhamento ( $\gamma$ ) foi estipulado e fixado em 1%.

### 5.9.2 Frequency Sweep

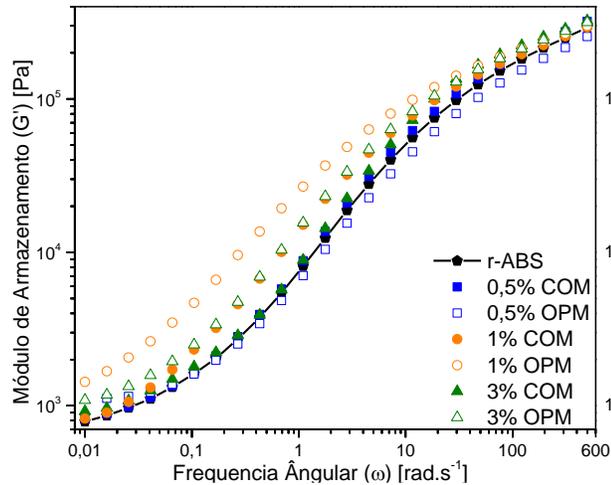
A varredura de frequência, comumente chamada de *frequency sweep*, tem como objetivo descrever o comportamento de dependência com o tempo de uma amostra. Altas frequências são utilizadas para estimular movimentações rápidas em um pequeno intervalo de tempo, e, contrariamente, baixas frequências estimulam movimentos lentos em tempos maiores. Ou seja, na prática, as varreduras de frequência tem como objetivo reunir informações do comportamento e da estrutura interna dos polímeros, bem como a estabilidade de dispersões a longo prazo.

O módulo de armazenamento, denotado G', representa a porção elástica do comportamento viscoelástico, que descreve em partes o comportamento de estado-sólido da amostra. Em outras palavras, é a capacidade do material de armazenar energia de maneira elástica. Ele fornece

informações sobre a quantidade de estruturas presente em um material. No caso do compósito, diz sobre a interação das partículas dentro da matriz polimérica.

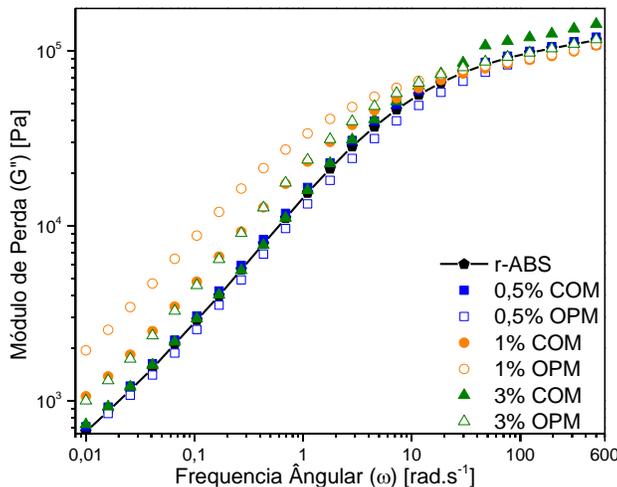
A Figura 5.14 e 5.15 apresentam, respectivamente, os dados de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência angular (método de *frequency sweep*) para o ABS puro e seus compósitos de  $\text{TiO}_2$  comercial e OPM.

**Figura 5.14.** Valores de  $G'$  para ABS e seus compósitos com  $\text{TiO}_2$



Fonte: O autor

**Figura 5.15.** Valores de  $G''$  para ABS e seus compósitos com  $\text{TiO}_2$



Fonte: O autor

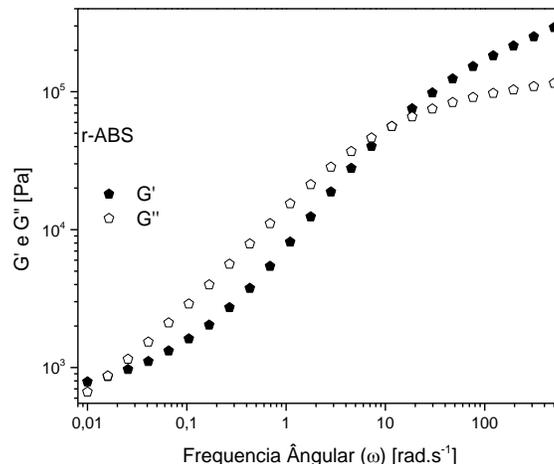
Nota-se que os valores de  $G'$  em função de  $\omega$  para valores maiores de frequência mostram que o polímero puro e os compósitos tendem a valores relativamente próximos, mostrando maior

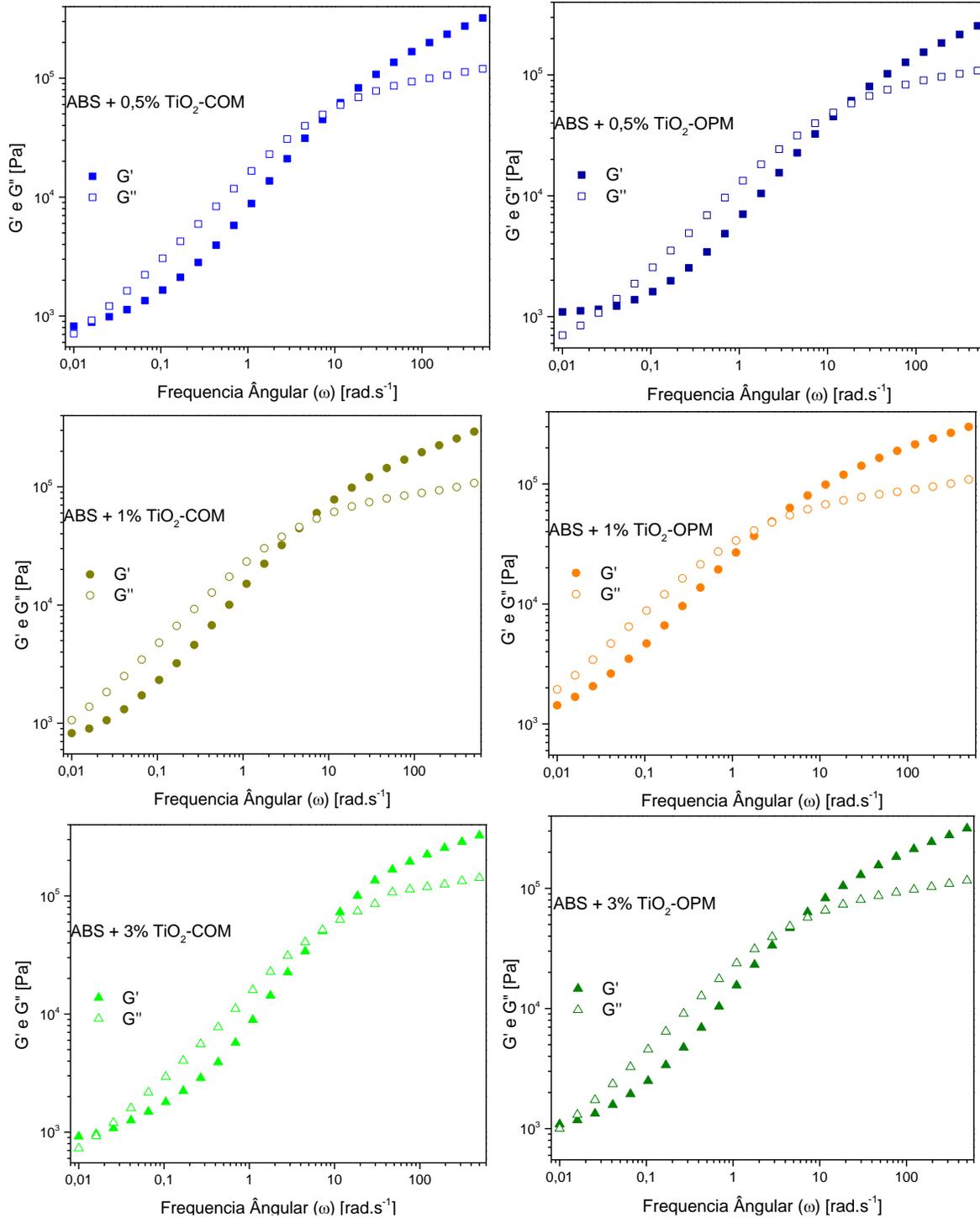
dependência de  $\omega$ . Isso mostra que a concentração dos dióxidos de titânio tem pouca influência na movimentação das cadeias e que a amostra adquire um comportamento de sólido, que pode ser atribuído à formação de redes das partículas. Por outro lado, em baixas frequências a diferença entre os valores de  $G'$  é mais destacada, com os compósitos contendo 1% de  $TiO_2$ -OPM e 3%  $TiO_2$ -COM apresentando maiores valores. Nesse regime de baixa frequência, esses valores mostram uma dependência com a quantidade de partículas na composição do compósito.

