

# Efecto de la adición de polvo de cáscara de huevo en las propiedades de compuestos ABS/HIPS: uso de residuos plásticos provenientes de equipos de cómputo obsoletos

Isabelita Aljure Alvear<sup>1\*</sup> y Ana María Bustamante Moreno<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup>Estudiante Maestría en Ingeniería, línea de énfasis en Gestión Sostenible de Procesos Industriales, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia

## Resumen

En los últimos años, la tasa de generación de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) ha incrementado. Los principales polímeros encontrados en los RAEE son el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y el poliestireno de alto impacto (HIPS), los cuales tienen un alto valor comercial. Con el fin de evaluar una posible alternativa de aprovechamiento para estos residuos, en este estudio se han desarrollado materiales compuestos, utilizando como matriz polimérica una mezcla ABS/HIPS con un 89.5% de ABS, preparada a partir de carcasas plásticas de equipos de cómputo obsoletos; y como carga, polvo de cáscara de huevo (PCH), un material rico en carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que también es altamente desperdiciado y dispuesto como residuo en rellenos sanitarios. Para efectos de comparación se formularon compuestos con  $\text{CaCO}_3$  comercial (CCa). Inicialmente, los compuestos fabricados se caracterizaron en cuanto a sus propiedades mecánicas y morfológicas. Posteriormente, el compuesto adicionado con PCH de mayor resistencia mecánica fue sometido a dos ciclos de reprocesamiento adicional, con el fin de evaluar el comportamiento de sus propiedades morfológicas, mecánicas, térmicas y reológicas en cada proceso de reciclaje. Se encontró que, el PCH al igual que el CCa provoca el aumento del módulo de Young y la reducción de la elongación a la rotura, la resistencia última a la tracción y la resistencia al impacto de la matriz ABS/HIPS. El compuesto de mayor resistencia mecánica fue el 2CHNP (2% Wt PCH). La adición de PCH mantiene la estabilidad térmica de la matriz polimérica durante los ciclos de reciclaje, pero no influye en la estabilidad de las propiedades mecánicas, las cuales decaen en la medida en que el material 2CHNP sufre nuevos reprocesos.

## Palabras clave

Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliestireno de alto impacto, polvo de cáscara de huevo, reciclaje mecánico.

## Abstract

In recent years, the rate of waste electrical and electronic equipment (WEEE) generation has increased. The main polymers found in WEEE are acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and high impact polystyrene (HIPS), which have a high commercial value. To evaluate a possible recycling alternative for these waste, in this study we have developed composites, using as a polymeric matrix an ABS/HIPS blend with 89.5% of ABS, prepared from obsolete computer equipment plastic casings; and as a filler, eggshell powder (ESP), a calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) rich material that is also highly wasted and disposed as waste in landfills. For compare, composites filled with commercial  $\text{CaCO}_3$  (CCa) were formulated. Initially, it was evaluated mechanical and morphological properties of the manufactured composites. Then, the composite filled with ESP with the best mechanical resistance was subjected to two additional reprocessing cycles to evaluate the behavior of its morphological, mechanical, thermal and rheological properties in each recycling process. It was found that ESP as well as CCa, causes the increase of Young's modulus, and the reduction of elongation at break, ultimate tensile strength and impact strength of ABS/HIPS matrix. The composite with the best mechanical resistance was 2CHNP (2% Wt ESP). The addition of ESP keeps the thermal stability of the polymeric matrix during the reprocessing cycles, but not the stability of mechanical properties, which decrease insofar as the 2CHNP material undergoes new reprocesses.

## Key words

Waste electrical and electronic equipment, acrylonitrile-butadiene-styrene, high impact polystyrene, eggshell powder, mechanical recycling.

## Introducción

El acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y el poliestireno de alto impacto (HIPS, high impact polystyrene—por sus siglas en inglés) son polímeros altamente comerciales, con principal uso y aplicación en la industria de aparatos eléctricos y electrónicos (AEE), seguido de la industria de automóviles (IHS Markit, 2017; Perrin *et al.*, 2016).

Hoy en día, el mundo se enfrenta a un problema social y ambiental, relacionado al incremento exponencial de la producción y consumo de AEE. Esto, como una consecuencia del modelo socioeconómico de crecimiento ilimitado y del consumismo, que conllevan a la rápida innovación tecnológica de dichos productos, y con ello a la reducción de su tiempo de vida; ocasionando, que los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE), sean una de las corrientes de residuos de mayor crecimiento en la actualidad, tanto en países industrializados como no industrializados (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2017).

En general, los RAEE contienen aproximadamente un 30% de materiales plásticos (Schwesig & Riise, 2016), los cuales pueden contener o no sustancias peligrosas como retardantes de llama halogenados (Mallampati *et al.*, 2017). Estos compuestos pueden generar sustancias tóxicas como dioxinas y furanos, cuando se realizan procesos como la incineración, o una disposición final de los residuos en rellenos sanitarios (Thanh-Truc & Lee, 2017).

Por sus propiedades, el ABS y el HIPS son los principales polímeros presentes en los RAEE, representando más del 50% de la totalidad de los plásticos de esta corriente (Thanh-Truc & Lee, 2017). El ABS es un terpolímero, obtenido de la mezcla del copolímero estireno-acrilonitrilo y el caucho de polibutadieno (Vazquez & Barbosa, 2017). El HIPS, es un polímero multifásico, compuesto por una matriz rígida de poliestireno que contiene nódulos de caucho de butadieno (Perrin *et al.*, 2016).

Cada uno de sus componentes brinda a estos polímeros diferentes propiedades: el acrilonitrilo proporciona resistencia a ataques químicos y estabilidad térmica; el estireno, rigidez y facilidad de procesamiento; y el butadieno, resistencia al impacto y dureza. Como resultado de la sinergia química de los tres monómeros del ABS, se obtiene un plástico de ingeniería, caracterizado por su baja capacidad de absorción de agua, su buena procesabilidad y su tenacidad (Kuram *et al.*, 2016). En el caso del HIPS, sus características finales lo convierten en un material comúnmente usado cuando un producto requiere buen aspecto físico y buena resistencia al impacto (Perrin *et al.*, 2016).

El ABS y el HIPS son ampliamente utilizados para la producción de carcasas de equipos de cómputo. Estos materiales representan un 65% del peso total de las carcasas de los equipos de cómputo obsoletos (Brennan *et al.*, 2002). Tanto los residuos de ABS como los de HIPS tienen una alta probabilidad de contener retardantes de llama halogenados (Mallampati *et al.*, 2017), por lo cual, son materiales que pueden ocasionar severos problemas medio ambientales si no son dispuestos o aprovechados adecuadamente, convirtiéndose en una amenaza para la salud humana y la seguridad de los ecosistemas.

Estudios recientes en Colombia reportaron una generación de RAEE (computadores, electrodomésticos, teléfonos celulares, pilas y bombillas) para el 2014 de 127000 toneladas; donde, después de los televisores, la mayor participación en la generación de RAEE fueron los computadores, representando un 14% de la totalidad de estos residuos (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2017). En este mismo año, la cantidad global de RAEE alcanzó una cifra de 54 millones de toneladas (Mallampati *et al.*, 2017), donde las pantallas y monitores representaron aproximadamente el 15% de dichos residuos (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2017). Para finales del 2017 se estimó una cantidad global de RAEE de aproximadamente 72 millones de toneladas (Mallampati *et al.*, 2017).

Algunos científicos han afirmado que el mejor proceso para recuperar residuos de plásticos de ingeniería como el ABS, es el reciclaje mecánico (Miskolczi *et al.*, 2014). Respecto a su impacto ambiental, es claro que esto es un factor que depende de cada actividad y materia prima utilizada en un determinado proceso de reciclaje. Recientemente un estudio de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) ha demostrado que la recuperación de plásticos mediante reciclaje mecánico es mucho más amigable a nivel medio ambiental que su recuperación mediante pirolisis para la obtención de combustible (Wäger & Hischer, 2015). El mismo estudio demostró que la producción de plástico reciclado proveniente de RAEE tiene beneficios medioambientales significativos en comparación con la producción de plásticos vírgenes.

En otra investigación publicada en el 2005, los científicos Yagi *et al.*, realizaron un análisis de inventario de ciclo de vida (ICV) para analizar el reciclaje mecánico de ABS. Los resultados de este estudio promueven el reciclaje de este material, ya que al utilizar un 30% de residuos en el proceso productivo, las emisiones de CO<sub>2</sub> disminuyen en un 20% en relación con la producción de un kilogramo de ABS virgen; incluso, dicen que estas pueden disminuir aún más en la medida en que se use una mayor cantidad de residuos.

Durante los procesos de reciclaje mecánico, la degradación de polímeros como el ABS y el HIPS en las etapas de reprocesamiento, ocasiona la reducción de sus propiedades mecánicas, principalmente de la resistencia al impacto. Por esta razón, muchos de los esfuerzos en investigación respecto al reciclaje de materiales como el ABS, se enfocan en mejorar sus propiedades mecánicas, especialmente, de la tenacidad (Thuong *et al.*, 2017). Para alcanzar este objetivo, se han propuesto diferentes alternativas, como el uso de materiales vírgenes, de diferentes aditivos o de algunos tipos de residuos (cargas), que son incorporados al material a reprocesar para generar un compuesto polimérico más resistente.

Algunos residuos que han sido estudiados recientemente son las partículas no metálicas provenientes de Residuos de Placas de Circuitos Impresos (cuyo principal componente es la fibra de vidrio) (Sun *et al.*, 2015), residuos de conchas marinas (cuyo principal componente es el carbonato de calcio) (Moustafa *et al.*, 2015), entre otros.

La mezcla de dos materiales poliméricos también puede generar un compuesto plástico más resistente. Se ha comprobado que el ABS tiene la capacidad de soportar cantidades de HIPS mayores al 50%, manteniendo sus propiedades mecánicas, e incluso mejorando algunas de ellas (Vazquez & Barbosa, 2017). Por esto, en este estudio se decidió realizar una mezcla ABS/HIPS a partir de residuos plásticos provenientes de equipos de cómputo obsoletos (con un mayor porcentaje de residuos de ABS), con la cual se fabricaron compuestos poliméricos, utilizando como material de carga, polvo de cáscara de huevo de gallina.

Los huevos de gallina son ampliamente consumidos en el mundo, y sus cascarones se descartan, mayoritariamente, como residuos; cuya disposición final representa un desafío ambiental (Murakami & Rodrigues, 2007). Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), en el 2016, el consumo mundial promedio per cápita de huevos de gallina fue de 148 unidades/año. En este mismo año, en Colombia el consumo per cápita aproximado fue de 263 unidades/año (Federación Nacional de Avicultores de Colombia, 2017).

Las cáscaras de huevo de gallina están compuestas principalmente por carbonato de calcio –  $\text{CaCO}_3$  (Murakami & Rodrigues, 2007). El  $\text{CaCO}_3$  es un material que ha sido ampliamente usado como carga para mejorar las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos (Moustafa *et al.*, 2015).

Diferentes compuestos termoplásticos que utilizan como material de carga cáscara de huevo en polvo han sido evaluados. Por ejemplo, compuestos de polietileno de baja densidad (PEBD) (Shuhadah & Supri, 2009), resina acrílica (Yew *et al.*, 2013), poliamida (PA) (Asha & Chandrasekhar, 2014), carbonato de polipropileno (PPC) (Feng *et al.*, 2014), bio-polietileno (Bio-PE) (Boronat *et al.*, 2015), polipropileno (PP) (Hassen *et al.*, 2015; Ghabeer *et al.*, 2013), polivinilcloruro (PVC) (Sharweeni *et al.*, 2017), polietileno de alta densidad (PEAD) (Murugan *et al.*, 2016 - Unpublished), poli (butileno-co-adipato tereftalato)/ácido poliláctico (PBAT/PLA) (Tiimob *et al.*, 2017), polietileno tereftalato/ABS (PET/ABS) (Mousavia *et al.*, 2017) entre otros. A pesar de esto, no se ha encontrado producción científica para la evaluación del efecto de este bio-relleno sobre las propiedades de matrices poliméricas recicladas ABS/HIPS.

El objetivo de este estudio fue producir compuestos poliméricos con el fin evaluar el efecto de la adición de polvo de cáscara de huevo (PCH) con tamaño de micropartícula y nanopartícula, sobre la mezcla ABS/HIPS preparada, en términos de sus propiedades mecánicas y morfológicas. Posteriormente se estudió el efecto de dos ciclos de reciclaje mecánico adicionales, sobre el compuesto adicionado con PCH de mejor resistencia mecánica, en términos de sus propiedades mecánicas, morfológicas, térmicas y reológicas.

