SOLANGE KAZUE UTIMURA

RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS: SEPARAÇÃO DE ABS E HIPS POR FLOTAÇÃO

CONSULTA
FD-6389
versão corr.

São Paulo

2014

SOLANGE KAZUE UTIMURA

RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS: SEPARAÇÃO DE ABS E HIPS POR FLOTAÇÃO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia

São Paulo

2014

SOLANGE KAZUE UTIMURA

RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS: SEPARAÇÃO DE ABS E HIPS POR FLOTAÇÃO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Engenharia Química

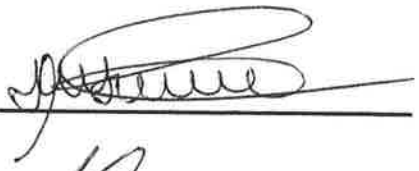
Orientador: Prof. Dr. Denise Crocce Romano Espinosa

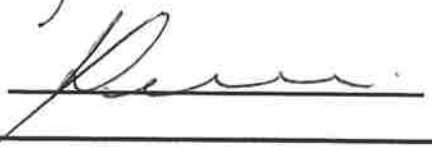
São Paulo

2014

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

São Paulo, 29 de agosto de 2014.

Assinatura do autor 

Assinatura do orientador 

Catalogação-na-publicação

Utimura, Solange Kazue
Reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos: separação de ABS e HIPS por flotação / S.K. Utimura. – versão corr. – São Paulo, 2014.
84 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Flotação 2.Reciclagem 3.REEE 4.ABS 5.HIPS
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof. Dr. Denise Crocce Romano Espinosa pelo estímulo e paciência para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pelo meu crescimento acadêmico, como também pela sua orientação e sugestões para o andamento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves pelas sugestões, conselhos e ensinamentos que muito me auxiliaram nas etapas do trabalho.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas facilidades, laboratórios e equipamentos utilizados na realização deste trabalho.

A todos os graduandos e pós-graduandos do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX) da Escola Politécnica da USP, que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

À Fapesp, pelo Auxílio à Pesquisa – Projeto Temático 2012/51871-9.

À minha família, pelo apoio incondicional e carinho.

"Todas as inovações eficazes são surpreendentemente simples. Na verdade, o maior elogio que uma inovação pode receber é haver quem diga: isto é óbvio. Porque não pensei nisto antes?" (Peter Drucker)

RESUMO

Os resíduos eletroeletrônicos vêm aumentando no mundo e contribuem com a escassez de recursos naturais e com a ocupação de espaços em aterros que estão esgotando sua capacidade de disposição de resíduos. Uma alternativa é a reciclagem dos resíduos eletroeletrônicos e para viabilizar o processo, é importante conhecer a composição dos materiais para direcionar tecnologias e conseguir sua recuperação. Esses resíduos possuem uma diversidade de plásticos que, ao serem reciclados, garantem o seu reaproveitamento como fonte de matéria-prima para a produção de materiais poliméricos. O ABS (copolímero: Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) e o HIPS (Poliestireno de Alto Impacto) são dois tipos de polímeros muito utilizados nas indústrias de eletroeletrônicos. O objetivo deste trabalho é estudar a separação do ABS e do HIPS para a reciclagem, utilizando as Técnicas de Tratamento de Minérios como a separação por flotação. O motivo de se utilizar a flotação é que a separação por métodos densitários entre o ABS e o HIPS não é eficiente, pois ambos os plásticos apresentam pesos específicos similares e são repelentes à água (hidrofóbicos). Para a separação dos polímeros, os resíduos eletroeletrônicos foram desmantelados manualmente e os componentes plásticos foram separados por tipo e cor. Os plásticos separados, foram cominuídos no moinho de facas e classificados por meio do ensaio granulométrico. Os ensaios de flotação foram conduzidos em uma célula pneumática de flotação, utilizando-se de soluções de álcool etílico e de ácido acético em diferentes concentrações. Na flotação com o etanol, os experimentos mostraram os melhores resultados na concentração de 20% em massa, com a pureza de HIPS de 96% e do ABS de 98%. Na flotação com o ácido acético, os ensaios mostraram os melhores resultados na concentração de 40% em massa, com a pureza do ABS de 96% e de HIPS de 86%. A flotação com 20% de concentração de etanol apresentou melhor eficácia na recuperação e na pureza do HIPS e do ABS em relação à flotação com 40% de ácido acético.

Palavras-chave: Flotação. Reciclagem. REEE. ABS. HIPS.

ABSTRACT

The speed in which new technologies are being developed stimulates the rapid obsolescence of electronic equipment. Hence electronic waste grows at high rates all over the world and has become an environmental issue due to its accumulation in landfills. In order to reduce these environmental impacts, a feasible solution is recycling. Recycled allows its reuse as a source of raw material for the production of polymeric materials as well as for energy generation. ABS (copolymer: Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) and HIPS (High Impact Polystyrene) are the most common polymers used in the electro electronic industry. The aim of this work is to study the separation of ABS and HIPS using the froth flotation technique. Froth flotation is a process of separating the solid particles through differences in their surface characteristics. The reason for using this technique is that gravimetric methods are unlikely to produce good results due to the similar specific weights of both materials. Froth flotation also is difficult as both plastics are water repellent (hydrophobic). The samples were manually dismantled, with plastic components separated by type and color. After that, comminution was performed in a knife mill and grain sizes separated in screen. The flotation tests were conducted in a cell glass, using ethyl alcohol and acetic acid solutions with different concentrations. When floating with ethanol, the experiments showed the best results at a concentration of 20% in weight, with purity levels of 96% of HIPS and 98% of ABS. When floating with acetic acid, the tests showed the best results at the concentration of 40% in weight, with purity levels of 96% of ABS and 86% of HIPS. The flotation with 20% in weight of ethanol concentration showed better results in recovery and purity of HIPS and ABS in comparison to the 40% acetic acid.