Para o módulo de perda  $G''$  observa-se que há um comportamento semelhante ao visto para o módulo de armazenamento  $G'$ , onde em baixas frequências angulares os compósitos também apresentam valores maiores dos que os apresentados pelo polímero puro; em baixas frequências essa diferença nos valores é ressaltada, novamente com o compósito contendo 1% do  $TiO_2$ -OPM apresentando o maior valor.

Comparando os resultados dos módulos de armazenamento,  $G'$ , e perda,  $G''$ , vemos que em altas frequências,  $G' > G''$ , mostrando que há um comportamento de sólido para o material. Ao passo que a frequência diminui, há uma inversão dos valores, onde  $G'' > G'$ , mostrando que os materiais passam a ter um comportamento de fluido. Porém, em baixas frequências há uma nova alternância do comportamento, onde  $G'$  novamente fica maior que  $G''$ . Esse comportamento pode denotar que há um indicativo que há interação entre partícula/matriz e possível formação de rede percolada. Esse comportamento é observado para todos os compósitos, com exceção para ambos contendo 1% de ambos dióxidos de titânio, mas, o comportamento das curvas de  $G'$  e  $G''$  indicam que caso a frequência angular fosse diminuída, esse cruzamento seria visto para essas duas amostras. Esses dados são vistos na Figura 5.16.

**Figura 5.16.** Gráficos  $G'$  e  $G''$  vs Frequência Angular para os compósitos





Fonte: O autor

Com os resultados apresentados pelas curvas  $G'$  e  $G''$ , os valores de inclinação  $\alpha$  foram calculados para averiguar a tendência da formação da rede percolada conforme a concentração das partículas no compósito se aproxima do limiar de percolação. Assim, é visto que as curvas de  $G'$

apresentam inclinação com valor menor e decrescentes quando comparadas com aquelas de  $G''$ , corroborando a afirmação de que há forte indicativo de que a rede percolada está sendo formada. Esses resultados são mostrados na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5.** Valores para as curvas dos materiais

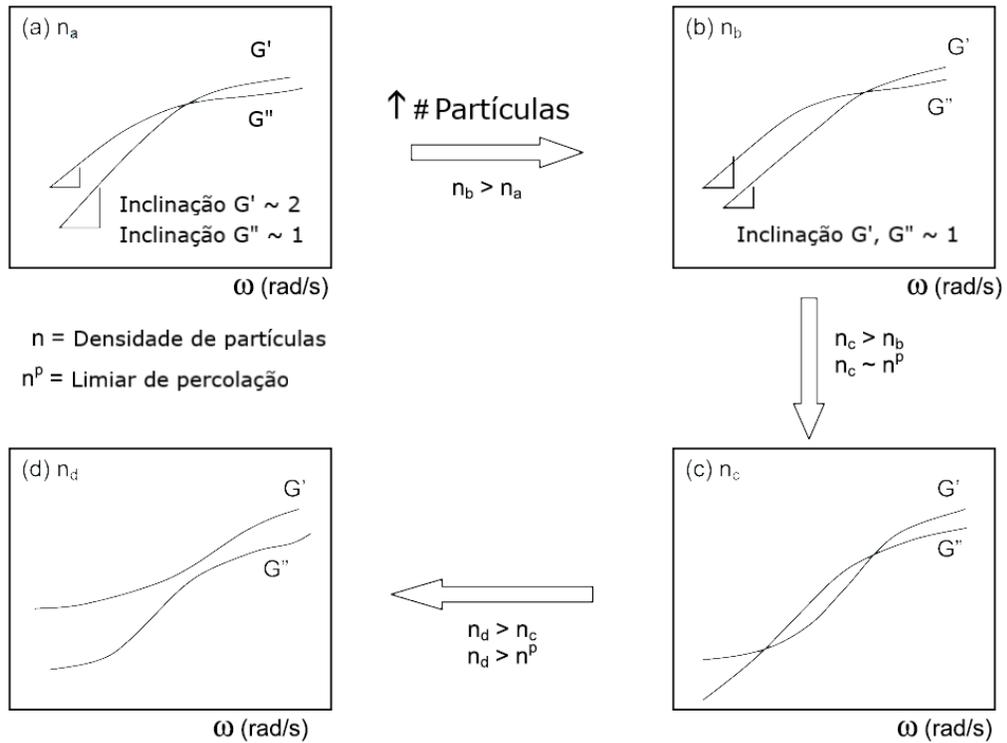
Material	Curva $G'$ ( $\omega^a$ )		Curva $G''$ ( $\omega^a$ )	
	$R^2$	$\alpha$	$R^2$	$\alpha$
r-ABS	0,970	$0,335 \pm 0,023$	0,998	$0,636 \pm 0,0101$
ABS + 0,5% TiO <sub>2</sub> -COM	0,959	$0,333 \pm 0,027$	0,997	$0,635 \pm 0,01$
ABS + 1% TiO <sub>2</sub> -COM	0,962	$0,491 \pm 0,039$	0,998	$0,656 \pm 0,011$
ABS + 3% TiO <sub>2</sub> -COM	0,96	$0,320 \pm 0,024$	0,997	$0,610 \pm 0,013$
ABS + 0,5% TiO <sub>2</sub> -OPM	0,904	$0,242 \pm 0,034$	0,996	$0,608 \pm 0,015$
ABS + 1% TiO <sub>2</sub> -OPM	0,983	$0,544 \pm 0,028$	0,999	$0,652 \pm 0,006$
ABS + 3% TiO <sub>2</sub> -OPM	0,954	$0,400 \pm 0,03$	0,997	$0,662 \pm 0,013$

Fonte: O autor

Em adição, para ilustrar o comportamento das curvas de  $G'$  e  $G''$  para compósitos de acordo com a incorporação de partículas é mostrado a Figura 5.17. Nela, Zhao *et al.* postulam que a resposta reológica dos compósitos muda visivelmente com acréscimos da concentração de partículas na sua composição. A priori, com baixas concentrações de cargas, as curvas  $G'$  e  $G''$  têm inclinações diferentes e se cruzam apenas em altas frequências, e, com o aumento do número de partículas na matriz o limiar de percolação vai se aproximando e as inclinações das curvas mudam, notadamente a curva  $G'$  apresentando a maior queda na inclinação.