## Materiales y métodos

### Materiales

Las carcasas plásticas provenientes de equipos de cómputo obsoletos, tales como monitores, teclados y mouse, fueron amablemente suministradas por la empresa colombiana de

gestión integral de excedentes industriales y residuos peligrosos, LITO S.A. Cada parte plástica se identificó por los símbolos triangulares y otras marcas impresas en ellos. Solo se aceptaron partes plásticas de ABS, HIPS o sus mezclas ABS/HIPS. Los residuos industriales de cáscara de huevo, color rosa, de la subespecie doméstica *Gallus domesticus Linnaeus* (gallina) fueron suministrados amablemente por la empresa colombiana Avinal S.A. El carbonato de calcio (CCa) de origen natural, usado para comparar los resultados obtenidos, fue suministrado por la empresa Omya Andina S.A (Omyacarb FT® - GC), con un tamaño de partícula promedio de 188.4nm, donde  $D_{10}=120.3\text{nm}$ ,  $D_{50}=182.5\text{nm}$  y  $D_{90}=268.5\text{nm}$ . El ácido tánico (USP, BP, Ph. Eur) fue comprado a la empresa PanReac AppliChem ITW Reagents (puro, grado farmacéutico) y fue usado como agente cross-linking.

### Acondicionamiento de las cáscaras de huevo

Inicialmente, las cáscaras de huevo (CH) se lavaron cinco veces con abundante agua del grifo con el fin de retirar la materia orgánica residual (clara, yema y el tejido blanco adherido a las cáscaras). Luego, las CH se dejaron en remojo durante 48 horas en una solución al 2% de NaOH para terminar de remover las impurezas presentes en el material. Después de esto, las cáscaras se lavaron con abundante agua del grifo cuatro veces, y posteriormente se lavaron dos veces con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Luego de este proceso, el material se secó en un horno de aire forzado (Heraeus funtion line UT6) a  $100^\circ\text{C}$  durante 4 días. Las CH secas se trituraron en un molino de bolas cerámicas (manufacturado por Peldar S.A. y la Universidad EAFIT) hasta su pulverización. Posteriormente el material obtenido se tamizó y se obtuvo polvo de cascara de huevo (PCH) con un tamaño de micropartícula (CHmP), parte del cual volvió a triturarse y tamizarse para obtener un tamaño del material de nanopartícula (CHnP).

El tamaño de partícula del polvo CHmP se determinó mediante la técnica de difracción laser, siguiendo la norma ISO 13320. Para ello se utilizó un analizador de tamaño de partícula (CILAS 1064). Su tamaño promedio de partícula fue  $39.72\mu\text{m}$ , con  $D_{10}=2.07\mu\text{m}$ ,  $D_{50}=32.45\mu\text{m}$  y  $D_{90}=88.55\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula del polvo CHnP se determinó mediante la técnica Nanoparticle Tracking Analysis con dispersión en vía húmeda, siguiendo la norma ASTM E2834-12. Para ello se utilizó un analizador de nano partículas (NanoSight NS300). Su tamaño promedio de partícula fue  $197.3\text{nm}$ , con  $D_{10}=101.5\text{nm}$ ,  $D_{50}=194.6\text{nm}$  y  $D_{90}=303.6\text{nm}$ .

### Acondicionamiento de los residuos plásticos

Las carcasas de equipos de cómputo obsoletos fueron inicialmente identificadas por medio de las marcas impresas en estos. La Figura 1 presenta algunos ejemplos de los símbolos utilizados para la identificación de los componentes ABS, HIPS y mezclas ABS/HIPS en los RAEE.

En total se recolectaron 20.13 Kg de residuos plásticos ABS, HIPS y HIPS/ABS: 8957g, 9857.6g y 1315.3g de carcasas de monitores, teclados y mouse, respectivamente. Después de la

recolección, se procedió con una etapa de limpieza, en la cual, primero se lavaron los residuos plásticos con agua del grifo y jabón para retirar la suciedad superficial, como algunas tintas, polvo y otros materiales adheridos. En una segunda etapa de limpieza, se procedió con la eliminación manual de todos los materiales no plásticos (metales, restos de papel adherido, etiquetas informativas, entre otros) y otros plásticos diferentes a ABS o HIPS presentes en cada carcasa. En una tercera etapa de limpieza, se utilizó etanol al 70% (Tecniquímicas - Mk®) y algodón para limpiar la superficie de los materiales plásticos y retirar pegantes adheridos y otras impurezas. Finalmente, después de limpios, todos los residuos plásticos se trituraron con un molino de cuchillas (Pulian - JW-400), utilizando un tamiz para obtener partículas del material con diámetro de 5 mm.



**Figura 1.** Símbolos y marcas impresas en los materiales plásticos ABS, HIPS y ABS/HIPS.

## Métodos

### Preparación de los compuestos poliméricos

Con el fin de obtener un material homogéneo y de una única composición, inicialmente, la totalidad de residuos plásticos triturados se procesaron mediante extrusión, usando una extrusora de husillo simple, con un diámetro exterior de 32 mm y una relación L/D de 22/1. La velocidad de rotación del tornillo fue de 120 rpm y el perfil de temperatura manejado fue 120-200-220-240°C. Antes de procesar los residuos plásticos, estos fueron adicionados con un 4wt% de ácido tánico.

El material obtenido tras el proceso de extrusión (mezcla ABS/HIPS\*) fue triturado en un molino de cuchillas para obtener un diámetro promedio de 5 mm. Posteriormente, este se secó en un horno de aire forzado (Nabertherm-P330) durante 6 horas, a una temperatura de 100°C.

Para producir los compuestos poliméricos, diferentes contenidos de CHnP, CHmP y CCa fueron adicionados a lotes de 500g del material ABS/HIPS\* (triturado y seco). Primero, cada lote se procesó mediante extrusión, bajo las mismas condiciones descritas para la producción de la mezcla ABS/HIPS\*. En la Tabla 1 se presentan las formulaciones de los compuestos poliméricos en porcentaje en peso (wt%).

Todos los compuestos extruidos fueron posteriormente triturados para lograr un diámetro de 5mm y luego se secaron a 100°C durante 5 horas. Una vez secos, cada compuesto se procesó mediante moldeo por inyección con el fin de obtener especímenes para la determinación de las propiedades mecánicas. Para esto, se utilizó una máquina de moldeo por inyección (EURO INJ® - Hybrid D-75sv), trabajando bajo una presión de inyección de 35 Kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de inyección de 230°C. La temperatura del molde fue de 23°C.

### Ciclos de reprocesamiento

Primero, se seleccionó el compuesto polimérico (adicionado con PCH) de mejor resistencia mecánica. Las probetas obtenidas inicialmente para dicho compuesto hacen parte del ciclo 1 de reprocesamiento (C1). Este compuesto fue reprocesado 2 veces más mediante moldeo por inyección (C2 y C3). Después de cada ciclo, una gran cantidad de las probetas producidas, incluyendo las probetas usadas para la determinación de las diferentes propiedades, se trituraron con un diámetro de 5mm y se usaron como materia prima de alimentación del siguiente ciclo, para producir nuevos compuestos reprocesados.

**Tabla 1.** Composición en wt% de los compuestos poliméricos

| Identificación del compuesto | ABS/HIPS* | CCa | CH-mp | CH-np |
|------------------------------|-----------|-----|-------|-------|
| ABS/HIPS-PURO                | 100       | 0   | 0     | 0     |
| 2CC                          | 98        | 2   | 0     | 0     |
| 5CC                          | 95        | 5   | 0     | 0     |
| 20CC                         | 80        | 20  | 0     | 0     |
| 30CC                         | 70        | 30  | 0     | 0     |
| 2CHMP                        | 98        | 0   | 2     | 0     |
| 5CHMP                        | 95        | 0   | 5     | 0     |
| 20CHMP                       | 80        | 0   | 20    | 0     |
| 30CHMP                       | 70        | 0   | 30    | 0     |
| 2CHNP                        | 98        | 0   | 0     | 2     |
| 5CHNP                        | 95        | 0   | 0     | 5     |
| 20CHNP                       | 80        | 0   | 0     | 20    |
| 30CHNP                       | 70        | 0   | 0     | 30    |

### Caracterización de los materiales y los compuestos poliméricos

**Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).** La identificación de los grupos funcionales, así como la determinación de la concentración de ABS en la mezcla ABS/HIPS\*, se llevó a cabo mediante un análisis FTIR en modo transmitancia (entre 4000 cm<sup>-1</sup> y 400 cm<sup>-1</sup>), luego de diluir una muestra del material en cloroformo. Para esto se utilizó un espectrofotómetro FTIR (Spectrum Two™ PerkinElmer).

**Fluorescencia de rayos X (FRX).** Para conocer la composición química de los residuos provenientes de equipos de cómputo (material antes de extruir) se llevó a cabo un análisis químico elemental semicuantitativo FRX, utilizando un espectrofotómetro FRX (Axios FAST Panalytical). Se tomó aleatoriamente una muestra de los residuos triturados, se pulverizó y se depositó en un porta-muestras del equipo, cuyo fondo estaba cubierto con un papel tipo celofán, translucido, que permite el paso de la luz (rayos X).

**Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).** Con el fin de investigar la dispersión de la carga en el polímero se observó la morfología de los compuestos poliméricos y reprocesados, fracturados por impacto, utilizando un equipo SEM (Phenom™ G2pro). La superficie fue cubierta con oro-paladio en un recubridor Sputter Coater, al vacío, con plasma de Argón.

**Pruebas mecánicas.** Las pruebas de tracción y de resistencia al impacto Izod se realizaron siguiendo las normas ISO 527-1 e ISO 180, respectivamente. Para cada prueba se realizaron cinco réplicas. Las pruebas de tracción se llevaron a cabo en una máquina de prueba universal (Instron 5984), con una velocidad de aplicación de carga de 50mm/min; haciendo uso de probetas en forma de “hueso de perro”, con dimensiones de 175 X 20 X 4 mm. Las mediciones de resistencia al impacto se llevaron a cabo utilizando un péndulo de impacto (Ceast, Resil 25), haciendo uso de probetas sin entalle, con dimensiones de 80 X 10 X 4 mm.

**Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).** Con el fin de determinar la miscibilidad y las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de la mezcla ABS/HIPS\* y los compuestos reprocesados, se llevó a cabo un análisis DSC en un calorímetro diferencial de barrido con calentamiento modulado (MDSC Q200, TA Instruments); siguiendo la norma ASTM D3418-15. Los valores de  $T_g$  fueron tomados del segundo calentamiento (20°C/min).

**Análisis Termogravimétrico (TGA).** Con el fin de investigar la estabilidad térmica de la mezcla ABS/HIPS\* y de los compuestos reprocesados, se llevó a cabo un análisis TGA en un analizador Termogravimétrico (TGA Q500, TA Instruments); siguiendo la norma ASTM E1131-08. Se usó una atmosfera de nitrógeno al 99.99% de pureza entre 50-560°C y una atmosfera de oxígeno entre 560-800°C; utilizando un caudal de los fluidos de 50ml/min.

**Índice de fluidez (MFI).** Con el fin de determinar la velocidad de flujo de masa fundida (MFR) de la mezcla ABS/HIPS\* y de los compuestos reprocesados, se llevó a cabo un análisis MFI en un equipo de medición del índice de fluidez (Göttfert, MP – E); siguiendo la norma ASTM D1238-13, procedimiento A.

