

Retardantes de chamas para Eletroeletrônicos (EEE): Um risco invisível

Dâmaris Juliane P. Santos (CTI) damaris.santos@cti.gov.br @cti.gov.br

***Resumo.** O uso quase ilimitado de materiais plásticos de engenharia e o avanço da tecnologia proporcionaram o aumento de materiais eletroeletrônicos em todas as partes do mundo, o que permitiu maior facilidade para setores como comunicação, transporte, construção civil, entre outros. Entretanto, contribuiu com aspectos negativos relacionados ao meio ambiente, uma vez que, em sua composição, aditivos são empregados com o intuito de aumentar sua aplicabilidade. Um desses aditivos é chamado de retardante de chama e sua utilização é bastante polêmica quando se considera seus impactos, tanto ambientais, como para a saúde humana. Este trabalho buscou descrever as principais formas de caracterização desses materiais poliméricos, além de analisar as dificuldades existentes no que se refere à sua reciclagem.*

1. Introdução

A chegada dos polímeros proporcionou à humanidade maior conforto em muitos aspectos, e favoreceu uma melhor qualidade de vida a muitas pessoas em todo o mundo. Presente nos aviões, automóveis, utensílios domésticos, eletroeletrônicos e em muitas outras situações rotineiras de nossa vida, as indústrias de materiais poliméricos foram se adaptando às necessidades e demandas da sociedade. Com isso, surgiram novas tecnologias, como é o caso dos retardantes de chama que, de acordo com o próprio nome, tem a finalidade de retardar ou evitar a propagação à combustão.

De fato, podemos concordar que estes aditivos trouxeram grande benefício ao nosso dia a dia, por cumprir com o que promete, que é a contenção do fogo em um iminente risco de incêndio, que pode advir, por exemplo, do aquecimento anormal de circuitos eletroeletrônicos, causado por sobrecarga ou curto-circuito.

Contudo, a grande utilização dos eletroeletrônicos tem uma séria consequência para o meio ambiente, quando se considera que a vida útil desses equipamentos está cada vez mais curta. Ao final de sua vida útil, grande parte desse material é descartada na natureza de forma indevida, e muitas vezes grande parte chega aos aterros sem nenhum tratamento. Nos dois casos, pela ação da intempérie, dependendo dos elementos que os compõe, podem contaminar a água, o ar e solo, comprometendo a saúde dos seres vivos.

Outro ponto ainda pouco estudado, porém, que merece bastante atenção, refere-se aos distúrbios relatados em relação ao contato indireto com os retardantes de chamas presentes nesses materiais poliméricos. Embora ainda seja totalmente desconhecida a toxicidade de muitos retardantes de chamas, dados iniciais apontam que muitos destes aditivos podem oferecer ameaça à saúde humana. Um agravante é que os retardantes de chama são encontrados não só nos eletroeletrônicos, mas em muitos outros objetos, como

tapetes, carpetes, estofados e outros bens de consumo, muitas vezes manuseados e descartados de forma inadequada. Queremos destacar com isso que as pessoas podem estar muito mais em contato com os retardantes de chama do que imaginam. Segundo *Beaucham et al (2018)*, os retardadores de chama são considerados “semivoláteis”, pois entram no corpo principalmente por ingestão e absorção dérmica, provocando distúrbios da tireoide, interferência imunológica, toxicidade reprodutiva entre outras.

2. Justificativa

Esse projeto está inserido no contexto da sustentabilidade e buscará descrever os principais impactos relacionados aos retardantes de chama, bem como, analisar as dificuldades de reciclagem desses materiais.

Irá trazer como primícias a caracterização dos materiais poliméricos e os ensaios normalmente utilizados para a identificação dos diferentes polímeros, verificando seu potencial para respostas coerentes com o esperado de amostras obtidas em produtos eletroeletrônicos reais, considerando principalmente os desafios enfrentados pelo setor de reciclagem, no que se refere aos resíduos eletroeletrônicos contendo plásticos com retardantes de chamas.

3. Materiais e métodos

3.1. Identificação e preparação das amostras poliméricas

Para este estudo foram utilizados materiais poliméricos de alguns eletroeletrônicos que se encontravam em estado de obsolescência, ou que porventura foram encontrados depositados incorretamente em lixos comuns, como segue na Tabela 1.