Desse modo, de acordo com o comportamento reológico das curvas mostrados na Figura 5.17 e aquelas mostradas na Figura 5.16, correspondentes aos compósitos, afirma-se que elas estão na classificação '(c)' das curvas, indicando que a concentração de partículas está próxima da concentração do limiar de percolação e a rede percolada está de fato em formação, corroborando com as afirmativas previamente estabelecidas.

**Figura 5.17.** Representação esquemática da resposta reológica com o aumento de partículas



Fonte: Adaptado de Zhao *et al.* (2005)

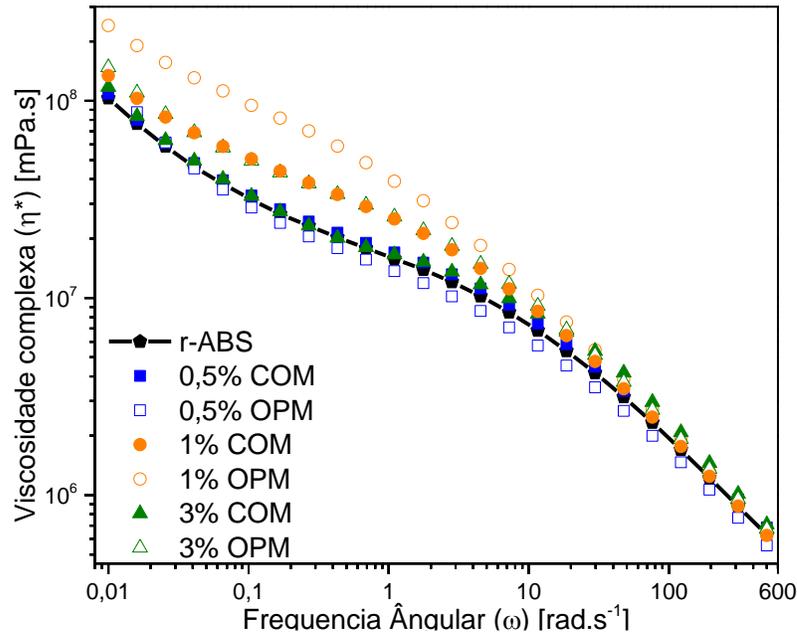
Outra medida realizada foi a de viscosidade complexa,  $\eta^*$ , uma medida da resistência ao fluxo em função da frequência angular. Ela é a soma de componentes de viscosidade dinâmica ( $\eta'$ ), relacionada com a viscosidade do estado estacionário e envolve a energia de dissipação; a segunda componente é a viscosidade imaginária de armazenamento ( $\eta''$ ), que está relacionada com a elasticidade e energia armazenada. Ambas se combinam na viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) como mostrado na Equação 5.1:

Equação 5.1

$$\eta^* = \eta' + i\eta''$$

A Figura 5.18 mostra os valores de viscosidade complexa *versus* frequência angular para o ABS e seus compósitos.

Figura 5.18. Viscosidade complexa em função de  $\omega$  para ABS e compósitos.



Fonte: O autor

Em baixas frequências é visto que ABS e seus compósitos apresentaram valores de viscosidade maiores para os compósitos em relação ao polímero puro, com exceção do compósito com 0,5%  $\text{TiO}_2$ -OPM. O compósito contendo 1% do  $\text{TiO}_2$ -OPM apresentou os maiores valores de viscosidade em baixas frequências, mostrando uma boa interação entre partícula/matriz. Em altas frequências angulares, as cadeias não conseguem voltar ao seu estado natural de emaranhamento, levando a uma maior fluidez, e a interação entre partícula e matriz é de pouca importância. Ou seja, há muito mais dependência em relação à frequência angular do que em relação à concentração de partículas de dióxido de titânio, além de ser um indicativo de que a partícula não está degradando o material.

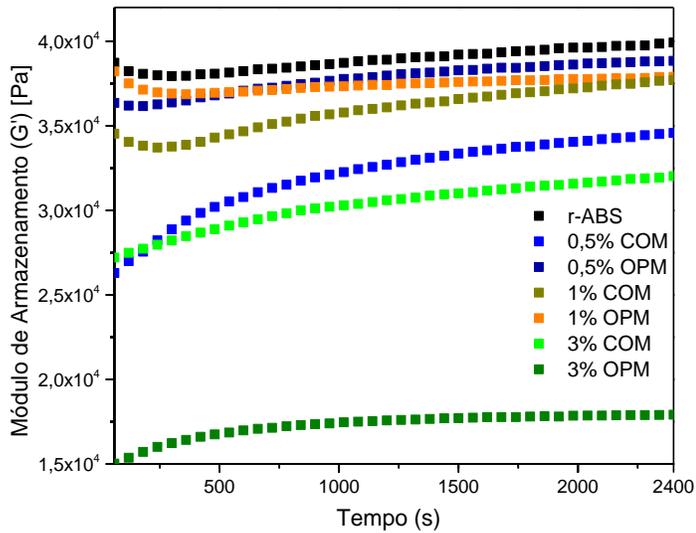
### 5.9.3 Time sweep

Outro método de avaliar o comportamento dos materiais é pela varredura de tempo, conhecida como *time sweep*. Ela é um modo de analisar o comportamento de materiais poliméricos que possam sofrer alguma alteração nas suas características com tempo. Ao se manter as demais condições fixadas (frequência, taxa de cisalhamento, temperatura), é possível então analisar a

dependência do material apenas em função do tempo. Assim, essa técnica fornece informações de, por exemplo, degradação, dispersão, viscosidade e suas variações em determinado intervalo de tempo (Mazzeo, 2008).