## Resultados y discusión

### Estructura química y composición de la mezcla ABS/HIPS\*

Como era de esperar, el espectro FTIR de la mezcla ABS/HIPS\* (Figura 2) arroja información de los grupos funcionales característicos del butadieno, el estireno y el acrilonitrilo. La fracción de estireno presenta picos característicos cercanos a 1494  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1600  $\text{cm}^{-1}$  a 1680  $\text{cm}^{-1}$ , que indican la absorción de energía debida a los estiramientos de enlaces dobles C=C de anillos aromáticos. La presencia de estireno también genera picos característicos entre 690  $\text{cm}^{-1}$  a 760  $\text{cm}^{-1}$ , que son causados por los enlaces C-H de los grupos fenilo. Por otro lado, la fracción de butadieno presenta picos cercanos a 1454  $\text{cm}^{-1}$ , 911  $\text{cm}^{-1}$  y 966  $\text{cm}^{-1}$  asociados a los grupos insaturados de su estructura. La fracción de acrilonitrilo presenta picos característicos del grupo nitrilo C≡N en el rango de 2237  $\text{cm}^{-1}$  a 2260  $\text{cm}^{-1}$  (Hirayama and Saron, 2015; Sun *et al.*, 2015). Adicionalmente, pueden encontrarse picos con valores cercanos a 2800  $\text{cm}^{-1}$  y a 2928  $\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de bandas de estiramiento de los enlaces C-H alifáticos; y cercanos a 3027  $\text{cm}^{-1}$  o a 3100  $\text{cm}^{-1}$ , que indican la presencia de bandas de estiramiento de los enlaces C-H aromáticos (Kuram *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2015). Cuando hay degradación del material polimérico, aparece un pico característico del grupo carbonilo C=O alrededor de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , y

su intensidad podrá darnos una idea del grado de degradación del material.

En la Figura 2 se reconocen picos característicos para el estireno, con valores de 1601.94  $\text{cm}^{-1}$ , 1493.55  $\text{cm}^{-1}$ , 749.05  $\text{cm}^{-1}$  y 698.63  $\text{cm}^{-1}$ ; para el butadieno, con valores de 1452.78  $\text{cm}^{-1}$ , 910.82  $\text{cm}^{-1}$  y 966.96  $\text{cm}^{-1}$ ; y una absorción registrada a 2238.6  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia del grupo nitrilo, que identifica la fase de acrilonitrilo, característica únicamente del polímero ABS. Se registra también una pequeña absorción (baja intensidad) a 1728.59  $\text{cm}^{-1}$ , que indica que el material tiene un cierto grado de degradación.

El contenido de ABS en una mezcla polimérica ABS/HIPS puede ser estimado por la intensidad relativa de las bandas de nitrilo registrada en los espectros FTIR. Para esto, como fue explicado por (Hirayama & Saron, 2015), es necesario establecer una relación entre la intensidad de la banda de nitrilo y la intensidad de una banda del espectro que sea invariable en función de la composición. La banda de absorción de estiramientos de los enlaces C-H alifáticos, puede ser considerada como invariable en función de la composición para las mezclas ABS/HIPS. En la Figura 2, se observa un valor de 2923.91  $\text{cm}^{-1}$ , que representa la banda de absorción de estiramientos de los enlaces C-H alifáticos.

(Hirayama & Saron, 2015), realizaron una correlación entre la intensidad relativa de las bandas de nitrilo respecto a las bandas de absorción de estiramientos de los enlaces C-H alifáticos y el porcentaje de ABS en mezclas ABS/HIPS de diferente composición. Mediante una regresión lineal de los datos registrados, los científicos obtuvieron una ecuación que permite la cuantificación de ABS en mezclas ABS/HIPS. A continuación, se presenta la Ecuación 1, que expresa la correlación establecida en el estudio citado:

$$\%ABS = \frac{(C\equiv N/CH_3) \cdot 100 - 1.3116}{0.3843} \quad (1)$$

Donde C≡N representa la intensidad de las bandas de nitrilo, CH<sub>3</sub> la intensidad de los estiramientos de enlaces C-H alifáticos y ABS% es el porcentaje de ABS presente en una mezcla ABS/HIPS determinada.

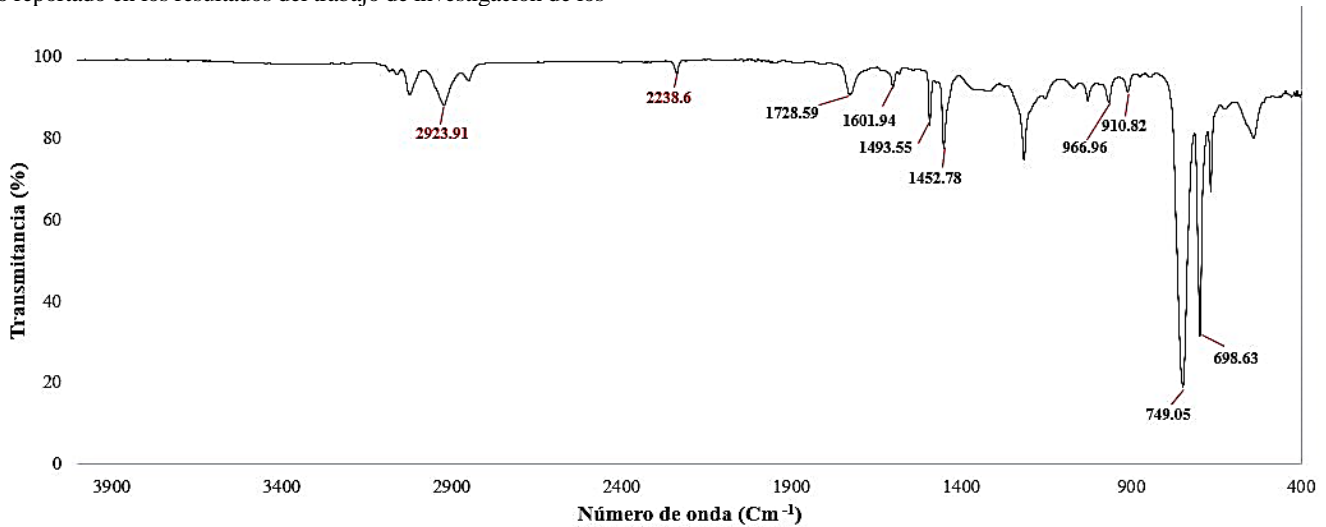
La expresión matemática determinada por (Hirayama & Saron, 2015) es confiable y puede ser utilizada para el control de calidad de polímeros reciclados, en mezclas ABS/HIPS.

Utilizando la Ecuación 1, y con base en la información de la Figura 2, se determinó la cantidad de ABS presente en la mezcla ABS/HIPS\*. La intensidad (altura del pico respecto a su línea base) de la banda de nitrilo es de 3.09 y la de C-H alifático es de 8.65. De acuerdo con esta información, el %ABS en la mezcla es de 89.5419%.

### Análisis de los elementos químicos de los residuos plásticos

El principal objetivo del estudio FRX fue detectar la presencia de compuestos halogenados en los residuos plásticos, como bromo (Br) o cloro (Cl), los cuales son un indicativo de la presencia de retardantes de llama halogenados (BFR). El CH (Pseudo LOI – Loss on Ignition) establecido para el análisis semicuantitativo FRX fue del 70%, de acuerdo con la proporción en peso de

teclados, monitores y mouse en la muestra, y teniendo en cuenta lo reportado en los resultados del trabajo de investigación de los



**Figura 2.** Espectro FTIR de la mezcla ABS/HIPS\*

científicos (Hirayama & Saron, 2015).

Los resultados del estudio (Tabla 2) indican que los residuos plásticos utilizados para la fabricación de la muestra ABS/HIPS\* tienen un alto contenido de Br, con un promedio del 13.64%. Los BRF son generalmente usados para cumplir normas y regulaciones de seguridad de los AEE, por lo cual, generalmente están presentes en los RAEE. En menores concentraciones, se registra la presencia de Cl (3.84%) y antimonio (Sb, 2.7%), el cual indica la presencia de sustancias supresoras de humo. Por otro lado, el calcio (Ca, 1.6%) detectado puede atribuirse a la posible presencia de  $\text{CaCO}_3$ . Otros compuestos inorgánicos también se detectaron en bajas concentraciones.

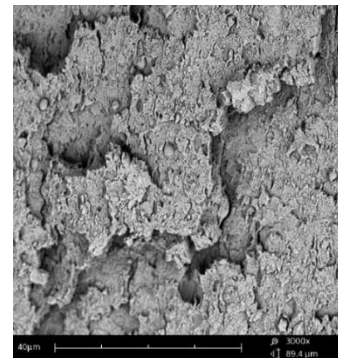
**Tabla 2.** Contenido de elementos químicos en los residuos de computo obsoletos

| Elemento | Porcentaje (%) |
|----------|----------------|
| CH       | 70             |
| O        | 4.061          |
| Mg       | --             |
| Si       | --             |
| P        | 0.472          |
| S        | --             |
| K        | --             |
| Ca       | 1.588          |
| Sr       | --             |
| Na       | 0.047          |
| Cl       | 3.837          |
| Ti       | 3.474          |
| Fe       | 0.152          |
| Zn       | 0.032          |
| Sb       | 2.7            |
| S        | --             |
| Br       | 13.635         |

Los elementos químicos relacionados con la fabricación de retardantes de llama y aditivos supresores de humo, como Br, Cl y Sb son aquellos sobre los cuales se debe prestar especial interés durante un proceso de reciclaje mecánico de RAEE. Debido a las temperaturas manejadas durante el reprocesamiento mecánico de los materiales plásticos, la posibilidad de que se generen sustancias como dioxinas y furanos es baja (o nula). Sin embargo, se pueden generar sustancias como HCl o HBr, que resultan corrosivas para la maquinaria, y dependiendo de su concentración pueden llegar a ser tóxicas para la salud humana.

### Morfología de los compuestos poliméricos

La dispersión homogénea del material de carga en la matriz polimérica juega un papel importante en el resultado de las propiedades de los compuestos, especialmente de las propiedades mecánicas. La morfología del compuesto ABS/HIPS-PURO, vista con aumentos de 3000X (Figura 3), revela una superficie porosa e irregular, con algunas grietas y hundimientos debidos al proceso de impacto del material.