Keywords: Flotation. Recycling. WEEE. ABS. HIPS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12

2. OBJETIVO 13

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14

3.1. RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS(REEE)14

3.1.1. Composição dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.. 15

3.1.1.1. Plásticos de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos 16

3.2. PLÁSTICOS: PRODUÇÃO E CONSUMO 17

3.3. ABS (ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO) 23

3.4. HIPS (POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO) 24

3.5. RECICLAGEM DE PLÁSTICOS 26

3.6. FLOTAÇÃO DE POLÍMEROS 30

3.6.1. Energia Livre Interfacial 35

3.6.2. Molhabilidade 36

3.6.3. Método de Determinação de Tensão Superficial ou Interfacial de Polímeros 40

4. MATERIAIS E MÉTODOS 43

4.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS 43

4.1.1. Determinação da Massa Específica dos Plásticos 44

4.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES 45

4.2.1. Solução de Álcool Etílico 45

4.2.2. Solução de Ácido Acético 46

4.2.3. Célula Pneumática de Flotação 46

4.2.4. Ensaio de Flotação com Solução de Álcool Etílico 50

4.2.5. Determinação do Teor de Álcool na Solução de Etanol 51

4.2.6. Ensaios de Flotação com Solução de Ácido Acético 52

4.2.7. Ensaios de Flotação com Reagentes Industriais 53

4.3. MOLHABILIDADE 54

4.3.1. Gota Séssil 54

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 56

5.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA 56

5.2. PROPRIEDADES FÍSICAS 59

5.2.1. Peso Específico 59

5.3. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO 60

5.3.1. Ensaio de Flotação com Solução de Álcool Etílico 61

5.3.2. Ensaios de Flotação com Solução de Ácido Acético 64

5.3.3. Experimentos com Reagentes Industriais 68

5.4. MOLHABILIDADE 68

5.4.1. Gota Séssil 68

6. CONCLUSÕES 77

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do faturamento da Indústria Eletroeletrônica (R$ bilhões). 14
Figura 2 - Evolução da produção de plásticos (milhões de toneladas). 17
Figura 3 - Os países produtores de plásticos em 2012 (em % em massa). 18
Figura 4 - Distribuição da demanda União Europeia de resinas em 2012 (%)..... 19
Figura 5 - Reciclagem e destinação dos resíduos plásticos de 2006 a 2012..... 20
Figura 6 - Demanda por tipo de resinas dos Estados Unidos (2013. 21
Figura 7 - Faturamento do setor de transformados plásticos no Brasil (R$ bilhões). 22
Figura 8 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil (2012)..... 23
Figura 9 - Estrutura e reação de obtenção do polímero ABS. 24
Figura 10 - Estrutura do poliestireno de alto impacto. 25
Figura 11 - Índice de reciclagem mecânica de plástico pós-consumo. 29
Figura 12 - Ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície. 36
Figura 13 - Foto ampliada de uma gota de água sobre uma placa de HIPS. 37
Figura 14 - Esquema do equipamento usado nos ensaios de flotação, em destaque as dimensões e a posição das aberturas para injeção de ar comprimido e a retirada do reagente. 48
Figura 15 - Fotografia da célula de flotação vazia..... 49
Figura 16 - Fotografia da base da célula de flotação. 50
Figura 17 - Alcoômetro. Instrumento utilizado na determinação do teor de etanol nas soluções de água e álcool etílico..... 52
Figura 18 - Goniômetro. 54
Figura 19 - Distribuição granulométrica de amostras de ABS e HIPS de impressoras e teclados obsoletos após moagem em moinho de facas com grelha de 6 mm. 57
Figura 20 - HIPS moído e peneirados na faixa granulométrica de +2,00 -2,83 mm. . 58
Figura 21 - ABS moído e peneirados na faixa granulométrica de +2,00 -2,83 mm, utilizado nos ensaios de flotação..... 58
Figura 22- Resultados dos experimentos de flotação do ABS em função da concentração de etanol. 62