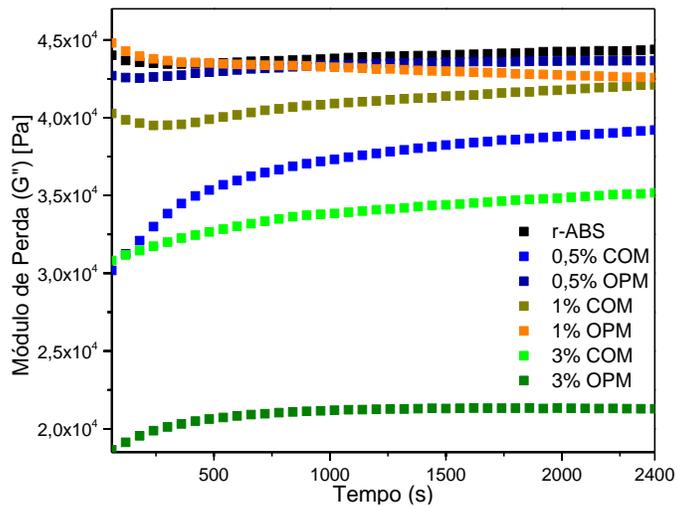
As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 mostram, respectivamente, os valores dos módulos de armazenamento ( $G'$ ), perda ( $G''$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) obtidos com o uso da técnica de *time sweep*.

**Figura 5.19.** Valores de  $G'$  em dependência do tempo para o ABS e seus compósitos



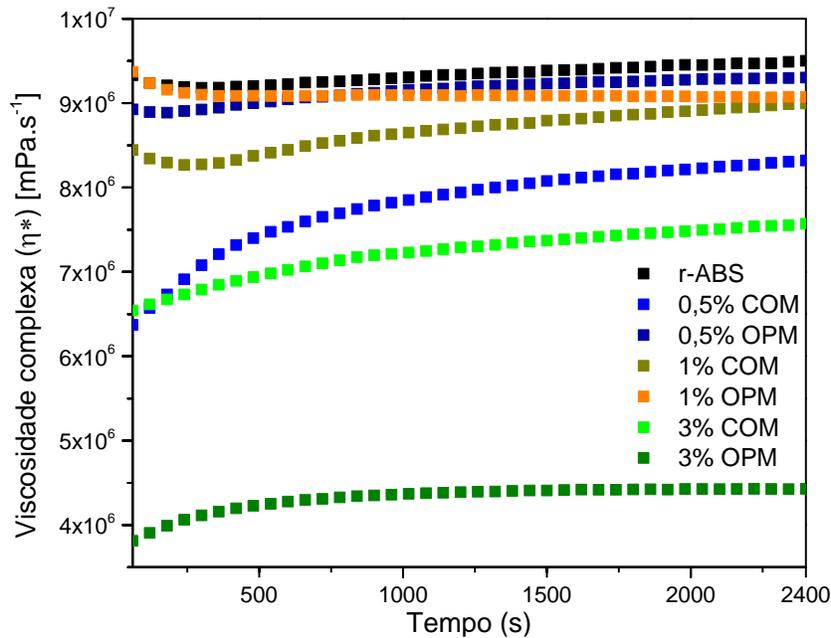
Fonte: O autor

**Figura 5.20.** Valores de  $G''$  em dependência do tempo para o ABS e seus compósitos



Fonte: O autor

**Figura 5.21.** Viscosidade complexa em função do tempo para ABS e seus compósitos



Fonte: O autor

É observado que há uma tendência para o polímero e a maioria de seus compósitos; todos os resultados mostraram o mesmo padrão para o comportamento dos materiais ao longo do tempo. No início do teste ocorre uma variação dos valores, sendo ou uma queda (visto nas amostras de 0,5% OPM, 1% COM e 1% OPM) ou aumento (para os compósitos com 0,5% COM, 3% COM e 3% OPM). Após esse período, ao atingindo os 500 segundos de análise, todos os materiais adquirem uma estabilidade, apresentando uma quase independência com o tempo do teste, mostrando a estabilidade térmica dos materiais na temperatura escolhida para a análise. Nota-se que o compósito que melhor apresenta um comportamento de estabilidade térmica é aquele contendo 1% de TiO<sub>2</sub>-OPM, que, juntamente com o ABS puro mais se aproxima de um platô.

Estudos conduzidos por Salehiyan *et al.* correlacionam esse comportamento das curvas com a termo-oxidação do material, levando a um aumento do grau de reticulação e ao notável aumento dos valores apresentados nos períodos iniciais dos testes (até os 500 segundos). O mesmo estudo afirma que esse aumento dos módulos está relacionado com um balanço entre a quebra das cadeias e das reações de reticulação (Salehiyan *et al.*, 2019). No caso do ABS, esse comportamento pode ser atribuído à termo-oxidação da fase do polibutadieno, como já discutida previamente. Adicionalmente, Bailly *et al.* associam o estado de agregação das partículas na matriz polimérica

com o valor dos módulos. Nos compósitos estudados, excluindo o ABS reciclado puro, o compósito contendo 0,5% de TiO<sub>2</sub>-OPM é o que apresenta os maiores valores, tanto de G', G'' e  $\eta^*$ . Em contrapartida, o compósito de r-ABS/3% TiO<sub>2</sub>-OPM tem os menores valores. Desta maneira, isso indica que o compósito com 3% de dióxido de titânio-OPM apresenta a menor interação carga-carga e conseqüente menor agregação. Os demais compósitos tem valores maiores de módulos, e, como previamente citado, com o r-ABS/0,5% TiO<sub>2</sub>-OPM com maior agregação das partículas na matriz polimérica. Curiosamente, nenhum dos compósitos apresenta valores maiores do que os apresentados pelo ABS reciclado; novamente, a complexidade da composição desse material faz com que seu comportamento desvie do que seria esperado, como por exemplo do aumento da viscosidade do material com adição de cargas – o que não é visto (Patti *et al.*, 2021).