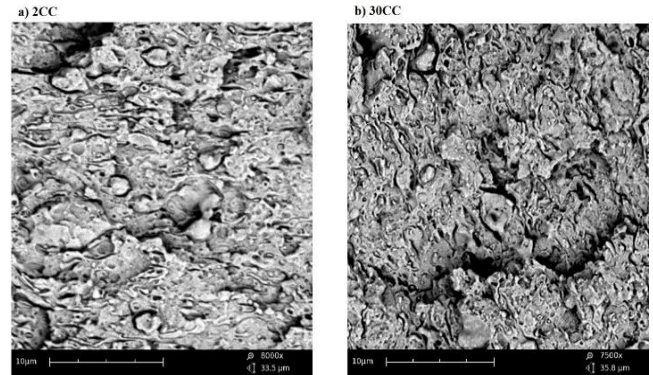


**Figura 3.** Imagen SEM del compuesto ABS/HIPS-PURO - Morfología superficial (ABS/HIPS\*) - 3000X

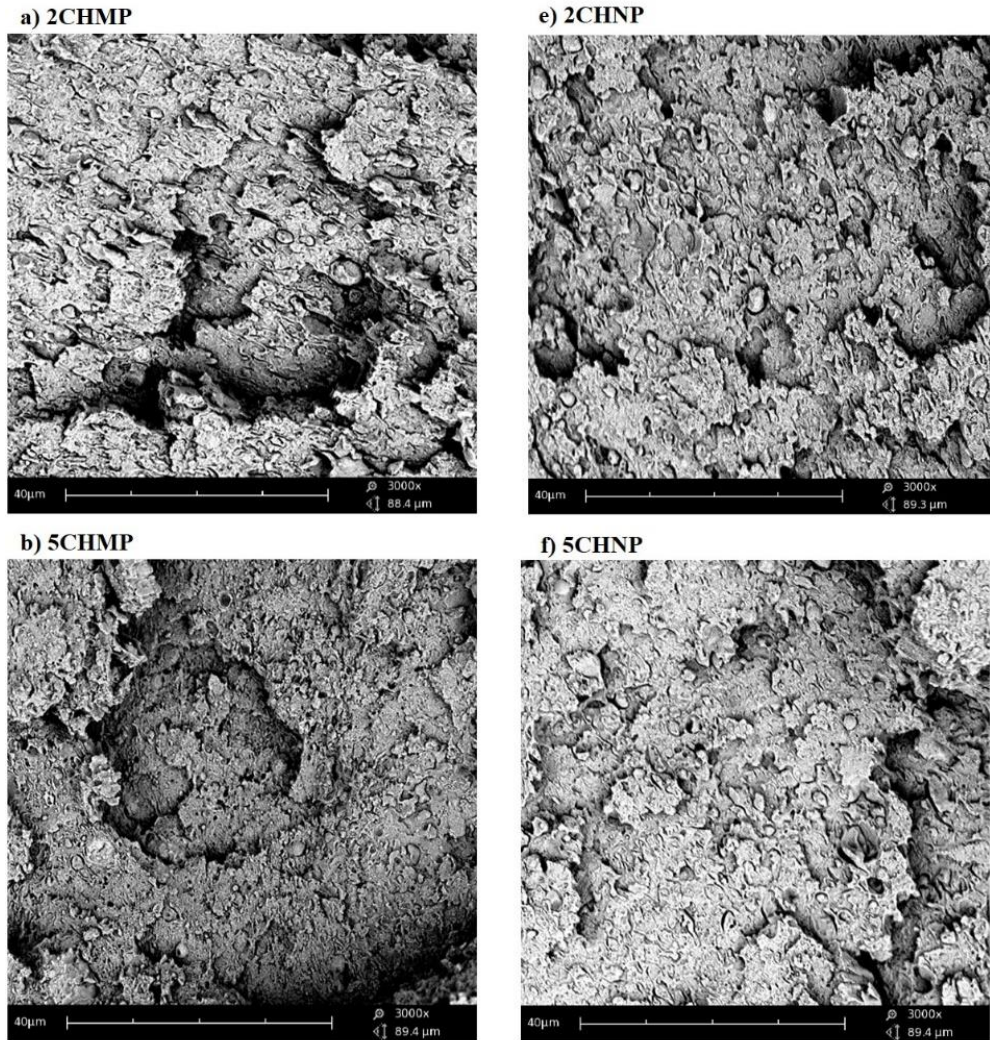
Se revelan también partículas esféricas dispersas en la matriz polimérica, que indican principalmente la presencia del agente compatibilizador ácido tánico, agregado durante el proceso de extrusión. Se observan una pequeña cantidad de “pequeños agujeros” o “vacíos” con una coloración negra. Estos vacíos son comúnmente formados durante procesos de reciclaje de ABS o de mezclas ABS/HIPS, y son causados por la evolución de los gases debido a la presencia de sustancias volátiles, durante su procesamiento. Una pequeña cantidad de estos vacíos no deberá afectar en gran medida las propiedades mecánicas del material reciclado, sin embargo, entre mayor sea la cantidad de estos agujeros y mayor sea su tamaño, las propiedades del material se verán más deterioradas (Arnold *et al.*, 2009).

La superficie de los compuestos 2CC (a) y 30CC (b) se observó con aumentos de 8000X (Figura 4), debido al tamaño de partícula del material de carga. Se pueden ver mayoritariamente aglomeraciones del CCa de diversos tamaños, que se encuentran dispersas en la matriz polimérica de los compuestos. Bajo una alta

concentración de la carga (b), las aglomeraciones tienden a reducir su tamaño.

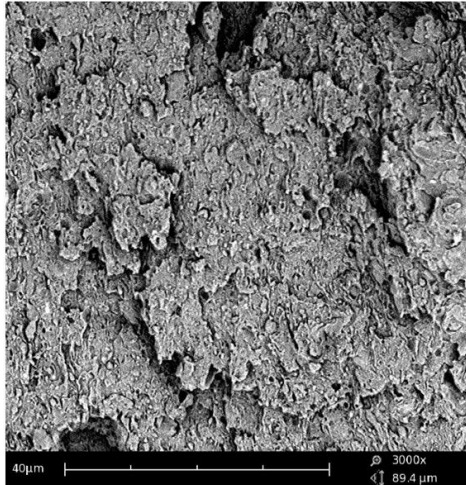


**Figura 4.** Imágenes SEM de los compuestos con CCa: (a) compuesto 2CC y (b) compuesto 30CC

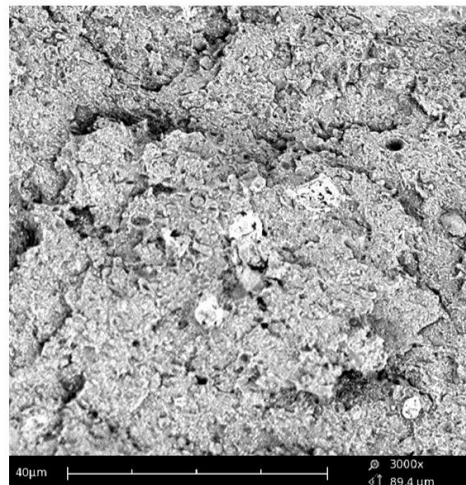


**Figura 5.** Imágenes SEM de los compuesto CHMP y CHNP

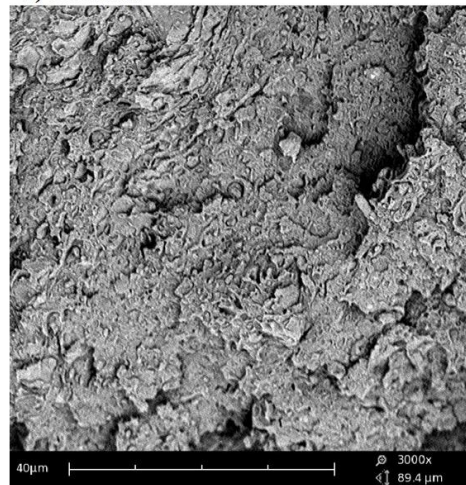
c) 20CHMP



g) 20CHNP



d) 30CHMP



h) 30CHNP

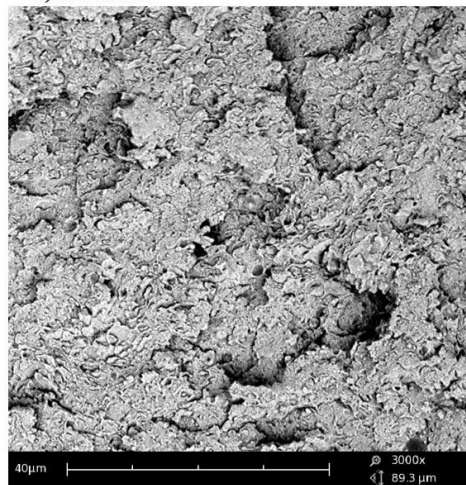


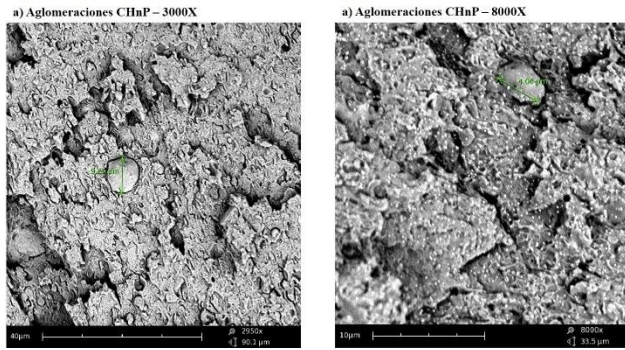
Figura 5. (Continuación)

Al igual que con el CCa, las partículas de PCH tienden a aglomerarse. La Figura 5 presenta una comparación de la morfología de los compuestos CHMP y CHNP, con un aumento de 3000X. Bajo este aumento, se observan aglomeraciones de los materiales de carga de diferentes tamaños, siendo predominantes las aglomeraciones de las nanopartículas (CHnP). También se observan algunas micropartículas, sin embargo, las nanopartículas no aglomeradas son demasiado pequeñas para observarse. Dichas aglomeraciones pueden apreciarse con mayor facilidad a bajas concentraciones de los materiales de carga, pues tienden a tener un mayor tamaño.

La alta tensión superficial de las nanopartículas provoca que estas se aglomeren más fácilmente, por lo cual forman grandes aglomeraciones. A pesar de esto, en la medida en que aumenta la concentración de la carga, la morfología de los compuestos CHNP se observa mucho menos porosa, es decir, más lisa que la de los compuestos CHMP; pues dichos poros han sido rellenados en una mayor proporción por las nanopartículas. Esto indica que,

a pesar de las aglomeraciones, una gran cantidad de nanopartículas han sido correctamente dispersadas por la matriz polimérica. De la misma manera, puede pensarse que a bajas concentraciones las micropartículas son más fácilmente dispersadas en la matriz. En general, los compuestos CHMP también presentan una buena dispersión del material de carga.

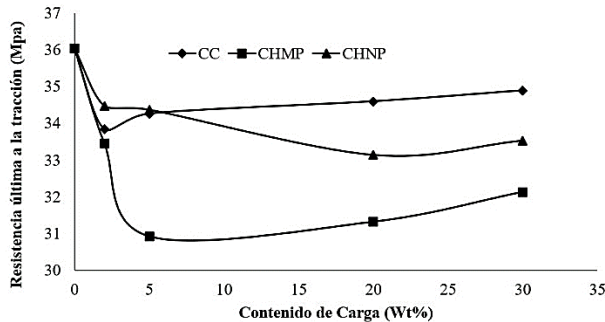
En la Figura 6, se presentan imágenes SEM en donde pueden apreciarse con mayor precisión las aglomeraciones de nanopartículas en los compuestos (a) 2CHNP y (b) 20CHNP. La aglomeración de mayor tamaño fue encontrada a bajas concentraciones, con un diámetro aproximado de 9.25 μm. Esta observación se hizo bajo un aumento de 3000X. Bajo más altas concentraciones de la carga, las aglomeraciones encontradas fueron más pequeñas, con diámetros de hasta 4.05 μm. En la imagen b de la Figura 6 se alcanzan a observar puntos diminutos de color blanco, que pueden ser atribuidas a pequeñas aglomeraciones o a las nanopartículas de mayor tamaño.



**Figura 6.** Aglomeraciones de las nanopartículas de PCH en los compuestos (a) 2CHNP y (b) 20CHNP

### Propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos

Aunque con variaciones, las curvas de resistencia última a la tracción (RT) Vs contenido de carga de los compuestos CHNP y CHMP tienen un comportamiento similar a la de los compuestos CC (Figura 7). En general, la RT de todos los compuestos disminuye en comparación con el ABS/HIPS-PURO (36.04 Mpa).



**Figura 7.** Resistencia última a la tracción de los compuestos poliméricos

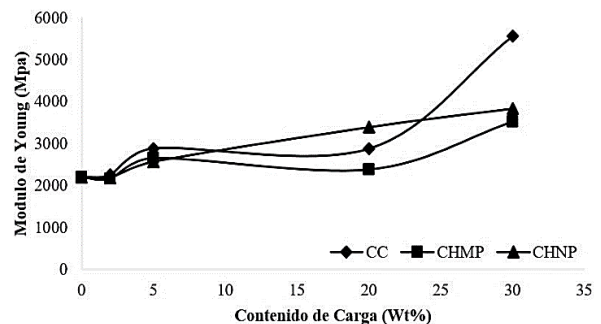
Los valores más bajos de RT son presentados por los compuestos CHMP y los más altos por los compuestos CC y CHNP. De acuerdo con ello, el tamaño de partícula del material de carga tiene un efecto que es inversamente proporcional a la RT de los compuestos poliméricos. Cuanto más pequeñas son las partículas de un material, mayor es su área superficial, lo que conlleva a que exista una mayor área interfacial entre la carga y la matriz polimérica; es decir, a que exista una fuerza de unión global más alta entre la partícula y la matriz ABS/HIPS\*. Es por esto por lo que los materiales compuestos CHNP y CC soportan una carga mayor bajo fuerzas externas, que los compuestos CHMP. Aunque el tamaño promedio de las nanopartículas de CCa y CHnP no es muy diferente, al usar CCa se presenta una reducción menor de la resistencia última a la tracción a altas concentraciones. En este caso, el CCa parece ser un material que tiene mejores propiedades de adhesión interfacial con el polímero (puede ser menos hidrofílico), además de presentar aglomeraciones de menor tamaño en la matriz plástica (Figura 4).

El compuesto polimérico para el cual se obtuvo la RT más baja es el 5CHMP, con un valor de 30.9 Mpa, representando una reducción total del 16.57% respecto a la RT del ABS/HIPS-PURO. En el caso del uso de CHNP la resistencia última a la tracción más baja es obtenida a una concentración del 20%, con un valor de 33.14 Mpa; para el cual se tiene una reducción total del 8.74% respecto a la resistencia última a la tracción del compuesto ABS/HIPS-PURO.