Figura 23 - Resultados dos ensaios de flotação do HIPS em função da concentração de álcool etílico..... 64
Figura 24 - Resultados dos experimentos de flotação do ABS em função da concentração de ácido acético..... 66
Figura 25 - Resultados dos experimentos de flotação do HIPS em função da concentração de ácido acético..... 67
Figura 26 - Imagem da gota de água deionizada sobre o ABS..... 69
Figura 27 - Imagem da gota de água deionizada sobre o HIPS..... 69
Figura 28 - Curva de molhabilidade em função da concentração de etanol no ABS e no HIPS..... 70
Figura 29 - Curva de recuperação, pureza e molhabilidade em função da concentração de etanol no ABS..... 71
Figura 30 - Curva de recuperação, pureza e molhabilidade em função da concentração de etanol no HIPS..... 72
Figura 31 - Curva de molhabilidade em função da concentração de ácido acético do ABS e do HIPS..... 74
Figura 32 - Curva de recuperação, pureza e molhabilidade em função da concentração de ácido acético do ABS..... 75
Figura 33 - Curva de recuperação, pureza e molhabilidade em função da concentração de ácido acético do HIPS..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos resíduos eletroeletrônicos..... 16
Tabela 2 - Energias superficiais e ângulos de contato da água com os plásticos..... 39
Tabela 3 - Solução de álcool etílico utilizado no ensaio de flotação..... 45
Tabela 4 - Solução de ácido acético utilizado no ensaio de flotação. 46
Tabela 5 - Análise granulométrica do ABS obtida após a moagem no moinho de facas com grelha de 6mm..... 56
Tabela 6 - Análise granulométrica do HIPS obtida após a moagem no moinho de facas com grelha de 6 mm. 57
Tabela 7 - Valores das massas específicas dos plásticos reciclados empregados nos ensaios de flotação (kg/m^3). 59
Tabela 8 - Resultados dos experimentos de flotação do ABS em função da concentração de etanol. 62
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de flotação do HIPS em função da concentração de álcool etílico..... 63
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de flotação do ABS em função da concentração de ácido acético. 65
Tabela 11 - Resultados dos experimentos de flotação do HIPS em função da concentração de ácido acético..... 66
Tabela 12 - Resultados dos ângulos de contato da água deionizada sobre o ABS e HIPS reciclados..... 68
Tabela 13 - Resultados de ângulo de contato das soluções de etanol em diferentes concentrações sobre o ABS..... 69
Tabela 14 - Resultados de ângulo de contato das soluções de etanol em diferentes concentrações sobre o HIPS..... 70
Tabela 15 - Resultados de ângulo de contato das soluções de ácido acético em diferentes concentrações sobre o ABS. 73
Tabela 16 - Resultados de ângulo de contato das soluções de ácido acético em diferentes concentrações sobre o HIPS. 73

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico em relação aos equipamentos eletroeletrônicos existe uma tendência em se realizar trocas mais frequentes destes equipamentos por parte dos consumidores, tendo em vista equipamentos mais modernos e com melhor tecnologia. Por esta razão os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs) se tornam um problema ambiental. Partes ou equipamentos inteiros são descartados devido frequentes quebras ou a obsolescência[1].

Em 2011, foram produzidos de 20 a 50 milhões de toneladas de resíduos eletroeletrônicos mundialmente[2]. Alguns dos principais polímeros presentes nos REEEs são: ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno); HIPS (poliestireno de alto impacto); PVC (policloreto de vinila); polietileno; polipropileno e policarbonatos[3].

Tendo em vista que estes polímeros são parte integrante dos 7 milhões de toneladas por ano de plásticos consumidos no Brasil, e que apenas 22 % dos plásticos são reciclados, alternativas de reciclagem de polímeros são interessantes do ponto de vista ambiental, a fim de evitar o acúmulo destes resíduos em aterros[4].

Como a composição dos REEEs pode ter metais, polímeros e cerâmicas o tratamento e destinação final não pode ser realizado em aterros sanitários ou em incineradores, pois em aterros pode ocorrer a lixiviação dos metais presentes nos REEEs, facilitando a mobilidade dos poluentes e no caso da incineração, a queima dos polímeros pode provocar a liberação de gases tóxicos como dioxinas e furanos[5].

Para evitar problemas ambientais relacionados a técnica de destinação final tem-se o incentivo a reciclagem e a recuperação de materiais, que tem como vantagens a diminuição da quantidade de resíduos em aterros sanitários, com a possibilidade de reutilização dos insumos como matéria-prima[6].

O objetivo deste estudo foi a separação de dois polímeros utilizados em equipamentos eletroeletrônicos: o ABS (copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno) e o HIPS (poliestireno de alto impacto), que são difíceis de separar dada a semelhança nas características físicas e a separação faz-se essencial, devido à incompatibilidade de ambos os polímeros no processo de extrusão. Para tanto foi utilizada a Técnica de tratamento de minérios denominada flotação, com o uso de reagentes comuns e de fácil aquisição como o etanol e o ácido acético.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo estudar a separação para a reciclagem dos polímeros ABS e HIPS de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE), pela técnica de flotação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS(REEE)

Os REEEs são produzidos a partir de equipamentos obsoletos em termos de tecnologia ou quebrados, que podem ser tratados ou destinados de forma inadequada acarretando em problemas ambientais como a contaminação de solo, água e ar[7,8].

Em 2009 o Brasil gerou 0,5 kg por ano *per capita* de resíduos eletroeletrônicos somente de computadores e que em 2012 gerou cerca de 1 milhão de toneladas de resíduos provenientes da linha branca como refrigeradores, fogões, entre outros equipamentos[2].

A geração de REEEs é uma consequência do consumo e avanço tecnológico de novos equipamentos, isto acarreta problemas ambientais, associados ao tratamento e descarte[5,9].

A Figura 1 mostra a evolução da indústria eletroeletrônica no Brasil[10].