Tabela 1: amostras de polímeros utilizados no estudo

Polímero branco retirado de impressora fabricada pela HP
Polímero cinza retirado de impressora fabricada pela HP
Polímero retirado de tablet fabricado pela Positivo
Polímero retirado de aparelho celular Samsung modelo SM-63502T
Polímero retirado de carregador de celular fabricado pela Achme modelo AM138B12520

A partir da aquisição dessas amostras, e com base em buscas sistemáticas na literatura, e ainda, contatos com empresas que operam polímeros, foi possível dar início à realização da caracterização dos materiais poliméricos e dos métodos utilizados na separação e na reciclagem de resíduos eletroeletrônicos.

Para a caracterização dos polímeros foram utilizados métodos físico-químicos normalmente utilizados por trabalhadores na área de reciclagem de resíduos eletroeletrônicos (simbologia ABNT, densidade e queima) e Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), a título de comparação.

Inicialmente foi realizado o preparo das amostras, que foram cortadas em duplicata no tamanho de 2X2 cm, sendo sequencialmente realizada uma limpeza prévia com água e detergente a 20%, seguido de álcool 70% e água ultra pura, a fim de garantir a eliminação de qualquer resíduo que pudesse causar interferência na leitura dos resultados futuros.

4.0 Resultados e discussões:

4.1 Comparação das amostras com padrões da ABNT

Ao analisar os materiais poliméricos, foi constatado que apenas duas amostras apresentavam identificação segundo simbologia padronizada pela ABNT, referente à NBR 13230:2008 (Figura 1) que foram as retiradas da carcaça da impressora, parte branca, identificada como Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e parte cinza, identificada como poliestireno de alto impacto (HIPS). As demais amostras não continham nenhum código para identificação, dificultando sua caracterização.

Figura 1: identificação dos polímeros extraídos da impressora

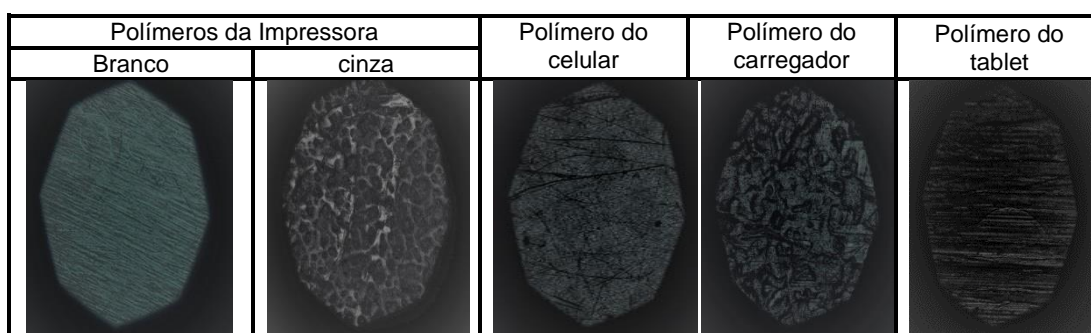
Polímero branco	Polímero cinza
ABS < T-613574	> PS-HI < T-613573

Esta análise demonstra um grave problema, que é a identificação insuficiente realizada neste segmento. De acordo com Coltro e Duarte (2013), estima-se que 30% das resinas poliméricas no Brasil não apresentam uma identificação correta, o que se torna um agravante para a cadeia de reciclagem, pois demandará mais tempo e custo.

4.2. Caracterização qualitativa das amostras pela microestrutura

Com o auxílio de um microscópio óptico de luz polarizada, com lente objetiva de 100XX, foram registradas as microestruturas das amostras, conforme Figura 2.

Figura 2: Microestrutura da amostras (microscópio óptico com luz polarizada, lente objetiva de 100 XX)



A partir das imagens nota-se semelhança entre as microestruturas polímero branco da impressora e do tablet que, com base nesse ensaio, podem ser identificados como Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS).

No caso da microestrutura do polímero cinza retirado da impressora, observa-se uma possível semelhança com as características morfológicas do Poliestireno (PS), tipicamente co-contínua, onde uma das fases apresenta estrutura interligada (HIRAYAMA, 2015). Quanto às outras duas imagens, não houve inferência destas para uma conclusão definitiva.

4.3. Caracterização por densidade

Para caracterizar os materiais poliméricos por meio da densidade, foi utilizado cálculo direto a partir da massa da amostra e de seu volume, e foram realizados em duplicata, sendo finalizados com suas médias, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Identificação dos polímeros, segundo os valores experimentais de Densidade

Amostra	Densidade (g/cm ³)		Identificação
	experimental	Referencial segundo literatura	
Branco da impressora	1,06	(1,04-1,06)	ABS
Cinza da impressora	1,00	(0,98-1,10)	PS
Tablet	1,12	(1,12-1,25) ou (1,12-1,16)	PU ou PA66
Celular	0,86	(0,85-0,92)	PP
Carregador	1,31	(0,98 a 1,10)	PVC-P

Os resultados de densidade para os polímeros retirados da impressora coincidem com as marcações encontradas nas peças, conforme a Norma ABNT referente a NBR 13230:2008.