En el 2005, Jiang *et al.*, encontraron que al usar carbonato de calcio micropartícula (CC-MP) y nanopartícula (CC-NP), la resistencia última a la tracción del plástico ABS disminuye en la medida en que aumenta la concentración de ambos tipos de carga. De la misma manera, se reporta que la resistencia última a la tracción tiene una tasa de decrecimiento menor cuando los compuestos poliméricos contienen CC-NP. Este es un comportamiento similar al de los compuestos CHNP, que presentan una tasa de decrecimiento menor de la RT en comparación con los compuestos CHMP.

También se han reportado resultados con comportamientos opuestos. En 2015, Moustafa *et al.*, estudiaron el efecto de la adición de residuos de concha marina - SS (un material rico en  $\text{CaCO}_3$ ), con un tamaño de partícula entre 2.5-3.2  $\mu\text{m}$ , sobre las propiedades del plástico ABS. Ellos encontraron que los compuestos ABS-SS tienen una mayor resistencia última a la tracción que el ABS puro, en la medida en que el contenido de SS aumenta, hasta un 30% Wt, lo cual parece indicar, que, a pesar de su tamaño de partícula, este material presenta una mejor adhesión interfacial con la matriz polimérica que el PCH en polvo y el CCa.

En cuanto al módulo de Young - MY (Figura 8), a bajas concentraciones de carga (2%Wt), los compuestos CHNP y CHMP presentan una disminución de esta propiedad del 1.61% y 1.05%, respectivamente. En adelante, el MY incrementa en la medida en que la concentración de la carga es mayor; esto en comparación con el compuesto ABS/HIPS-PURO (2205.7 Mpa). En el caso de los compuestos CC, el MY aumenta en la medida en que aumenta la concentración de la carga, incluso a bajas concentraciones. En concentraciones superiores a un 2%wt las cargas CHmP y CHnP ejercen un efecto similar a la del CCa sobre la matriz polimérica.



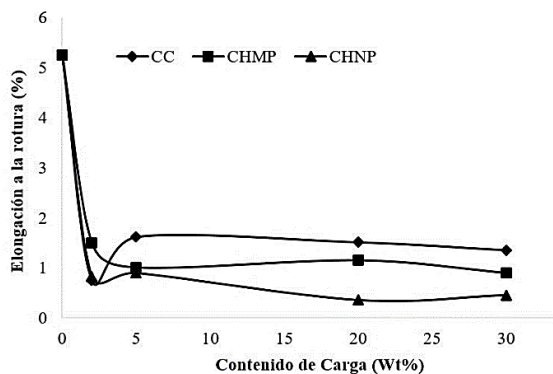
**Figura 8.** Módulo de Young de los compuestos poliméricos

El material CHnP ejerce un efecto de incrementación del Módulo de Young mayor que el material CHmP, logrando una mejora de esta propiedad en un 42.50% bajo una concentración del 30% de

carga. Este es un comportamiento esperado, debido al tamaño de partícula del material CHnP, que, como se explicó anteriormente, mejorar la fuerza de unión global entre la partícula y la matriz polimérica ABS/HIPS\*. Por supuesto, la carga que ocasiona el mayor aumento del módulo de Young es el CCa, incrementando la propiedad drásticamente, hasta un 60.31% bajo una concentración del 30%Wt, debido a la fuerte acción interfacial polímero/carga.

En la literatura se ha reportado un comportamiento opuesto al esperado, donde nanopartículas de carbonato de calcio ocasionan un menor aumento del MY de la matriz polimérica que el carbonato de calcio micropartícula. Los científicos explican que esto es debido a la forma cubica y no esférica de las nanopartículas con las que se trabajó; donde a pesar de su alta área superficial, su forma ocasiono que no se diera una fuerte interacción polímero/carga en la interfaz. Además, las imágenes SEM revelaron que las nanopartículas cubicas tuvieron una dispersión más baja en la matriz polimérica que las micropartículas (Jiang *et al.*, 2005). De manera opuesta, en 2013, Ghabeer *et al.*, evaluaron el comportamiento de compuestos de polipropileno utilizando como bio-carga PCH con un tamaño de partícula entre 14-157µm. Ellos encontraron que en la medida en que aumenta la concentración de carga, entre un 10-40%wt, el módulo de Young aumenta. Esto debido a que al adicionar una carga rígida (como el PCH) a una matriz termoplástica, la rigidez del polímero aumenta.

La incorporación de todos los tipos de carga incurre en una gran reducción de la elongación a la rotura –ER (Figura 9) de la matriz polimérica ABS/HIPS\* (5.25%). Bajo concentraciones superiores a un 2%, la carga que causa una mayor reducción de esta propiedad es el CHnP, siendo el compuesto 20CHnP el menos flexible, con una ER del 0.35%.

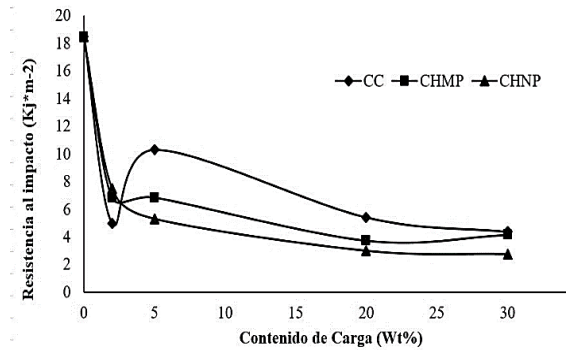


**Figura 9.** Elongación a la rotura de los compuestos poliméricos

La reducción de la ER se debe a la disminución de la flexibilidad de los compuestos poliméricos, es decir, a su aumento de rigidez; lo que ocasiona la obtención de materiales más frágiles y poco tenaces. Este comportamiento indica la incapacidad del PCH y del CCa para soportar la transferencia de esfuerzo desde la matriz polimérica ABS/HIPS\* hacia las cargas. La baja interacción polímero-carga también puede ocurrir en la reducción de la ER de los materiales. Es por esto por lo que, a pesar de tu tamaño de

partícula similar, el CCa disminuye en una menor proporción la ER de los compuestos, en comparación con el CHnP.

Finalmente, en la Figura 10, se presenta la resistencia al impacto -RI de los compuestos poliméricos, la cual está por debajo, en todos los casos, del valor de RI del compuesto ABS/HIPS-PURO (18.5 Kj/m<sup>2</sup>).



**Figura 10.** Resistencia al impacto de los compuestos poliméricos

La RI de los compuestos CHNP disminuye proporcionalmente en la medida en que incrementa la concentración de la carga. Para los compuestos CHMP ocurre lo mismo hasta llegar a una concentración del 20%. Se observa que el compuesto 30CHMP presenta un leve aumento de la RI en comparación con el compuesto 20CHMP, sin ser superior a un 11%. La reducción progresiva de esta propiedad puede deberse a la mayor presencia de aglomeraciones en los compuestos poliméricos. Al incrementar el número de partículas con el aumento de concentración de la carga, la probabilidad de formación de estos agregados también aumenta (aunque sean de menor tamaño, Figuras 5 y 6). Las aglomeraciones crean regiones de concentración de estrés que ocasionan que los materiales compuestos soporten una fuerza externa menor.

Toro *et al.*, en el 2007, investigaron el efecto de la adición de PCH en tamaño de micrómetros sobre las propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno. Al igual que en los resultados de esta investigación, ellos encontraron que en la medida en que incrementa la concentración de la carga, la resistencia al impacto de los compuestos poliméricos es menor. Ellos argumentan que esto es atribuido al aumento de la rigidez de los materiales compuestos.

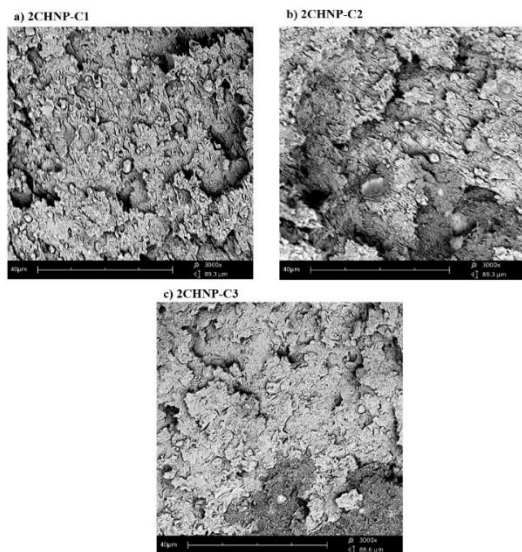
En el caso de los compuestos CC se presenta una caída drástica de la RI bajo una concentración de la carga del 2%, pero bajo un 5% de carga la resistencia aumenta hasta un valor de 10.31 Kj/m<sup>2</sup>, siendo el compuesto de mayor resistencia al impacto después del ABS/HIPS-PURO. En adelante, la RI de los compuestos con CCa disminuye proporcionalmente. El comportamiento de los compuestos con un bajo contenido de CCa es opuesto al reportado por (Jiang *et al.*, 2005), donde al reforzar plástico ABS virgen con cantidades menores o iguales a un 8% de CC-NP, la resistencia al impacto es superior o igual a la del plástico puro. Esto puede deberse a la calidad de la matriz polimérica virgen en comparación con una reciclada, además de que se haya logrado una mayor dispersión de las partículas de carga.

Bajo cargas superiores a un 2%, los compuestos de mayor resistencia al impacto son aquellos reforzados con CCa, seguido de los compuestos CHMP y finalmente los compuestos CHNP. Si existiera una baja aglomeración de las partículas del material CHnP, debería ocurrir que los compuestos rellenos con esta carga también tuvieran una mayor resistencia al impacto que los compuestos rellenos con CHmP, pues debido a su tamaño, el material CHnP debe tener una mayor cantidad de partículas, por lo que, si estas estuvieran más dispersas en la matriz polimérica, las distancias entre partículas deberían ser mucho menores, lo que incurriría en una mejora de la resistencia al impacto de los compuestos (Jiang *et al.*, 2005). Una mayor cantidad de aglomeraciones ocasiona que estas distancias sean mayores, generando un decrecimiento de esta propiedad e incrementando la fragilidad de estos. Con este resultado puede pensarse que las partículas de PCH tienden a aglomerarse más que las de CCa.

Teniendo en cuenta los resultados de las pruebas mecánicas de los compuestos adicionados con PCH, el compuesto de mejor resistencia es el 2CHNP, para el cual se obtuvo la mayor resistencia al impacto (7.5 KJ/m<sup>2</sup>) y la menor reducción de la resistencia última a la tracción (34.48 Mpa) en comparación con el ABS/HIPS-PURO. Este compuesto ha sido analizado tras dos reprocesos adicionales.

### Morfología de los compuestos reprocesados

La Figura 11 presenta las imágenes SEM de la superficie fracturada de los compuestos 2CHNP-C1, 2CHNP-C2 y 2CHNP-C3, desde una primera etapa de reciclaje (a) hasta un tercer reproceso del material (c).



**Figura 11.** Imágenes SEM de los compuestos 2CHNP reprocesados, a) ciclo 1 (C1), b) ciclo 2 (C2) y c) ciclo 3(C3)

En general, la morfología no cambia significativamente con los procesos de reciclaje. Este es un comportamiento registrado en la literatura también para otros tipos de mezcla. En 2016, Kuram *et al.*, analizaron el comportamiento de una mezcla estándar virgen ABS/PC (LG-Lupoy HR5007A, Korea) tras cinco ciclos de

reciclaje mecánico. Ellos notaron que, la morfología de la superficie de los compuestos fabricados no cambia significativamente con los procesos de reciclaje.

A pesar de que no hay grandes cambios, la principal observación que puede hacerse, es que en cada ciclo de reprocesamiento existe una disminución de las pequeñas aglomeraciones en la matriz polimérica. Parece ser que los nuevos reprocesos (C2 y C3) han causado que el material de carga se disperse mejor, provocando una mejor homogenización del material. La formación de aglomeraciones de mayor tamaño se sigue presentando luego de tres ciclos de reprocesamiento. La superficie de los compuestos en todos los ciclos se observa agrietada y con la presencia de agujeros. Los bordes de fractura o grietas son característicos de materiales frágiles (Vazquez & Barbosa, 2017).