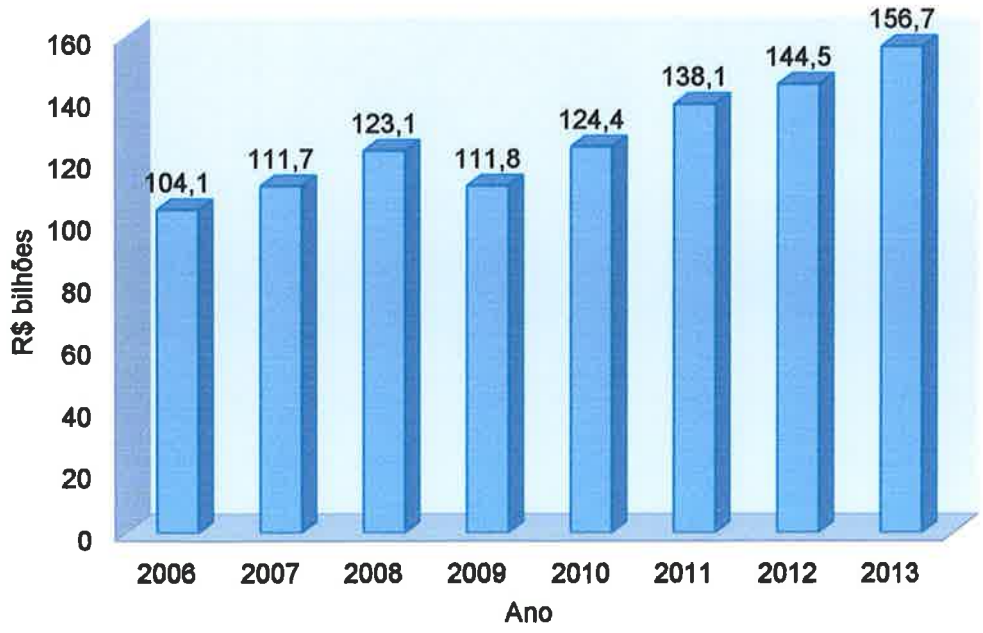


Figura 1 - Evolução do faturamento da Indústria Eletroeletrônica (R$ bilhões)[10].

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica-ABINEE[10], a atividade da indústria eletroeletrônica apresenta-se em ascendência devido o avanço tecnológico, desta forma a perspectiva para 2014 é de um crescimento nominal de 7% em relação a 2013[10].

Com a perspectiva de aumento gradativo no Brasil, alguns problemas associados a reciclagem dos resíduos devem ser considerados, tais como: falta de regularidade no fornecimento dos materiais; informalidade na coleta e na logística; falta de escala de produção dos materiais; falta de investimentos em tecnologias na separação e tratamento dos resíduos eletroeletrônicos[5].

Portanto para se desenvolver rotas de reciclagem dos REEEs é interessante conhecer a sua composição[5].

3.1.1. **Composição dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos**

A composição dos REEEs pode variar segundo tipo de equipamento, tempo de fabricação e tecnologia empregada, no entanto, a variação dos componentes dos REEEs pode ser menor se considerada a classificação que a indústria eletroeletrônica realiza com os equipamentos para uso doméstico. Esta classificação pode ser feita pelas linhas: branca, marrom, verde e azul[5,11].

- A linha branca é formada por equipamentos de grande porte como geladeiras e fogões.
- A linha marrom é composta por equipamentos como TVs e rádio.
- A linha verde corresponde a equipamentos eletroeletrônicos como computadores e impressoras.
- A linha azul caracteriza-se por equipamentos de pequeno porte como liquidificadores e batedeiras

Para se utilizar de tecnologias visando a recuperação dos materiais que compõem os REEEs é necessária a caracterização dos componentes e identificação das substâncias que os contém. Contudo os REEEs podem ter mais de 1.000

substâncias diferentes e tóxicas, portanto não deve ser tratados ou descartados como resíduo doméstico[1,3].

A Tabela 1 apresenta a composição dos resíduos eletroeletrônicos com as suas porcentagens[1].

Tabela 1 - Composição dos resíduos eletroeletrônicos[1].

Composição	% em peso
Ferro e aço	47,9
Plástico sem retardante de chama	15,3
Cobre	7,0
Vidro	5,4
Plástico com retardante de chama	5,3
Alumínio	4,7
Placas de circuito impresso	3,1
Madeira	2,6
Cerâmica	2,0
Outros metais não ferrosos	1,0
Borracha	0,9
Outros	4,8

Esta composição pode variar de acordo com a linha de equipamentos, contudo é interessante notar que a porcentagem de polímeros presentes nos REEEs pode chegar a 25% em peso[1,3,5].

Com a composição complexa dos REEEs é importante considerar técnicas de reciclagem e recuperação isoladas ou associadas, a fim de otimizar a separação dos diversos tipos de materiais[3].

3.1.1.1. Plásticos de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

Nos REEEs é importante destacar a presença de mais de 15 tipos diferentes de plásticos, tais como: o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), o poliestireno de alto impacto (HIPS), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o estireno-acrilonitrila (SAN), o poliéster, o poliuretano (PU), a poliamida (PA), misturas

de policarbonato (PC) com o copolímero (ABS) e misturas do óxido de para-fenileno (PPO) com o HIPS[3,12].

Segundo Martinho et al.[13] algumas impressoras possuem cerca de 23,6% em massa de polímeros, onde pode ser encontrado principalmente 31% de ABS; 23% de mistura de PC/ABS; 21% HIPS; 14% PS; 5% PC; 3 % mistura de PS com PPE (poliéter de fenileno) e 2 % SB (estireno-butadieno).

Ainda na composição em conjunto com os polímeros pode haver a presença de retardantes de chama e aditivos, assim como pode ter a substituição de plásticos por biopolímeros e nanocompósitos[14,15,16,17,18].