### 5.10 Ângulo de contato

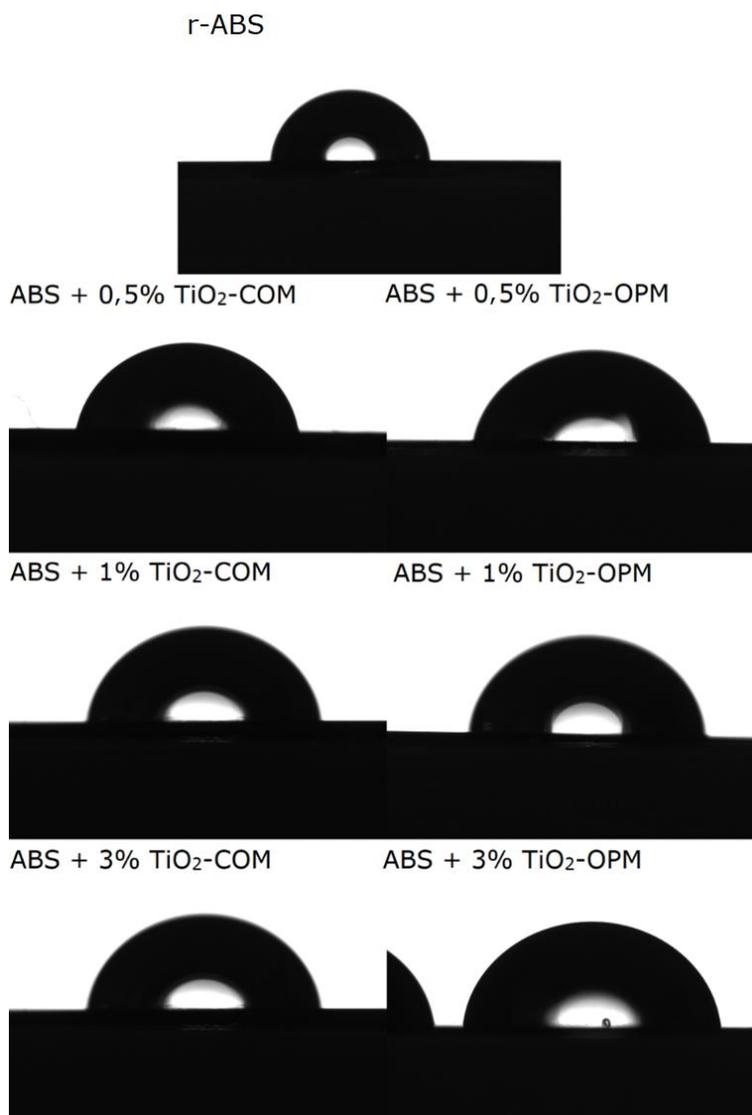
O teste do ângulo de contato foi realizado para averiguar o efeito da inserção do dióxido de titânio nas características quase hidrofóbicas do terpolímero ABS puro. O esperado é que a inserção do TiO<sub>2</sub> comercial elevasse levemente o valor dos ângulos de contato da água com a superfície do compósito, pois o dióxido de titânio anatase possui características fortemente hidrofóbicas (Al-Hydary; Al-Rubiae, 2019). A tendência mostrada, entretanto, é de uma leve diminuição ou semi estabilidade nos valores. Tais resultados são mostrados na Tabela 5.6 e Figura 5.22.

**Tabela 5.6.** Valores de ângulo de contato (água) para ABS e compósitos

Polímero/ compósito	r-ABS	ABS + 0,5% TiO <sub>2</sub> - COM	ABS + 1% TiO <sub>2</sub> - COM	ABS + 3% TiO <sub>2</sub> - COM	ABS + 0,5% TiO <sub>2</sub> - OPM	ABS + 1% TiO <sub>2</sub> - OPM	ABS + 3% TiO <sub>2</sub> - OPM
Ângulo de contato médio ( $\theta \pm \epsilon$ ) (°)	83,75 ± 3,86	82,32 ± 2,46	83,11 ± 8,41	82,81 ± 2,34	82,93 ± 1,89	83,45 ± 8,53	77,08 ± 2,92

Fonte: O autor

**Figura 5.22.** Ângulos de contato para as amostras



Fonte: O autor

A hipótese para esse comportamento é a presença dos diversos aditivos presentes na matriz polimérica do ABS reciclado, o que invalida o que é pressuposto para o mesmo polímero virgem. O próprio negro de fumo possui propriedades hidrofóbicas (Zhang *et al.*, 2020), e, a adição de pequenas porcentagens de TiO<sub>2</sub> pode não ter sido suficiente para causar nenhuma diferença nos valores previamente observados para a matriz polimérica apenas. Por outro lado, o compósito contendo 3% de TiO<sub>2</sub>-OPM apresentou o menor valor para ângulo de contato de todas as amostras e isso pode mostrar que esse dióxido de titânio apresenta características mais hidrofílicas do que o TiO<sub>2</sub> comercial.

## 5.11 Teste de chamas

O teste de chama foi realizado em todas as amostras, e os resultados obtidos são compilados na Tabela 5.7.

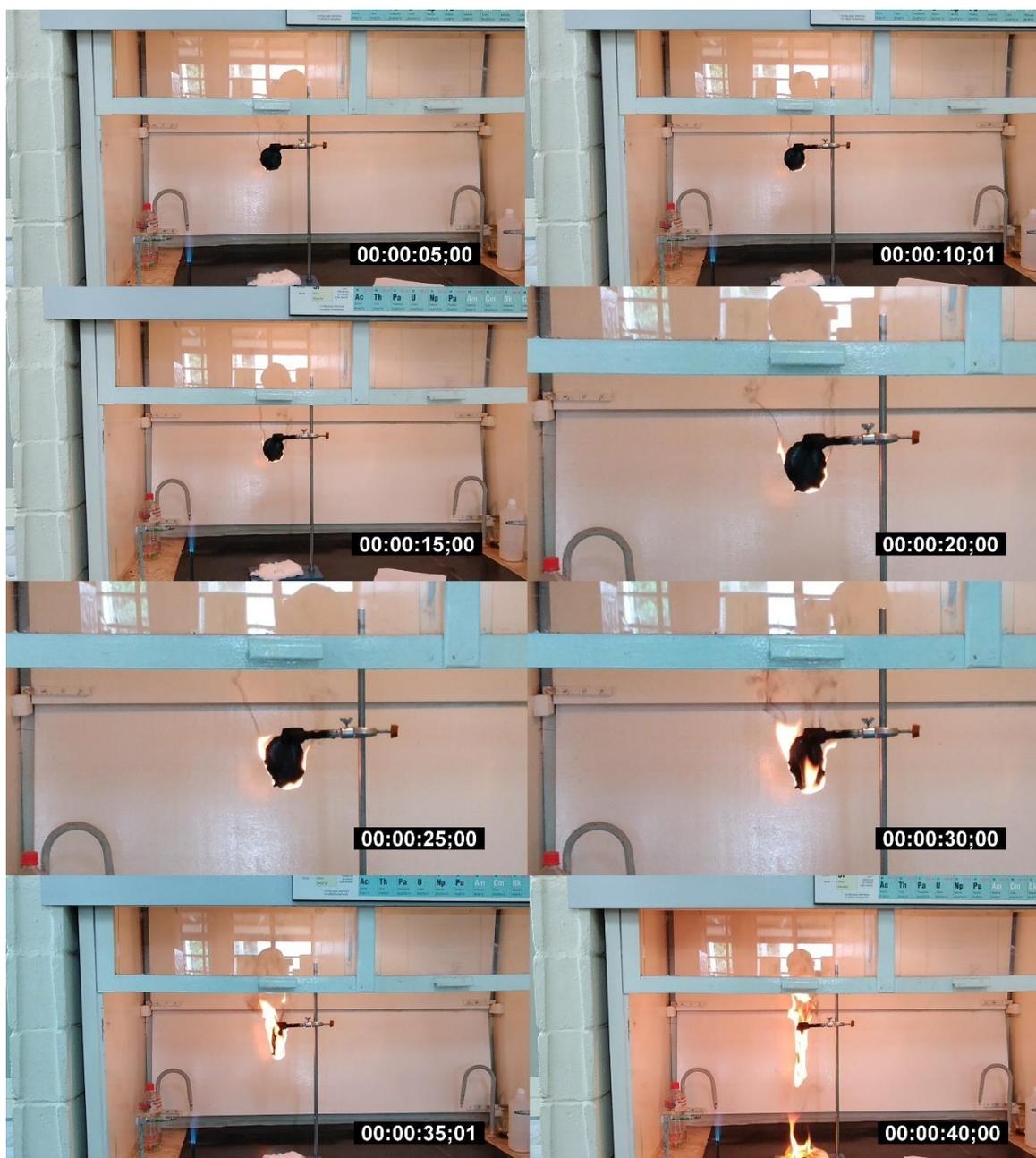
**Tabela 5.7.** Dados do teste de chamas