4.4. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

Na sequência, serão detalhados os resultados obtidos das amostras poliméricas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As tabelas de xx à yy apresentam as bandas de absorção dos grupamentos químicos característicos, observadas a partir da análise dos espectros obtidos, conforme dados de literatura (CONSTANTINO, 2006). Em relação aos retardantes de chamas, não houve inferência deles, necessitando de uma análise futura dedicada à identificação desses materiais.

i. Polímero branco retirado da impressora

Tabela 3: Interpretação do espectro FTIR do polímero branco retirado da impressora

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamentos característicos
3200	ligações carbono-hidrogênio alifáticas e aromáticas
3000	ligações carbono-hidrogênio alifáticas e aromáticas
2800	ligações carbono-hidrogênio alifáticas e aromáticas
2237	absorção própria da Acrilonitrila, ligação -C≡N
1600	vibrações de ligações duplas C=C presentes no anel aromático
1494	vibrações de ligações duplas C=C presentes no anel aromático
966	estiramento de átomos de H ligados a átomos de C (1,2 butadieno)
911	estiramento de átomos de H ligados a átomos de C (1,4 butadieno)
758	estiramento do anel aromático do estireno, [ligações -CH-(C6H5)]
698	estiramento do anel aromático do estireno, [ligações -CH-(C6H5)]

A partir dos dados apresentados pela Tabela 3 é possível identificar o polímero branco, retirado da impressora, como sendo um Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

ii. Polímero cinza retirado da impressora

Tabela 4: Interpretação do espectro FTIR do polímero cinza retirado da impressora

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamentos característicos
3060	vibração de estiramento do grupo C-H do anel aromático
3030	vibração de estiramento do grupo C-H do anel aromático

1602	ligação (C=C) do anel aromático
1495	ligação (C=C) do anel aromático
760	vibração fora do plano dos hidrogénios do anel benzênico
700	vibração de deformação do anel benzênico

A partir dos dados apresentados pela Tabela 4 é possível identificar o polímero cinza, retirado da impressora, como sendo um Poliestireno (PS).

iii. Polímeros retirados do tablet e do carregador

Tabela 5: Interpretação do espectro FTIR dos polímeros retirados do tablet e do carregador

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamentos característicos
2923	Deformação axial de C-H
2240	Deformação de C≡N
1607	Deformação axial de Anel Aromático
1501	Deformação axial de anel aromático
1457	Deformação angular de CH ₂
965	Deformação angular de =C-H
759	Deformação angular de CH aromático fora do plano, Deformação angular de =CH
700	Deformação angular de CH aromático fora do plano

A partir dos dados apresentados pela Tabela 5 é possível identificar os polímeros retirados do tablet e do carregador como sendo Acrilonitrilo-butadienoestireno (ABS).

iv. Polímero retirado do celular

Tabela 6: Interpretação do espectro FTIR do polímero retirado do celular

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamentos característicos
2968	Deformação axial de C-H
1769	Deformação axial de C=O
1504	Deformação axial de anel aromático
1409	Deformação axial de anel aromático
1364	Deformação angular CH ₃
1187	Deformação axial de C-O
1158	Deformação axial de C-O
1014	Deformação Angular de CH aromático no plano
828	Deformação Angular de CH aromático fora do plano

A partir dos dados apresentados pela Tabela 6 é possível identificar o polímero retirado do celular como sendo um Policarbonato (PC).

4.5. Caracterização pela queima

A Figura 3 apresenta o comportamento durante a queima dos polímeros testados. Nesse ensaio não foram feitos os testes de cheiro da fumaça, visando preservar a saúde dos analistas. Por esse motivo os resultados não resultaram satisfatórios.

Figura 3: comportamento dos polímeros testados durante a queima

A Tabela 7 apresenta as observações que foram possíveis a partir dos ensaios de queima.