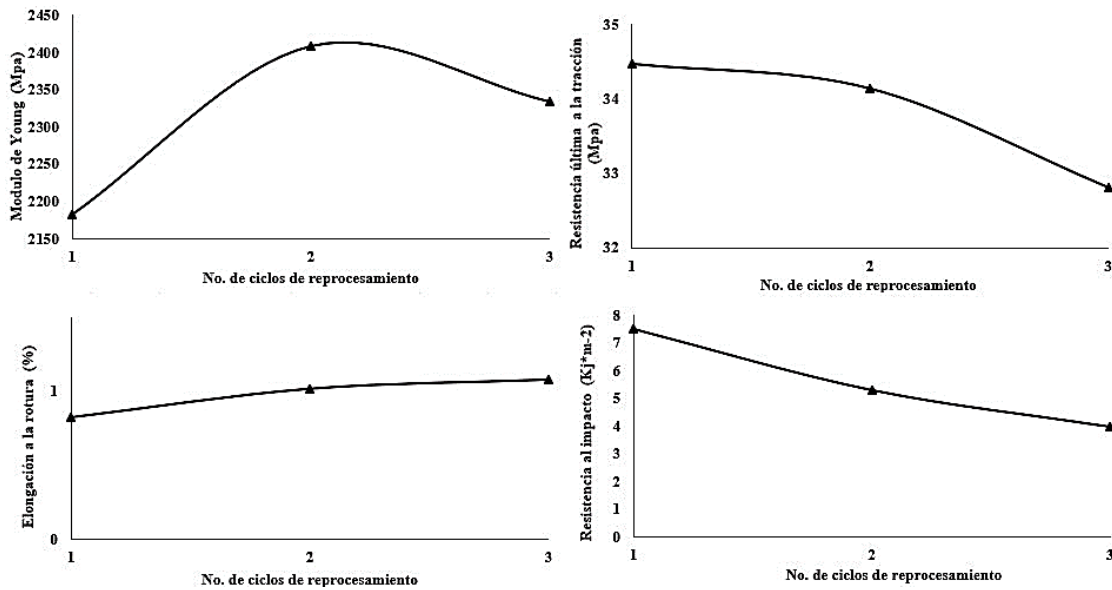
### Propiedades mecánicas de los compuestos reprocesados

En la Figura 12 se presenta una comparación de las propiedades mecánicas del compuesto 2CHNP luego de cada ciclo de reprocesamiento. El MY (a) de los compuestos 2CHNP-C2 y 2CHNP-C3 es mayor en comparación con el compuesto 2CHNP-C1. Esto puede deberse a la mayor dispersión de las partículas de CHnP, lo que ocasiono materiales más rígidos. El mayor aumento del MY se da en el C2. La posterior disminución (C3) puede ser debida al debilitamiento de la matriz polimérica. En la literatura se ha registrado una disminución del MY para compuestos fabricados con ABS posconsumo en la medida en que incrementan los ciclos de reprocesamiento (Scaffaro *et al.*, 2012), sin embargo, se debe tener en cuenta que en dicho experimento no se usaron materiales de carga para reforzar el material plástico.

A pesar de que el MY aumenta al incrementar los ciclos de reprocesamiento, la RT (b) disminuye, principalmente durante el C3, obteniéndose una reducción total del 5.09% en comparación con el compuesto 2CHNP-C1. Este comportamiento está relacionado principalmente con la disminución del peso molecular de la mezcla ABS/HIPS\*, debido a la degradación de las cadenas moleculares de la mezcla polimérica. Al no usar un material de carga para reforzar la matriz plástica, el ABS posconsumo puede alcanzar reducciones de la resistencia a la tracción de aproximadamente un 10.82% luego de un tercer ciclo de reprocesamiento (Scaffaro *et al.*, 2012).

La ER (c) aumenta levemente en cada ciclo de reprocesamiento, pasando a 1.02% y 1.08% en El C1 y C3, respectivamente. Este leve aumento puede ser debido probablemente a la mejora en la homogeneidad del material, inducida por el proceso de reciclaje, pero también al debilitamiento de la matriz plástica. Este comportamiento ha sido observado por (Kuram *et al.*, 2016) para mezclas PC/ABS hasta un segundo ciclo de reciclaje. Un tercer ciclo de reciclaje ocasiono la reducción de esta propiedad, fenómeno que los científicos atribuyen a la degradación termo mecánica del material.

Finalmente, la RI (d), disminuye drásticamente durante cada ciclo de reprocesamiento, obteniéndose una reducción del 87.5% en el ciclo final respecto al compuesto 2CHNP-C1.



**Figura 12.** Propiedades mecánicas de los compuestos 2CHNP reprocesados: a) Módulo de Young, b) Resistencia última a la tracción, c) Elongación a la rotura y d) Resistencia al impacto

Bai *et al.*, en el 2013, estudiaron el efecto del reciclaje en las propiedades mecánicas de compuestos de ABS reforzados con  $\text{CaCO}_3$ . Ellos encontraron que al manejar concentraciones del material de carga inferiores a un 10%, la resistencia al impacto de los compuestos poliméricos disminuye significativamente con el número de ciclos de reciclaje, lo cual es atribuido a la degradación térmica, principalmente de la fase elastomérica (butadieno) del ABS.

### Miscibilidad y $T_g$ de la mezcla ABS/HIPS\* y de los compuestos poliméricos

La forma de las curvas DSC (saltos a partir de una línea base) obtenidas para la mezcla ABS/HIPS\* y los compuestos reprocesados (Figura 13), revelan la presencia de materiales termoplásticos amorfos; para los cuales es posible la identificación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). La mezcla ABS/HIPS\* (Figura 13, a) presenta dos  $T_g$ , 97.11 °C y 122.61 °C, que son valores característicos para el HIPS y el ABS, respectivamente. La presencia de dos  $T_g$  en una mezcla polimérica es una señal típica de un sistema inmiscible o parcialmente miscible (Balart *et al.*, 2005).

En el 2013, Peydro *et al.*, determinaron valores de  $T_g$  para el ABS y HIPS vírgenes de 106 °C y 91.96 °C, respectivamente. Al realizar una mezcla 50ABS/50HIPS, la curva calorimétrica DSC, mostró dos  $T_g$ , con valores de 95.88 °C (HIPS) y 106.29 °C (ABS); obteniéndose un aumento en la  $T_g$  de los materiales y una diferencia de temperaturas de transición vítrea ( $\Delta T_g$ ) de la mezcla de 10.41 °C. Cuando el ABS es de alta resistencia térmica, este puede presentar una  $T_g$  de hasta 120 °C (Gruenwald, 1993), o incluso superior (hasta aproximadamente 125 °C).

En este estudio se encontró que, la  $\Delta T_g$  de la mezcla ABS/HIPS\* es de 25.5 °C, lo que sugiere un sistema parcialmente miscible.

Cuanto mayor es  $\Delta T_g$ , menor es la compatibilidad de los materiales mezclados, es decir, menor es su miscibilidad. Entre más incompatible es una mezcla polimérica, el material obtenido tendrá una menor calidad, especialmente respecto a sus propiedades mecánicas. El valor de  $\Delta T_g$  puede ser disminuido usando agentes compatibilizadores (Barthes *et al.*, 2012).

El compuesto 2CHNP-C1 (Figura 13, b) presenta una única  $T_g$ , con un valor de 96.72 °C. De la misma manera, los compuestos 2CHNP-C2 y 2CHNP-C3 (Figura 13, b y c) presentan un único valor de  $T_g$ , 97.39 °C y 99.50 °C, respectivamente. Lo anterior indica que el sistema ABS/HIPS se ha vuelto totalmente homogéneo/miscible ( $\Delta T_g=0$ ). El aumento del valor de  $T_g$  con cada reproceso del material (C1, C2 y C3) puede deberse a la degradación polimérica, principalmente de la fase elastomérica (butadieno). El aumento de  $T_g$  también influye en el aumento de rigidez de los materiales poliméricos, lo que concuerda con los resultados presentados en la Figura 12, previamente explicados.

En el 2016, Ananthapadmanabha & Deshpande, estudiaron las propiedades térmicas de compuestos ABS con diferentes contenidos de  $\text{CaCO}_3$ . Ellos encontraron que la adición de este material de carga no causa un efecto sobre la  $T_g$  del ABS, incluso, bajo altas concentraciones de la carga.

La homogenización del sistema ABS/HIPS\* no es atribuida a la adición de polvo de cascara de huevo, sino principalmente, a los ciclos de reprocesamiento; los cuales han provocado una alta interacción entre los polímeros, causando su alta solubilidad.

### Degradación y comportamiento térmico de la mezcla ABS/HIPS\* y de los compuestos reprocesados

En la Figura 14 se presentan los termogramas obtenidos para la mezcla ABS/HIPS\* (a) y los compuestos reprocesados (b, c y d).

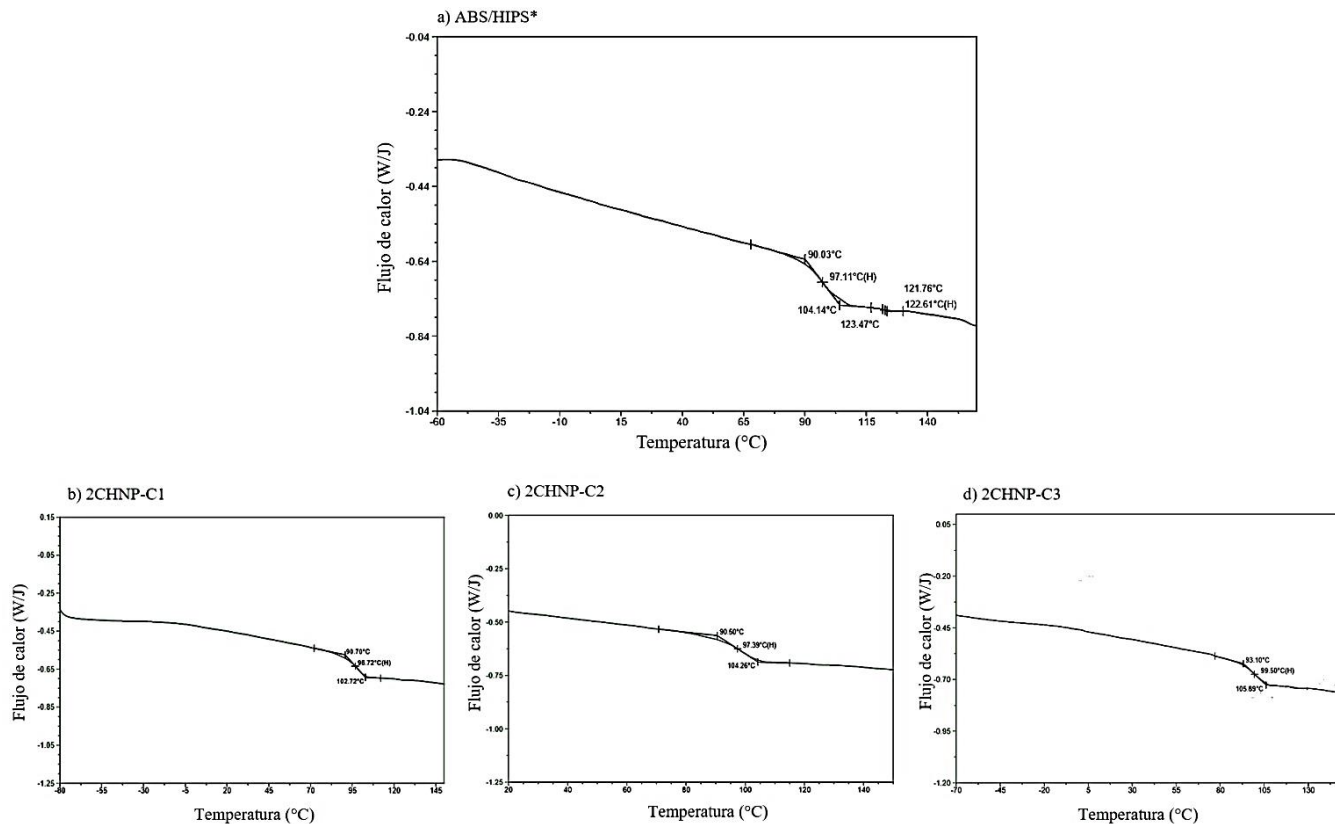


Figura 13. Curvas DSC de a) mezcla ABS/HIPS\* y de los compuestos reprocesados b)2CHNP-C1, c) 2CHNP-C2 y d) 2CHNP-C3