<b>Polímero/ compósito</b>	<b>r-ABS</b>	<b>ABS + 0,5% TiO<sub>2</sub>- COM</b>	<b>ABS + 1% TiO<sub>2</sub>- COM</b>	<b>ABS + 3% TiO<sub>2</sub>- COM</b>	<b>ABS + 0,5% TiO<sub>2</sub>- OPM</b>	<b>ABS + 1% TiO<sub>2</sub>- OPM</b>	<b>ABS + 3% TiO<sub>2</sub>- OPM</b>
<b>Tempo de queima</b>	< 30s	< 10 s	< 35 s	< 20 s	< 10 s	< 25 s	< 30 s
<b>Gotejamento</b>	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
<b>Algodão se incendiou</b>	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
<b>Auto-extinção a chama</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>Liberação de fumaça</b>	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Fonte: O autor

Os resultados mostram que há uma pequena influência do dióxido de titânio nas propriedades antichamas do ABS. Para os compósitos, o tempo de queima foi próximo ao apresentado pelo polímero reciclado, mas, com todos os materiais apresentando propagação da chama, muita liberação de fumaça e fuligem, seguido pelo gotejamento do plástico incandescente, que ao entrar em contato com o algodão abaixo, o fez se incendiar. O teste do compósito ABS/1% TiO<sub>2</sub>-COM é mostrado na Figura 5.23.

**Figura 5.23.** Teste de chamas para a amostra do compósito ABS/1% TiO<sub>2</sub>-COM



Fonte: O autor

O teste de chamas mostrou, portanto, que a incorporação dos TiO<sub>2</sub> à matriz polimérica não foi eficaz para melhorar a resistência à chamas do material. Como o método de teste foi uma adaptação do utilizado pela Norma UL-94, os materiais não apresentaram uma classificação mínima de acordo com a supracitada norma por não apresentarem propriedades antichamas

aceitáveis. Esse resultado era esperado, assim como de acordo com estudos realizados por Gohatre *et al.*, que demonstraram a quase inexistente capacidade antichamas do ABS reciclado e a falta de uma classificação segundo a Norma UL-94 para esse tipo de material.

## 6 CONCLUSÕES

Desse modo, com todos os resultados apresentados nesta dissertação, podemos concluir a totalidade do trabalho com as seguintes considerações:

Os resultados de DRX comprovam a incorporação das partículas de dióxido de titânio, em especial aquele cuja superfície foi modificada. A análise difratográfica das partículas mostrou a diferença existente entre elas e que a modificação com grupos peróxido de fato ocorreu; a análise dessas mesmas partículas pela espectroscopia Raman corroborou essa afirmação, atestando que os grupos peróxido estão presentes, e, que durante o processamento do material eles são gradativamente sendo quebrados, em um processo que libera a energia contida na ligação O-O e fazendo que as partículas de TiO<sub>2</sub>-OPM adquiram características da fase anatase;

As análises de MEV e MET comprovaram que as partículas apresentam diferenças notáveis em suas morfologias e tamanho. As partículas modificadas, que passaram pelo processo OPM, são muito mais irregulares em seus formatos e tamanho, onde este é grandemente reduzido. As imagens de TEM indicam que as partículas de TiO<sub>2</sub>-OPM tem um alto grau de aglomeração devido ao seu tamanho diminuto e a alta energia de superfície que isso acarreta;

A técnica de infravermelho não foi capaz de identificar mudanças significativas nos grupos característicos do polímero. A adição das cargas, tanto as comerciais quanto aquelas de superfície modificadas não mudaram o perfil das bandas, sem causar deslocamento nas mesmas;

Para as análises térmicas, os resultados mostraram que a presença das partículas também não foi capaz de causar mudanças nos valores de T<sub>g</sub> – como atestado pela técnica de DSC. Em relação ao comportamento degradativo do material, as partículas mostraram uma influência no evento degradativo das fases de poliestireno. As cargas aparentaram ter uma capacidade de distribuir a energia necessária para o início da quebra das moléculas, levando a diversos picos, apresentados pela técnica de OIT;

Sobre os resultados de condutividade, eles mostram que a incorporação das partículas de dióxido de titânio de superfície modificada com grupos peróxido (TiO<sub>2</sub>-OPM) foi capaz de mudar as propriedades elétricas da matriz polimérica de ABS a modo que possam ser considerados materiais protetores contra descargas eletrostáticas, podendo ser considerados como compósitos extrinsecamente condutores. Por outro lado, é inconclusivo que apenas a incorporação do TiO<sub>2</sub> é responsável pela mudança da classificação do polímero, afinal, a matriz polimérica é um produto

oriundo de reciclagem, que difere muito das características de um material virgem. Existe uma grande presença de aditivos no material, que podem ter levado a um efeito sinérgico entre as partículas do dióxido de titânio e outros componentes. Em especial consideração pode estar a presença do negro de fumo, partículas de carbono que também são capazes de aumentar a condutividade – e dão a coloração preta apresentada pelos *pellets*;

As análises reológicas mostraram o comportamento dos compósitos. Nos testes de *frequency sweep* os compósitos tiveram o mesmo comportamento, onde em baixas frequências é visto que a incorporação das partículas altera a viscosidade dos materiais, e, em altas frequências a influência da carga é desprezível, com os materiais estando em um estado mais dependente da frequência em si do que da quantidade de carga incorporada, além de mostrar que não há degradação. Os testes também mostraram a tendência de formação de rede percolada. Os testes de *time sweep* deram indicativos da estabilidade térmica dos materiais, com um evento de degradação da fase PB sendo notado no início da análise.

Ademais, as outras técnicas – ângulo de contato e teste de chamas – avaliaram que, em comparação com o dióxido de titânio comercial, o OPM apresentou características semelhantes, não tendo diferenças significativas nas demais propriedades do material.