Tabela 7: Características da queima das amostras poliméricas

Amostra	Cor da chama	Comportamento na queima	Tempo de propagação da chama	Tempo de extinção da chama	Provável identificação
Branco da impressora	Amarela	Amolece, goteja e carboniza, apresentando fumaça preta fuliginosa	2 seg	3:45 min	ABS
Cinza da impressora	Amarela	Amolece, goteja e carboniza, apresentando fumaça com fuligem	2 seg	4 min	PS
Do Tablet	Amarela	Amolece, goteja e carboniza, apresentando fumaça preta fuliginosa	2 seg	0:52 min	ABS
Do Celular	Amarela	Demora mais a pegar fogo, amolece, cai e carboniza, apresentando pouca fumaça de coloração preta	4 seg	0:44 min	PC
Do Carregador	Amarela	Fogo se extingui rapidamente, apresentando uma fumaça branca	2 seg	0:01 min	Inconclusivo

5. Conclusão

Com este trabalho foi possível concluir que apesar da importância dos plásticos de engenharia nos dias de hoje, a sua reciclagem torna-se complexa a partir da dificuldade que os recicladores enfrentam na correta identificação dessa material.

Levando em conta que um lote de plástico reciclado, quando devidamente identificado e separado, apresenta maior valor de revenda do que uma mistura indiscriminada de polímeros, na maioria das vezes os polímeros de engenharia terminam descartados, por não alcançarem valor de revenda, podendo ser descartados de forma incorreta, colocando em risco o meio ambiente e a saúde pública.

Outro ponto importante a ser destacado, se refere ao risco à saúde do trabalhador do setor de reciclagem que o ensaio de queima representa, que por incluir a identificação através do cheiro da fumaça resultante da combustão, coloca-o sujeito a exposições diárias às substâncias tóxicas.

No que diz respeito aos retardantes de chamas, são necessárias análises mais aprimoradas e escala laboratorial de testagem de emissões, para uma melhor inferência na identificação. O importante é ficarmos atentos, pois mesmos os principais aditivos anti

chamas sendo proibidos em grande parte do mundo, ainda são usados em países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil, que faz uso de produtos importados de países como a China, que é uma potencial produtora destes compostos tóxicos. Há, sem dúvida, a necessidade de uma legislação mais rigorosa no que diz respeito a esse tema.

6. Referências bibliográficas

- ABNT- Associação Brasileira de normas técnicas- **“Rótulo ecológico para processo de tratamento de solução eletrolítica de bateria automotivas”** - Disponível em: <https://www.abntonline.com.br> Acesso em: 18/04/2020
- BEAUCHAM, C. CATHERINE; CEBALLOS DIANA; MUELLER CHARLES; PAGE ELENA; GUARDIA MARK J.LA-**Field evaluation of sequential handwipes for flame retardant exposure in na electronic recycling facility**- Disponível em: <https://www.sciencedirect.com>- Acesso em:28/04/2020
- CARVALHO J.F. ANTONIO; - **“Identificação de Polímeros”** - Escola de Engenharia de São Carlos- Departamento de Engenharia de Materiais - São Carlos- SP, 2012.
- COLTRO L.; DUARTE L.C. **“Reciclagem de embalagens plásticas flexíveis: contribuição da identificação correta”** – Polímeros, vol.23. no.1 São Carlos, 2013 EpubFeb 01, 2013- Acesso em:18/04/2020
- HIRAYAMA Denise. **Reciclagem do copolímero Acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas.** Disponível em: <https://teses.usp.br>. Acesso em: 24/05/2020
- KUREK ANA PAULA; SALDANHA NATHALY BERTELLA. **“141 - Avaliação do condicionamento químico e cromagem de peças de PC reciclado e blendas de PCreciclado/abs”**-Joinville/SC,Brasil – Disponível em:<<https://www.saneamentobasico.com.br/>>. Acesso em: 28/04/2020
- NEVES, A.F.S.M.; JORGE, F.E.” – **“Comparação entre técnicas simples e a análise de espectroscopia no infravermelho na caracterização de polímeros recicláveis”**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro- Nilópolis -Rio de Janeiro-Brasil- Disponível em:<http://www.abq.org.br>- Acesso em: 17/04/2020
- SANTOS, R.N. LILIAN; **“Avaliação da eficiência da separação de plásticos de resíduos sólidos urbanos por métodos de dissolução seletiva”** -Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt>>. Acesso em: 01/05/2020
- SANTOS, R.M; BOTELHO G.; MACHADOA.V. – **“Avaliação da fotodegradação de ABS exposto a condições naturais”** - Universidade do Minho, Dept. Engenharia de Polímeros, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal; Universidade do Minho, Dept. Química, Campus de Gualtar, 4710 – 057 Braga, Portugal-junho 2010- Disponível em:<http://www.scielo.mec.pt/> - Acesso em 29/04/2020