3.2. PLÁSTICOS: PRODUÇÃO E CONSUMO

Segundo a Associação Europeia da Indústria dos Plásticos-PLASTIC EUROPE[19,20,21], em 2012, a produção mundial de plásticos chegou a 288 milhões de toneladas. A Figura 2 apresenta a produção mundial de plásticos (não estão incluídos a produção de PET, PA e poliacrilatos)[19].

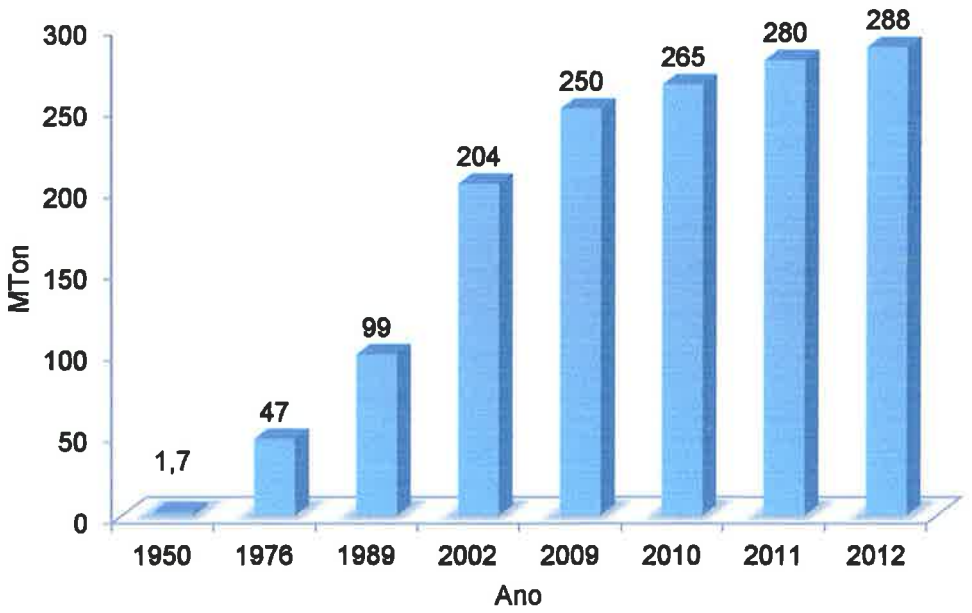


Figura 2 - Evolução da produção de plásticos (milhões de toneladas)[19].

De acordo com a Associação Europeia da Indústria dos Plásticos-PLASTIC EUROPE[19], o maior produtor mundial de plásticos em 2012, foi a China, com 23,9%, e no restante da Ásia, incluindo o Japão, com 20,7%. A produção europeia é responsável por 20,4% da produção total do mundo. A Figura 3 mostra os principais países produtores de plásticos em 2012[19].

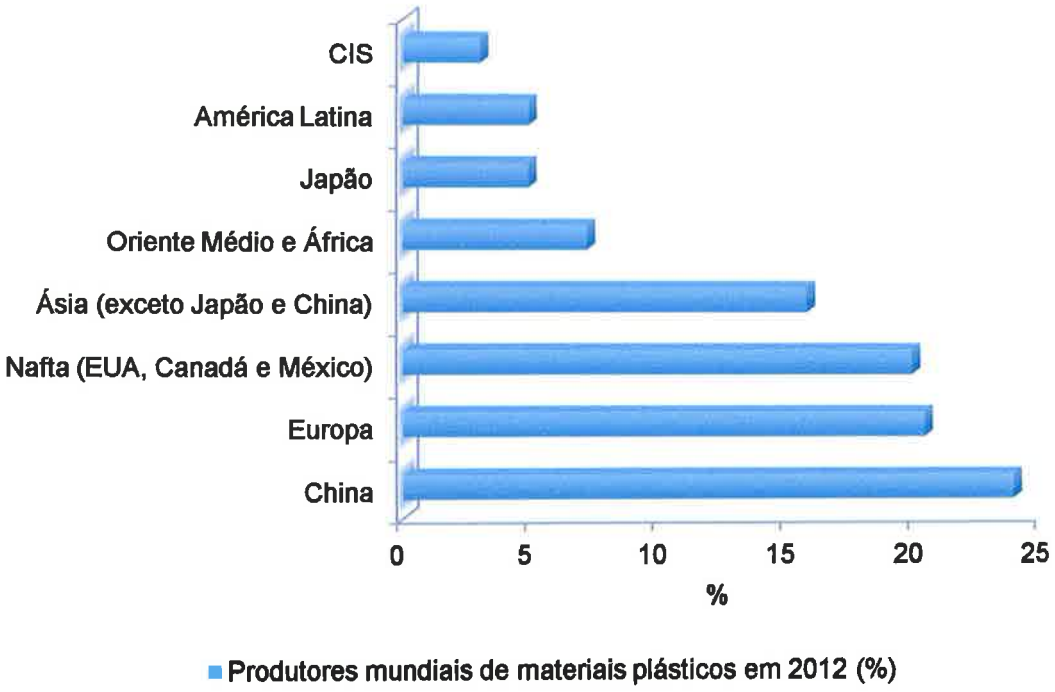


Figura 3 - Os países produtores de plásticos em 2012 (em % em massa)[19].

Os países que compreendem a CIS (*Commonwealth of Independent States*) são: Armênia, Belarus, Cazaquistão, Federação Russa, Moldávia, Quirquistão, Tadjiquistão, Turcomenistão, Ucrânia, Uzbequistão, Geórgia e Azerbaijão[4].