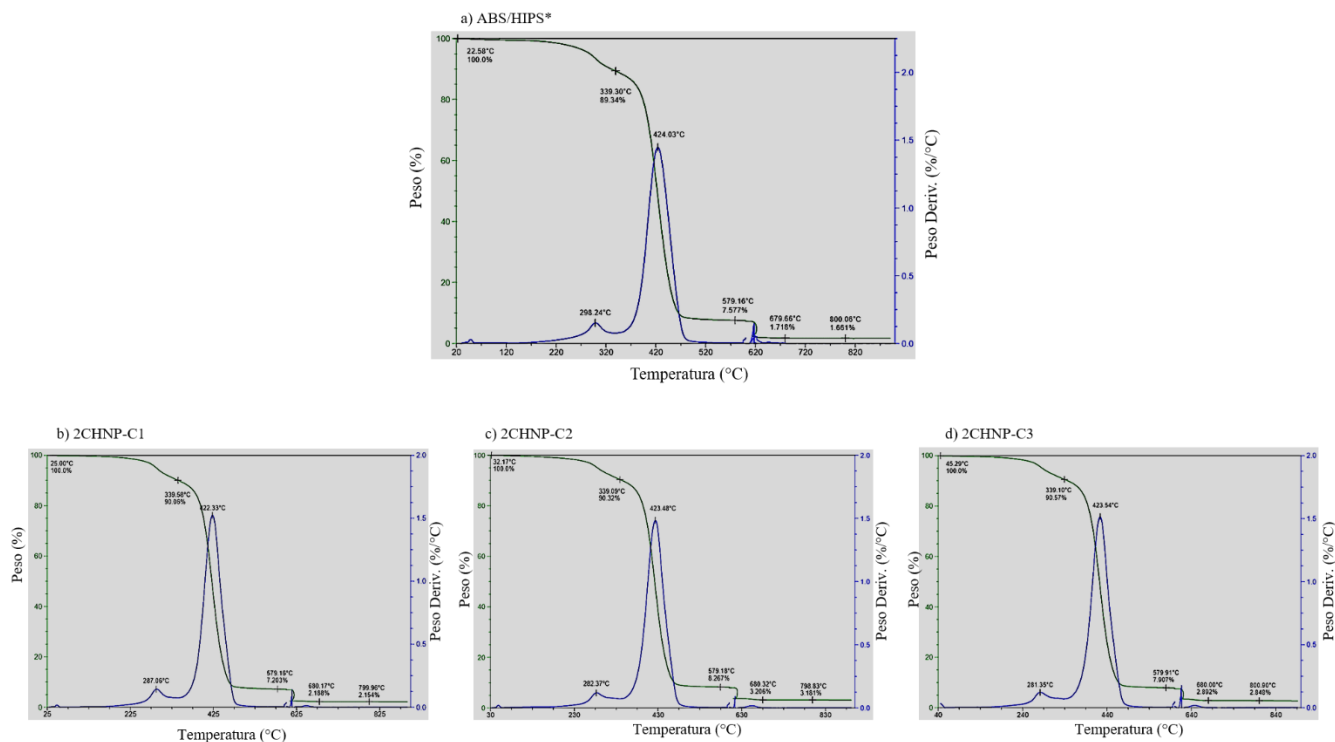


Figura 14. Curvas TGA de la mezcla ABS/HIPS\* (a) y de los compuestos poliméricos 2CHNP-C1 (b), 2CHNP-C2 (c) Y 2CHNP-C3 (d)

En cada imagen, pueden observarse las curvas TG (negro) y DTG (azul – velocidad de pérdida de peso). En todos los casos, la curva TG revela un comportamiento de degradación de los materiales poliméricos en tres etapas principales. En la Tabla 3. se presentan los rangos de descomposición térmica de la mezcla ABS/HIPS\* y los compuestos reprocesados.

**Tabla 3.** Rangos de descomposición térmica de la mezcla ABS/HIPS\* y los compuestos poliméricos reprocesados

| Rango de temperatura de descomposición (°C) | Porcentaje de pérdida en peso (%) |
|---|-----------------------------------|
| <b>ABS/HIPS*</b>                            |                                   |
| 22.58-339.30                                | 10.66                             |
| 339.30-579.16                               | <b>81.76</b>                      |
| 579.16-679.66                               | 5.86                              |
| 679.66-800.06                               | 0.06                              |
| >800.06                                     | 1.66                              |
| <b>2CHNP-C1</b>                             |                                   |
| 25.00-339.58                                | 9.94                              |
| 339.58-579.16                               | <b>82.86</b>                      |
| 579.16-680.17                               | 5.015                             |
| 680.17-799.96                               | 0.034                             |
| >799.96                                     | 2.154                             |
| <b>2CHNP-C2</b>                             |                                   |
| 32.17-339.09                                | 9.68                              |
| 339.09-579.18                               | <b>82.05</b>                      |
| 579.18-680.32                               | 5.06                              |
| 680.32-798.83                               | 0.025                             |
| >798.83                                     | 3.181                             |
| <b>2CHNP-C3</b>                             |                                   |
| 45.29-339.10                                | 9.43                              |
| 339.10-579.91                               | <b>82.66</b>                      |
| 579.91-680.00                               | 5.015                             |
| 680.00-800.90                               | 0.044                             |
| >800.9                                      | 2.848                             |

En el caso de la mezcla ABS/HIPS\*, la primera etapa de degradación se da entre 22.58-339.3 °C. En este rango, la curva DTG revela que la temperatura pico de degradación es 298.24 °C. A esta temperatura, ya ha habido pérdida de sustancias como agua y gases volátiles, componentes orgánicos de bajo peso molecular (algunos aditivos), entre otros, y se han dado los primeros productos de descomposición, que pueden ser atribuidos principalmente a la degradación del butadieno. En la segunda etapa de degradación (339.3-579.16 °C), se observa una rápida y progresiva pérdida de peso del material, que es atribuida principalmente a la pérdida de masa del polímero (81.76%). Finalmente, la tercera etapa de degradación se da entre 579.16-679.66 °C. Se presenta un peso residual de 0.06% después de los 679.66 °C y del 1.66% cuando se sobrepasa una temperatura de 800 °C; los cuales pueden ser atribuidos a materiales no pirolisables, materiales inorgánicos - como materiales de carga. La información anterior indica que la mezcla ABS/HIPS\* presenta una buena estabilidad térmica y resistencia a altas temperaturas.

La adición de un 2% de CHnP (2CHNP-C1) no causa una mejoría en la estabilidad térmica de la mezcla ABS/HIPS\*; sin embargo, parece ser que la adición de este bio-relleno evita la pérdida de la estabilidad térmica de la matriz polimérica tras los procesos de reciclaje, pues como se observa en la Tabla 3, los rangos de temperatura de descomposición se mantienen casi idénticos luego de tres ciclos de reprocesamiento. Después de 800°C, el residuo

carbonizable es mayor para los compuestos reprocesados en comparación con la mezcla ABS/HIPS\*, lo que indica la presencia del contenido adicionado de la carga.

Algunos estudios reportan el efecto de la adición de CaCO<sub>3</sub> u otros materiales ricos en CaCO<sub>3</sub> sobre la estabilidad térmica de matrices poliméricas. Moustafa *et al.*, en 2015, encontraron que la adición de un 5% CaCO<sub>3</sub> mejora levemente la estabilidad térmica de una matriz ABS, logrando que el inicio de su descomposición sea más tardío (a una mayor temperatura). El mismo estudio revela que, el uso de conchas marinas como material de carga, mejora en mayor proporción la estabilidad térmica de los compuestos, convirtiéndolos en materiales más resistentes a altas temperaturas, especialmente en la medida en que aumenta la concentración de la carga.

### Reología de la mezcla ABS/HIPS\* y los compuestos reprocesados

Los resultados del estudio reológico MFI revelan un MFR de 6.55 g/10min para la mezcla ABS/HIPS\* (Tabla 4). En la literatura se han reportado valores del MFI (MFR\*) para el ABS y el HIPS reciclados de 6.04 ± 0.3 g/10min y 6.0 ± 0.4 g/10min, respectivamente (Hirayama & Saron, 2018).

El MFR de la mezcla ABS/HIPS\* es mayor en comparación con el MFR de todos los compuestos reprocesados (Tabla 4). Se presenta una reducción progresiva de esta propiedad en la medida en que incrementa el número de ciclos de reprocesamiento. Se ha obtenido una reducción total del 101.54% en el tercer ciclo. La reducción del MFR es un indicativo del aumento del peso molecular de los materiales, así como de su aumento de viscosidad.

**Tabla 4.** Reología de la mezcla ABS/HIPS\* y los compuestos reprocesados (MFR)

| Identificación de la muestra | MFR (g/10min) |
|------------------------------|---------------|
| ABS/HIPS*                    | 6.55          |
| 2CHNP-C1                     | 6.24          |
| 2CHNP-C2                     | 4.25          |
| 2CHNP-C3                     | 3.25          |

Durante los procesos de reciclaje mecánico, puede ocurrir que el MFI aumente o disminuya. El primer caso, es debido a la aparición de un mecanismo de degradación que ocasiona la rotura de las cadenas moleculares, incurriendo en la reducción del peso molecular del material. En el segundo caso, se presenta un mecanismo de entrecruzamiento de las cadenas moleculares (cross-linking), que ocasiona el aumento de longitud de las cadenas moleculares del material (Kuram *et al.*, 2016). La disminución del MFR durante los continuos reprocesamientos (C1, C2 y C3) puede ser debida principalmente a la acción del ácido tánico, que fue adicionado durante el proceso de extrusión para la producción de la mezcla ABS/HIPS\*.

El MFR es una propiedad comúnmente empleada en las industrias de reciclaje para el control de calidad del producto final, con el fin de garantizar su capacidad adicional de procesamiento para la fabricación de productos secundarios a partir del material

reciclado obtenido (Salari & Ranjbar, 2008). En general, es preferible un valor bajo del MFR, ya que puede referirse a mejores propiedades físicas y mecánicas del material (Kuram *et al.*, 2014); sin embargo, un valor muy bajo del MFR puede dificultar el procesamiento del polímero.

## Conclusiones

Los compuestos ABS/HIPS, formulados con polvo de cáscara de huevo, presentan un comportamiento similar al de los compuestos poliméricos formulados con carbonato de calcio comercial, en cuanto sus propiedades mecánicas y morfológicas.

Las imágenes SEM revelan que tanto las partículas de polvo de cáscara de huevo como las de carbonato de calcio comercial tienden a aglomerarse, principalmente las nanopartículas. A pesar de esto, se obtiene una buena dispersión de los materiales de carga en la matriz polimérica ABS/HIPS\*, especialmente cuando se encuentran en alta concentración. En todos los casos, el uso de polvo de cáscara de huevo y carbonato de calcio comercial incurre en la reducción de la resistencia última a la tracción de la matriz ABS/HIPS\*. Esta propiedad disminuye en menor proporción al usar el material CHnP en comparación con el uso del material CHmP, debido a que las partículas de menor tamaño alcanzan una unión global más fuerte con la matriz ABS/HIPS\*. Por otro lado, la resistencia última a la tracción de los compuestos reforzados con carbonato de calcio comercial, que tiene un tamaño de partícula similar al material CHnP, es levemente mayor en comparación con los compuestos CHnP, lo que parece indicar que este material (Carbonato de calcio comercial) tiene mejores propiedades de adhesión interfacial con la matriz polimérica. El polvo de cáscara de huevo provoca la obtención de materiales rígidos, por lo cual, entre mayor es su concentración, mayor es el módulo de Young de los compuestos poliméricos, en especial para aquellos que han sido formulados con el material CHnP. El carbonato de calcio comercial genera compuestos incluso más rígidos, aumentando esta propiedad en una mayor proporción, especialmente bajo altas concentraciones de la carga. La elongación a la rotura disminuye drásticamente al usar todos los tipos de carga, incluso a bajas concentraciones, lo que reafirma que tanto el carbonato de calcio comercial como los materiales CHmP y CHnP generan materiales plásticos menos flexibles y más frágiles. Al usar polvo de cáscara de huevo la resistencia al impacto se ve afectada principalmente por el uso del material CHnP bajo concentraciones superiores al 2%. La disminución de esta propiedad se debe al aumento de rigidez de los compuestos y además a la gran cantidad de aglomeraciones de las partículas del material de carga en la matriz polimérica, las cuales crean regiones de concentración de estrés que ocasionan que los materiales compuestos soporten una fuerza externa menor.