É válido destacar que técnicas que auxiliariam na compreensão do material puro (r-ABS), como TGA, MEV e MET infelizmente não foram realizadas. Em diversas análises o comportamento do r-ABS diverge daqueles esperados para um ABS novo. Claramente isso se deve à influência dos aditivos nele presentes e das modificações que o próprio processo de reciclagem pode criar. Todavia, na amplitude do que foi proposto por esse trabalho, os resultados se mostraram satisfatórios, com a proposta inicial sendo confirmada ao final.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-HYDARY, I. A. D.; AL-RUBIAE, M. S. J. The role of anatase nanoparticles on the mechanical properties and the bacterial adhesion to acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. **Materials Research**, Heidelberg, v. 22, n. 1, p. 1–9, 2019.
- AL-SALEH, M. H. Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 209, p. 41–46, 2015.
- ALGHADI, A. M.; TIRKES, S.; TAYFUN, U. Mechanical, thermo-mechanical and morphological characterization of ABS based composites loaded with perlite mineral. **Materials Research Express**, Bristol, v. 7, n. 1, p. 15301, 2020.
- AZEEZ, T. O. Thermoplastic recycling: properties, modifications, and applications. *In*: EVINGÜR, G. A.; PEKCAN, O. ACHILIAS, D. (ed.). **Thermosoftening plastics**. Intechopen, 2020.
- BAILLY, M.; KONTOPOULOU, M.; EL MABROUK, K. Effect of polymer/filler interactions on the structure and rheological properties of ethylene-octene copolymer/nanosilica composites. **Polymer**, Oxford, v. 51, n. 23, p. 5506–5515, out. 2010.
- BASHIR, M. A. Use of Dynamic mechanical analysis (dma) for characterizing interfacial interactions in filled polymers. **Solids**, basel, v. 2, n. 1, p. 108–120, 2021.
- BILLMEYER, F. W. Textbook of polymer chemistry. New York: John Wiley, 1957. v. 34
- BRABAZON, D. Introduction: polymer matrix composite materials. *In*: **ENCYCLOPEDIA of Materials: composites**, New York, Elsevier, 2021, p. 563–564
- BRIGANDI, P. J.; COGEN, J. M.; PEARSON, R. A. Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites. **Polymer Engineering and Science**, Hoboken, v. 54, n. 1, p. 1–16, 2014.
- BUECHE, F. Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 43, n. 11, p. 4837–4838, 1972.
- CAMARGO, E. R.; SOUZA, F. L.; LEITE, E. R.; KAKIHANA, M. Structural and electrical characterization of dense lead zirconate titanate ceramics synthesized by the oxidant-peroxo wet-chemical route. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 96, n. 4, p. 2169–2172, 2004.
- CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 13, n. 4, p. 1181–1184, 2001.

CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. Lead hafnate (PbHfO<sub>3</sub>) perovskite powders synthesized by the oxidant peroxo method. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v. 85, n. 8, p. 2107–2109, 2002.

CAMPOLINA, J. M.; SIGRIST, C. S. L.; PAIVA, J. M. F.; NUNES, A. O; MORIS, V. A. S. A study on the environmental aspects of WEEE plastic recycling in a Brazilian company. **International Journal of Life Cycle Assessment**, Heidelberg, v. 22, n. 12, p. 1957–1968, 2017.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 255–263, mar. 2005.

CHEN, X.; SELLONI, A. Introduction: titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 19, p. 9281–9282, out. 2014.

CRAVER, C. D.; CARRAHER, C. E., J. (ed). **Applied polymer science: 21st Century**. New York: Elsevier B.V., 2000. v. 39

DAHMAN, S. J. All polymeric compounds: conductive and dissipative polymers in esd control materials. **Electrical Overstress/Electrostatic Discharge Symposium Proceedings**, v. 2003-, n. 507, p. 1–7, 2003.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. **Thermal analysis of plastics - theory and practice**. Munich: Hanser, 2004. v. 85

EUROPEAN COMMISSION. Closing the Loop - An EU action plan for the Circular Economy. **Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions**, Brussels, p. 1–21, 2015.

EUROPEAN COMMISSION. An Agenda for a more united, stronger and more democratic Europe. **Communication from the Commission to The European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions**, Brussels, p. 1-15, 2017.

EUROPEAN COMMISSION. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. **Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions**, Brussels, p. 1-17, 2018.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. Polímeros condutores. **Revista USP**, São Paulo, n. 92, p. 131, 2012.

EVALUATION environnementale du recyclage en france selon la méthodologie de l'analyse de cycle de vie. **Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)**, Angers, v. 32, 178p, 2017.

FOLORUNSO, O; HAMAN, Y.; SADIKU, R.; RAY, S. S.; JOSEPH, A. G. Parametric analysis of electrical conductivity of polymer-composites. **Polymers**, Oxford, v. 11, n. 8, p. 1–20, 2019.

FORTI, V.; BALDÉ, C. P.; KUEHR, R.; BEL, G. **The global e-waste monitor**. Bonn: United Nations University, 2020.

FRANCATTO, P. **Reatividade das nanopartículas de dióxido de titânio com a superfície modificada por grupos peróxido**. Orientador: Emerson Rodrigues de Camargo 2016. 74f. Dissertação (Físico Química) . Universidade Federal de São Carlos , 2016.

GAO, C.; ZHANG, S.; WANG, F.; WEN, B.; HAN, C.; DING, Y.; YANG, M. Graphene networks with low percolation threshold in abs nanocomposites: Selective localization and electrical and rheological properties. **Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 6, n. 15, p. 12252–12260, 2014.

GHITĂ, B.; HELEREA, E. Qualification of polymeric compounds for electrostatic discharge protection. *In: International Conference on Applied and Theoretical Electricity (ICATE)*, 2016. Proceedings, 2016, p. 1–6.

GIMENEZ, J. C. F. **Análise das interações poli(tereftalato de etileno) e argila sepiolita por meio de propriedades de transporte**. Orientadora: Sandra Andrea Cruz. 2018. 56p. Relatório (Iniciação Científica) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

GOHATRE, O. K.; BISWAL, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. An effective sustainable approach towards recycling and value addition of waste poly(vinyl chloride) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) recovered from electronic waste (e-waste). **Journal of Polymer Research**, Dordrecht, v. 28, n. 9, p. 1–16, 2021.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, Beijing, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.

HIRAYAMA, D.; SARON, C. Characterisation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment in Brazil. **Waste Management and Research**, London, v. 33, n. 6, p. 543–549, 2015.

HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. Tutorial on powder x-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. **Nano**, Washington, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019.

IRSHAD, M. A.; NAWAZ, R.; REHMAN, M. Z.; ADREES, M.; RIZWAN, M.; ALI, S.; AHMAD, S.; TASLEEM, S. Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 212, p. 111978, 2021.

KURAM, E.; OZCELIK, B.; YILMAZ, F. The effects of recycling process on thermal, chemical, rheological, and mechanical properties of PC/ABS binary and PA6/PC/ABS ternary blends. **Journal of Elastomers and Plastics**, London, v. 48, n. 2, p. 164–181, 2016.

MANISH, G. D.; SHARMA, S.; AKASHA, M. S. A review on testing methods of recycled acrylonitrile butadiene-styrene. **Materials Today: Proceedings**, Oxford, v. 5, n. 14, p. 28296–28304, 2018.

MARCONCINI, J. M.; ITO, E. N.; SILVA, W. T. L.; RIBEIRO, C.; MAGALHÃES, W. L. E.; JUNIOR, E. H.; MATTOSO, L. H. C. Nanocompósitos de nanossílica obtida de *equisetum arvense l.* com poli(metacrilato de metila). São Carlos: Embrapa, v. 88, 4p. 2007.

MARGOLIS, J. **Engineering plastics handbook**. Montreal: McGraw-Hill, 2006.

MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley, 2001.

MAZZEO, F. A. **Importance of Oscillatory Time Sweeps in Rheology**. New Castle: TA Instruments, 4p, 2008.