Segundo a PLASTIC EUROPE[21], a demanda de plásticos na União Europeia em 2012 são dos seguintes plásticos: o polietileno (PE), incluindo o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) e o polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC), poliestireno (PS), poliuretano (PU) e polietileno tereftalato (PET). A Figura 4 apresenta a distribuição em percentual da demanda dos tipos de plásticos da União Europeia[19].

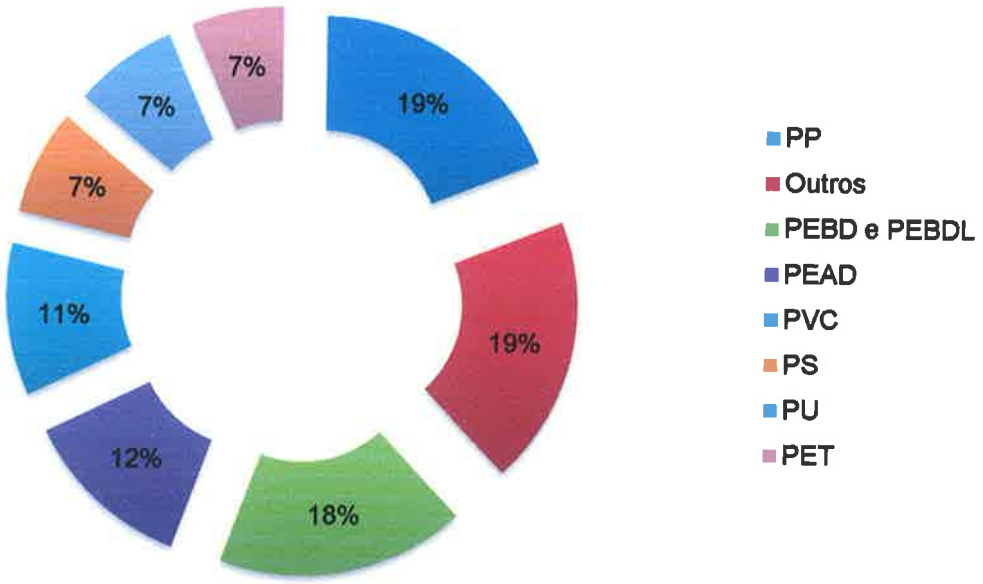


Figura 4 - Distribuição da demanda União Europeia de resinas em 2012 (%)[19].

Na União Europeia a reciclagem de plásticos em 2011 foi de 59,6% e em 2012 correspondeu a 61,9% o que correspondeu a uma redução de cerca de 5,5% de materiais plásticos enviados aos aterros e a uma recuperação de energia de cerca de 3,3%[21].

A Figura 5 mostra a forma de reciclagem e destinação dos resíduos plásticos de 2006 a 2012 da União Europeia[19].

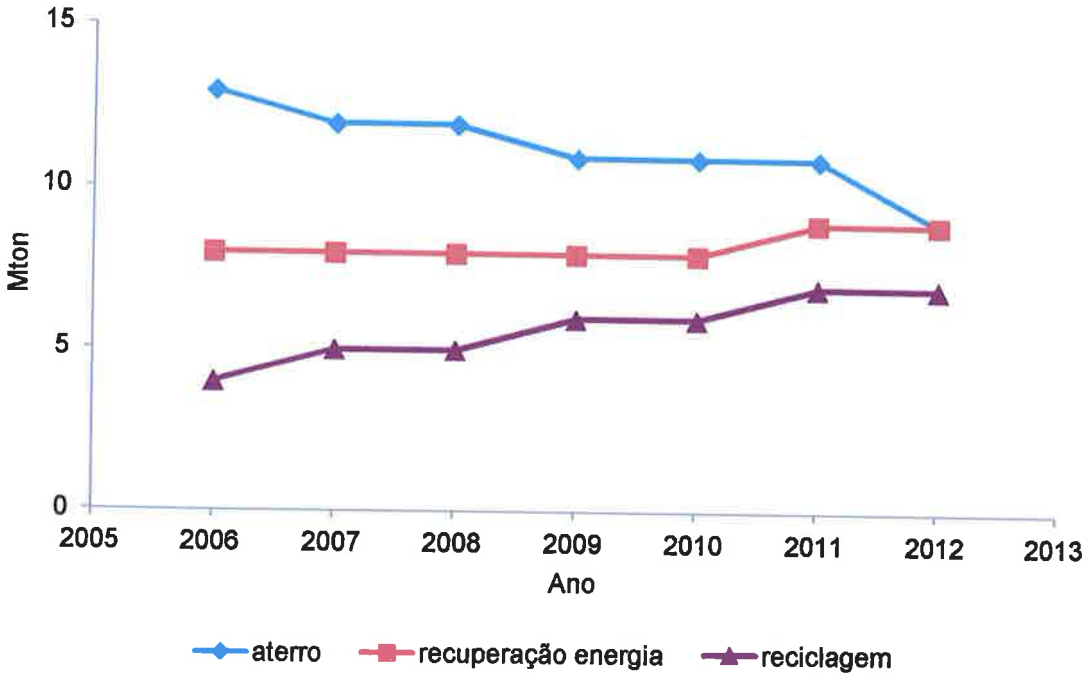


Figura 5 - Reciclagem e destinação dos resíduos plásticos de 2006 a 2012[19].