Entre los compuestos adicionados con polvo de cáscara de huevo, el material 2CHNP presenta la mejor resistencia mecánica (resistencia última a la tracción y resistencia al impacto). Este es un material poco flexible, con un alto módulo de Young y buena resistencia al impacto y a la tracción para tratarse de un material reciclado. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados, para el reciclaje de estos polímeros se recomienda el uso de materiales de refuerzo con una menor rigidez (como fibra de vidrio), con el fin

de obtener una mayor resistencia al impacto y a la tracción, así como una mayor flexibilidad. Debido a la presencia de retardantes de llama y otras sustancias peligrosas, este material no debe ser usado para la fabricación de juguetes, aplicaciones médicas o aplicaciones que involucren el contacto con alimentos u contacto oral humano.

El material 2CHNP presenta un leve decaimiento de la resistencia última a la tracción en la medida en que aumentan los ciclos de reprocesamiento. A pesar de esto, la resistencia al impacto disminuye drásticamente, llegando hasta un valor de 4 KJ/m<sup>2</sup> en el ciclo de reprocesamiento número tres. Teniendo en cuenta el fenómeno de decaimiento de las propiedades mecánicas, el uso de polvo de cáscara de huevo no es ideal si se tiene una prospectiva de futuros reprocesamientos del material.

Respecto a sus propiedades térmicas, las curvas DSC han demostrado que los ciclos de reprocesamiento convierten el sistema ABS/HIPS\* en uno totalmente homogéneo ( $\Delta T_g=0$ ). Los termogramas revelan que la mezcla ABS/HIPS\* tiene una buena estabilidad térmica y resistencia a altas temperaturas; además revelan que la adición de un 2% del material CHnP mantiene la estabilidad térmica de la matriz durante tres procesos de reciclaje mecánico. Debido al aumento de la temperatura de transición vítrea en cada ciclo de reprocesamiento, se sabe que la matriz polimérica se está degradando.

Durante los procesos de reciclaje se presenta una gran reducción del MFR. Este fenómeno no es atribuido principalmente a la presencia de cáscara de huevo, si no a la presencia del agente cross-linking, ácido tánico. La disminución del MFR ocasiona el aumento de viscosidad del material, lo que dificulta su procesamiento en mayor proporción en la medida en que incrementan los procesos mecánicos del polímero.

## Referencias

- ASTM D3418-15, Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- ASTM D1238-13, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- ASTM E1131-08(2014), Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- ASTM E2834-12(2018), Standard Guide for Measurement of Particle Size Distribution of Nanomaterials in Suspension by Nanoparticle Tracking Analysis (NTA), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- Ananthapadmanabha, G., & Deshpande, V. (2016). Thermal Properties of Acrylonitrile Butadiene Styrene Composites. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 279-282.
- Arnold, J., Alston, S., & Holder, A. (2009). Void formation due to gas evolution during the recycling of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene copolymer (ABS) from waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94(4), 693-700.
- Asha, A., & Chandrasekhar, C. (2014). Investigation on the Mechanical Properties of Egg Shell Powder Reinforced Polymeric Composites. *International Journal of Engineering Research & Technology*, Vol.3, 288-291.

- Bai, X., & Wang, L. (2013). Effects of calcium carbonate on the thermal properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/calcium carbonate composites. 2013 3rd International Conference on Materials and Products Manufacturing Technology, ICMPMT 2013 (pp. Vol. 834-836, 276-280). Guangzhou, China: Advanced Materials Research.
- Balart, R., López, J., García, D., & Salvador, M. (2005). Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. *European Polymer Journal*, Vol. 41(9), 2150-2160.
- Barthes, M.-L., Mantoux, O., Pedros, M., & Lacoste, E. D. (2012). Recycling of aged ABS from real WEEE through ABS/PC blends in the ABS-rich compositions. *Advances in Polymer Technology*, Vol. 31(4), 343-353.
- Brennan, L., Isaac, H., & Arnold, J. (2002). Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86 (3), 572-578.
- Boronat, T., Fombuena, V., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., & Balart, R. (2015). Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. *Materials and Design*, Vol. 68, 177-185.
- Federación Nacional de Avicultores de Colombia. (2017). CONSUMO PER CÁPITA DE HUEVOS EN EL MUNDO (Unid/persona/año). Retrieved from Estadísticas FENAVI, Consumo Percápita: [http://www.fenavi.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=2160&Itemid=556#magictabs\\_xuxsr\\_4](http://www.fenavi.org/index.php?option=com_content&view=article&id=2160&Itemid=556#magictabs_xuxsr_4)
- Feng, y., Ashok, b., Madhukar, K., Zhang, J., Zhang, J., Obi-Reddy, K., & Varada-Rajulu, A. (2014). Preparation and Characterization of Polypropylene Carbonate Bio-Filler (Eggshell Powder) Composite Films. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Vol. 19, 637-647.
- Ghabeer, T., Dweiri, R., & Al-Khateeb, S. (2013). Thermal and mechanical characterization of polypropylene/eggshell biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 32(6), 402-409.
- Gruenwald, G. (1993). *Plastics: how structure determines properties*. Munich, Vienna, New York, Barcelona: Hanser Publishers.
- Hassen, A., Dizbay-Onat, M., Bansal, D., Bayush, T., & Vaidya, U. (2015). Utilization of chicken Eggshell Waste as a Bio-Filler for thermoplastic Polymers: Thermal and Mechanical characterization of Polypropylene Filled With naturally derived CaCO<sub>3</sub>. *Polymers and Polymer Composites*, Vol.23, 653-662.
- Hirayama, D., & Saron, C. (2015). Characterisation of recycled acrylonitrilebutadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment in Brazil. *Waste Management & Research*, Vol. 33(6), 543 –549
- Hirayama, D., & Saron, C. (2018). Morphological and mechanical properties of blends from recycled acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene. *Polymer*, Vol. 135, 271 –278
- IHS Markit. (2017). Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Resins (ABS) . Retrieved from Chemical Economics Handbook: <https://www.ihs.com/products/acrylonitrile-butadiene-styrene-chemical-economics-handbook.html>
- ISO 180(2000), Plastics - Determination of Izod impact strength, the International Organization for Standardization (ISO), Geneva, CH, 2000, [www.iso.org](http://www.iso.org)
- ISO 13320(2009), Particle size analysis - Laser diffraction methods, the International Organization for Standardization (ISO), Geneva, CH, 2009, [www.iso.org](http://www.iso.org)
- ISO 527-1(2012), Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles, the International Organization for Standardization (ISO), Geneva, CH, 2012, [www.iso.org](http://www.iso.org)
- Jiang, L., Lam, Y., Tam, K., Chua, T., Sim, G., & Ang, L. (2005). Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. *Polymer*, Vol. 46(1), 243-252.
- Kuram, E., Ozcelik B., Yilmaz F., Timur G., & Sahin Z.M. (2014). The effect of recycling number on the mechanical, chemical, thermal, and rheological properties of PBT/PC/ABS ternary blends: With and without glass-fiber. *Polymer Composites*, Vol. 35(10), 2074-2084
- Kuram, E., Ozcelik, B., & Yilmaz, F. (2016). 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 & Plastics*, Vol. 48(2), 164-181.
- Mallampati, S., Lee, B., Mitoma, Y., & Simion, C. (2017). Selective sequential separation of ABS/HIPS and PVC from automobile and electronic waste shredder residue by hybrid nano-Fe/Ca/CaO assisted ozonisation process. *Waste Management*, Vol. 60, 428-438.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2017). *POLÍTICA NACIONAL: Gestión Integral de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos*. Bogotá - Colombia: Editorial Nomos S.A.
- Miskolczi, N., Szakacs, H., Sedlarik, V., Kucharczyk, P., & Riegel, E. (2014). Production of acrylonitrile butadiene styrene/high-density polyethylene composites from waste sources by using coupling agents. *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 50 (3), 377 -386
- Mousavia, S., Hashemib, S., Amanic, A., Jahandidehd, S., Mojoudie, F., & Zarei, M. (2017). Polyethylene Terephthalate/Acryl Butadiene Styrene Copolymer Incorporated with Oak Shell, Potassium Sorbate and Egg Shell Nanoparticles for Food Packaging Applications: Control of Bacteria Growth, Physical and Mechanical Properties. *Polymers from Renewable Resourc*, Vol 8, 133-152..
- Moustafa, H., Youssef, A., Duquesne, S., & Darwish, N. (2015). Characterization of bio-filler derived from seashell wastes and its effect on the mechanical, thermal, and flame retardant properties of ABS composites. *Polymer Composites*, Vol. 38(12), 2788-2797.
- Murakami, F. S., & Rodrigues, P. O. (2007). Physicochemical study of CaCO<sub>3</sub> from egg shells. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Vol. 27(3), 658-662.
- Murugan, S., Munusamy, Y., Muniandy, M., & Ismail, H. (2016). Development of HDPE-modified eggshell composite. *Polymer Composites*, En proceso de publicación.
- Perrin, D., Mantoux, O., Lenny, P., Léger, L., Dumon, M., & Lopez-Cuesta, J.-M. (2016). Influence of impurities on the performances of HIPS recycled from Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE). *Waste Management*, Vol. 56, 438-445.
- Peydro, M., Juarez, D., Sanchez-Caballero, S., & Pares, F. (2013). Study of the mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene – high impact polystyrene blends with styrene ethylene butylene styrene. *ANNALS OF THE ORADEA UNIVERSITY - Fascicle of Management and Technological Engineering*, Vol. 12(7), 269-272.
- Salari, D., & Ranjbar, H. (2008). Study on the recycling of ABS resins: Simulation of reprocessing and thermo-oxidation. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, Vol. 17(8), 599-610.
- Scaffaro, R., Botta, L., & Di-Benedetto, G. (2012). Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. *European Polymer Journal*, Vol. 48(3), 637-648.
- Schwesig, A., & Riise, B. (2016). PC/ABS recovered from shredded waste electrical and electronics equipment. *Plastics Engineering*, Vol. 72 (6), 32-37.
- Sharmeeni, M., Munusamy, Y., & Ismail, H. (2017). The effect of blending sequence on the structure and properties of poly(vinyl chloride)/chicken eggshell powder composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, Vol. 23, 298-304.

- Shuhadah, S., & Supri, A. (2009). LDPE-Isophthalic Acid-Modified Egg Shell Powder. *Journal of Physical Science*, Vol. 20(1), 87–98.
- Sun, Z., Shen, Z., Zhang, X., & Ma, S. (2015). Co-recycling of acrylonitrile–butadiene–styrene waste plastic and nonmetal particles from waste printed circuit boards to manufacture reproduction composites. *Environmental Technology (United Kingdom)*, Vol. 36(2), 160-168.
- Thanh-Truc, N., & Lee, B.-K. (2017). Combining ZnO/microwave treatment for changing wettability of WEEE styrene plastics (ABS and HIPS) and their selective separation by froth flotation. *Applied Surface Science*, Vol. 420, 746-752.
- Thuong, N., Mao, N., Phuong-Quynh, B., & Bach, L. (2017). Preparation and characterization of properties of acrylonitrile butadiene styrene waste plastic blended with virgin styrene butadiene rubber. *Key Engineering Materials*, Vol. 718, 3-9.
- Tiimob, B., Mwinyelle, G., Abdela, W., Samuel, T., Jeelani, S., & Rangari, V. (2017). Nanoengineered Eggshell-Silver Tailored Copolyester Polymer Blend Film with Antimicrobial Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 65, 1967-1976.
- Toro, P., Quijada, R., Arias, J., & Yazdani-Pedram, M. (2007). Mechanical and morphological studies of poly(propylene)-filled eggshell composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 292 (9), 1027-1034.
- Vazquez, Y., & Barbosa, S. (2017). Process window for direct recycling of Acrylonitrile-butadiene-styrene and High-impact-polystyrene from electrical and electronic equipment waste. *Waste Management*, Vol 59. 403-408.
- Wäger, P., & Hischer, R. (2015). Life cycle assessment of post-consumer plastics production from waste electrical and electronic equipment (WEEE) treatment residues in a Central European plastics recycling plant. *Science of the Total Environment*, Vol. 529, 158-167.
- Yagi, S., Furuhashi, M., Inagaki, Y., Yamagiwa, Y., Susuki, T., & Marutami, K. (2005). The LCI analysis for the material design guideline to promote the ABS recycling. *Proceedings - Fourth International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, Eco Design 2005*, 139-140.
- Yew, M., Ramli Sulong, N., Yew, M., Amalina, M., & Johan, M. (2013). The formulation and study of the thermal stability and mechanical properties of an acrylic coating using chicken eggshell as a novel bio-filler. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, 1549-1555.