MOHAMMED, M. I.; GOMEZ-KERVIN, E.; WILSON, D. Investigation of closed-loop manufacturing with acrylonitrile butadiene styrene over multiple generations using additive manufacturing. **Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, v. 7, n. 16, p. 13955–13969, 2019.

NOGUEIRA, A. E. **Síntese e propriedades fotocatalíticas do titanato de bismuto obtido pela rota dos complexos oxidantes de peróxido**. Orientador: Emerson Rodrigues de Camargo. 2014. 88p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

NOGUEIRA, A. E.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; CAMARGO, E. R. Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM). **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 415, p. 89–94, 2014.

NOGUEIRA, A. E.; RIBEIRO, L. S.; GORUP, L. F.; SILVA, G. T. S. T.; SILVA, F. F. B.; RIBEIRO, C.; CAMARGO, E. R. New approach of the oxidant peroxo method (OPM) route to obtain Ti(OH) 4 nanoparticles with high photocatalytic activity under visible radiation. **International Journal of Photoenergy**, London, v. 2018, 2018.

OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman Spectrum of Anatase, TiO<sub>2</sub>. **Journal of Raman Spectroscopy**, Hoboken, v. 7, n. 6, p. 321–324, 1978.

PALANIVEL, A.; VEERABATHIRAN, A.; DURUVASALU, R.; IYYANAR, S.; VELUMAYIL, R. Dynamic mechanical analysis and crystalline analysis of hemp fiber reinforced cellulose filled epoxy composite. **Polímeros**, São Carlos, v. 27, n. 4, p. 309–319, 2017.

PATTI, A.; CICALA, G.; ACIERNO, S. Rotational rheology of wood flour composites based on recycled polyethylene. **Polymers**, Basel, v. 13, n. 14, 2021.

PLASTICS EUROPE. The circular economy for plastics - a european overview. **PlasticsEurope**, Brussels, p. 1–36, 2019.

QU, M.; NILSSON, F.; SCHUBERT, D. W. Effect of filler orientation on the electrical conductivity of carbon fiber/pmma composites. **Fibers**, Basel, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2018.

RAHAMAN, M.; ALDALBAHI, A.; GOVINDASAMI, P.; KHANAM, N. P.; BHANDARI, S.; FENG, P.; ALTALHI, T. A new insight in determining the percolation threshold of electrical conductivity for extrinsically conducting polymer composites through different sigmoidal models. **Polymers**, Basel, v. 9, n. 10, p. 1–17, 2017.

RAHIMI, A. R.; GARCÍA, J. M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. **Nature Reviews Chemistry**, Berlin, v. 1, p. 1–11, 2017.

RAMESH, V.; BISWAL, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Recycling of engineering plastics from waste electrical and electronic equipments: influence of virgin polycarbonate and impact modifier on the final performance of blends. **Waste Management and Research**, London, v. 32, n. 5, p. 379–388, 2014.

RIBEIRO, L. S.; NOGUEIRA, A. E.; AQUINO, J. M.; CAMARGO, E. R. A new strategy to obtain nano-scale particles of lithium titanate (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) by the oxidant peroxo method (OPM). **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 18, p. 23917–23923, 2019.

RUSSO, P.; PETRARCA, C.; PATTI, A.; ACIERNO, S. Thermal conductivity and dielectric properties of polypropylene-based hybrid compounds containing multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 135, n. 28, 2018.

SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; PARIDAH, M. T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, Oxford, v. 106, p. 149–159, 2016.

SAHINI, M. **Applications of percolation theory**. 1. Ed. London: Taylor & Francis, 2014. 272p. ISBN 978-0-7484-0076-8.

SALEHIYAN, R.; BANDYOPADHYAY, J.; RAY, S. S. Mechanism of thermal degradation-induced gel formation in polyamide 6/ethylene vinyl alcohol blend nanocomposites studied by time-resolved rheology and hyphenated thermogravimetric analyzer fourier transform infrared spectroscopy mass spectroscopy: synerg. **Omega**, Washington, v. 4, n. 5, p. 9569–9582, 2019.

SANDLER, J. K. W.; KIRK, J. E.; KINLOCH, I. A.; WINDLE, A. H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, Oxford, v. 44, n. 19, p. 5893–5899, 2003.

SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; DI BENEDETTO, G. Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 48, n. 3, p. 637–648, 2012.

SHI, H.; MAGAYE, R.; CASTRANOVA, V.; ZHAO, J. Titanium dioxide nanoparticles: A review of current toxicological data. **Particle and Fibre Toxicology**, London, v. 10, n. 1, 2013.

SHITTU, O. S.; WILLIAMS, I. D.; SHAW, P. J. Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges. **Waste Management**, Oxford, v. 120, p. 549–563, 2021.

SKORSKI, M. R.; ESENTER, J. M.; AHMED, Z.; MILLER, A. E.; HARTINGS, M. R. The chemical, mechanical, and physical properties of 3D printed materials composed of TiO<sub>2</sub>-ABS nanocomposites. **Science and Technology of Advanced Materials**, Abingdon, v. 17, n. 1, p. 89–97, 2016.

TEIXEIRA, F. S. M.; PERES, A. C. C.; GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. A review on the applicability of life cycle assessment to evaluate the technical and environmental properties of waste electrical and electronic equipment. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 29, n. 5, p. 1333–1349, 2021.

TIGANIS, B. E.; BURN, L. S.; DAVIS, P.; HILL, A. J. Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 76, n. 3, p. 425–434, 2002.

TOMA, H. E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica? **Química Nova na Escola**, São Paulo. V.6, p. 8-12, 1997.

UL-94. Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances. Northbrook, Illinois - United States: Underwriters Laboratories, 2001. - United States: Underwriters Laboratories, 2001

UTIMURA, S. K.; CHAVES, A. P.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Selecting chemicals for separation of ABS and HIPS in WEEE by froth flotation. **Polímeros**, São Carlos, v. 29, n. 2, p. 10–13, 2019.

UYGUNOGLU, T.; GUNES, I.; BROSTOW, W. Physical and mechanical properties of polymer composites with high content of wastes including boron. **Materials Research**, Heidelberg, v. 18, n. 6, p. 1188–1196, 2015.

VARGHESE, N.; FRANCIS, T.; SHELLY, M.; NAIR, A. B. Nanocomposites of polymer matrices: In: TOMAS, S., BALAKRISHNAN, P. (ed). **Nanoscale processing**. New York: Elsevier, 2021, p. 383–406.

WORLD ECONOMIC FORUM. The new plastics economy - rethinking the future of plastics, Cologne, 2016, p. 1–120.

YUAN, Q.; WU, D. Low percolation threshold and high conductivity in carbon black filled polyethylene and polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 115, n. 6, p. 3527–3534, 15 mar. 2010.

ZHANG, S.; ZHONG, R.; HONG, R.; HUI, D. On factors affecting surface free energy of carbon black for reinforcing rubber. **Nanotechnology Reviews**, Berlin, v. 9, n. 1, p. 170–181, 2020.

ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, Oxford, v. 46, n. 20, p. 8641–8660, 2005.