Na Europa a geração de resíduos plásticos pós consumo tem se mantido desde 2009 em torno de 25,2 milhões de toneladas por ano, onde se destacam os principais responsáveis por esta geração a Alemanha, o Reino Unido, a França, a Itália, a Espanha, a Polônia e a Holanda. Cerca de 62,2% dos resíduos é proveniente do setor de embalagem e 37,8% dos setores de arquitetura e construção equipamentos eletroeletrônicos e agricultura[19].

Nos Estados Unidos a produção em 2013 chegou a 49 milhões de toneladas, onde 42 milhões de toneladas correspondem a termoplásticos[22].

A Figura 6 apresenta os percentuais dos principais plásticos consumidos nos Estados Unidos em 2013[4].

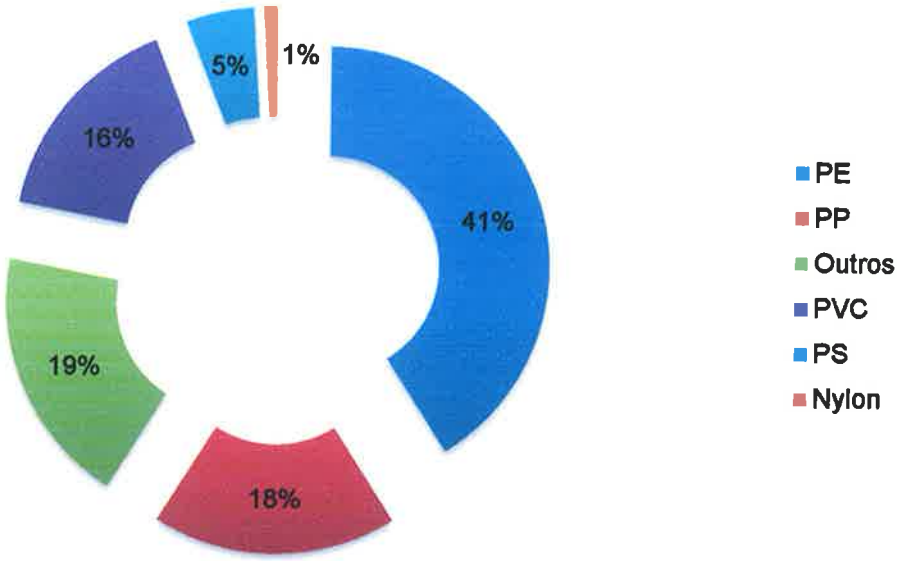


Figura 6 - Demanda por tipo de resinas dos Estados Unidos (2013)[4].

Em 2013 no Brasil foi estimada a produção correspondente a R$ 61,33 bilhões de acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico-ABIPLAST[4] e isto representa crescimento de 8,6 % da produção em comparação com 2012.

A Figura 7 mostra a evolução do faturamento do setor de transformados plásticos no Brasil[4].

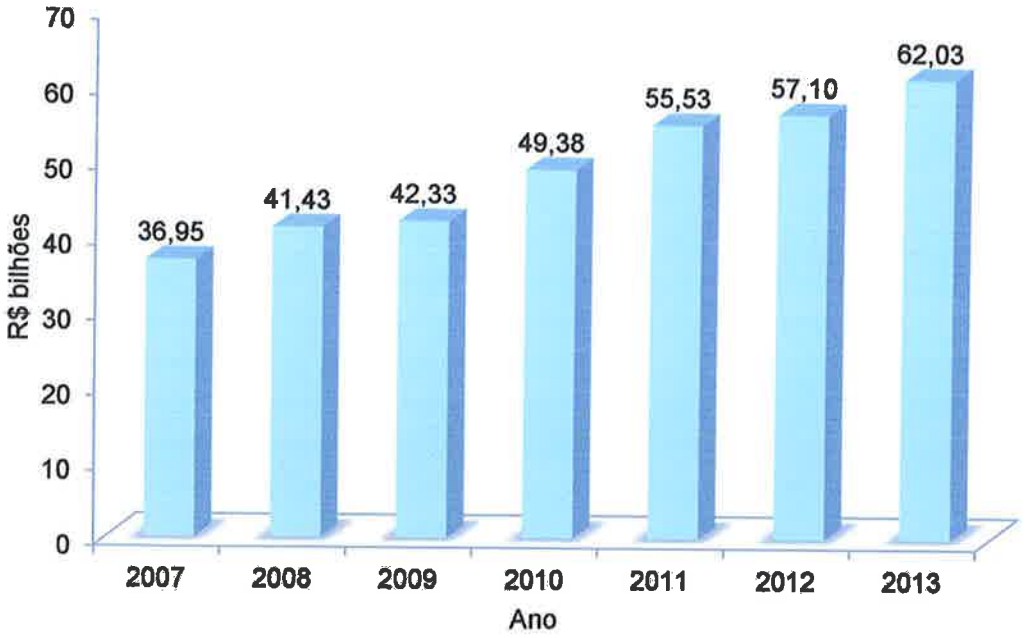


Figura 7 - Faturamento do setor de transformados plásticos no Brasil (R$ bilhões)[4].

O crescente faturamento deste setor pode ser provocado pela valorização dos produtos de transformados plásticos e pelo consumo destes materiais em diversos setores[4].

A Figura 8 mostra as principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2012[4].

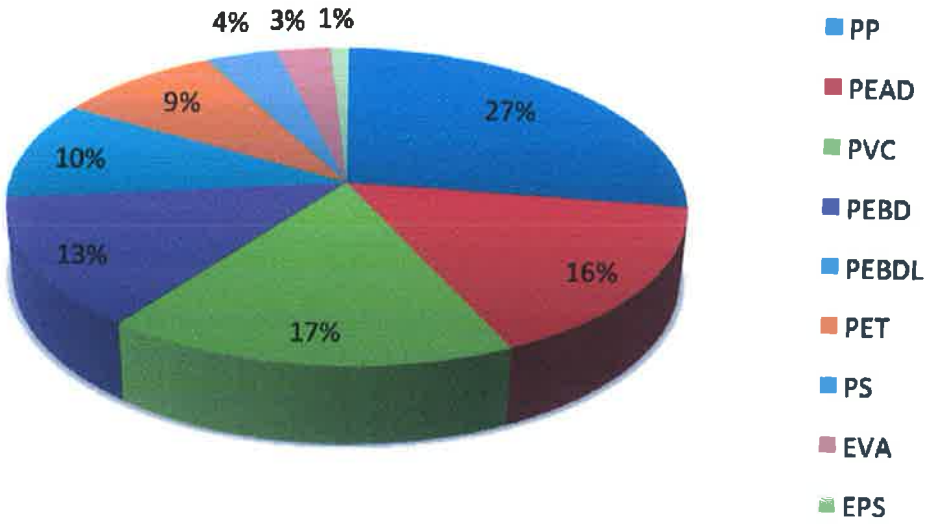


Figura 8 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil (2012)[4].

Na Figura 8 o ABS não foi citado como principal resina termoplástica, pois sua aplicação está concentrada na indústria de equipamentos eletroeletrônicos. No setor de equipamentos eletroeletrônicos destacam-se como principais polímeros o ABS (termoplástico) e o HIPS (elastômero)[23].

3.3. ABS (ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO)

O ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) é um copolímero formado por 3 monômeros: o acrilonitrila, o butadieno e o estireno[24]. A fórmula química do ABS é $(C_8H_8{\cdot}C_4H_6{\cdot}C_3H_3N)_n$ e a proporção de cada monômero depende do uso final do copolímero e para o seu destino. A formação do copolímero ABS é feita pela adição da borracha, no caso o butadieno, no copolímero acrilonitrilo-estireno[25].

As resinas de ABS são vendidas em grânulos e na forma de blendas com polímeros como o policarbonato (PC), com a poliamida (PA), com o PBT (politereftalato de butileno) ou PTMT (politetrametilenotereftalato)[26]. A Figura 9 mostra a reação e estrutura do ABS[27].

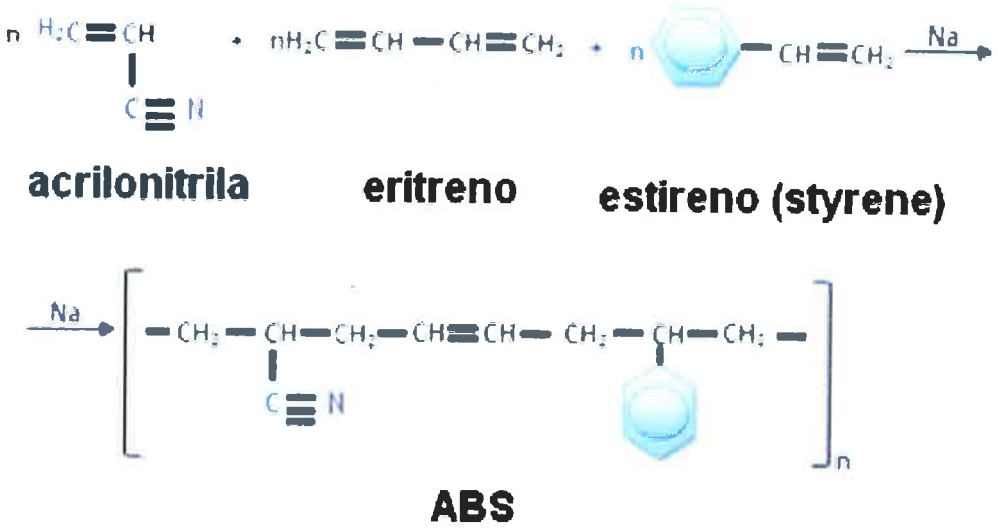


Figura 9 - Estrutura e reação de obtenção do polímero ABS[27].

O ABS é um termoplástico leve e rígido, com flexibilidade e resistência na absorção de impacto, entretanto tem como desvantagem a baixa resistência a solventes[28].

Esta resina é usada nos plásticos de engenharia e ocupa o quinto lugar entre os termoplásticos *"commodities"* como o polietileno (PE), cloreto de polivinila (PVC), polipropileno (PP) e poliestireno (PS)[29].

Os insumos para a produção do ABS são utilizados na produção de fibras acrílicas, que são os consumidores de acrilonitrila. A produção de SBR, borracha de estireno e butadieno, é o consumidor de butadieno e o poliestireno (PS), e o poliestireno é o responsável pelo uso de estireno[30,31].

3.4. HIPS (POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO)

O poliestireno de alto impacto (HIPS) é um poliestireno (PS) alterado com 5 a 10% de borracha (elastômero) de polibutadieno[32].

A matéria-prima para a produção do poliestireno de alto impacto é o estireno[33,34].

A tenacidade da matriz vítrea de poliestireno (PS) com a adição de borracha polibutadiênica tem como efeito um aumento da resistência ao impacto, formando o poliestireno de alto impacto (HIPS)[35,36]. A Figura 10 mostra a estrutura do poliestireno de alto impacto (HIPS)[37].

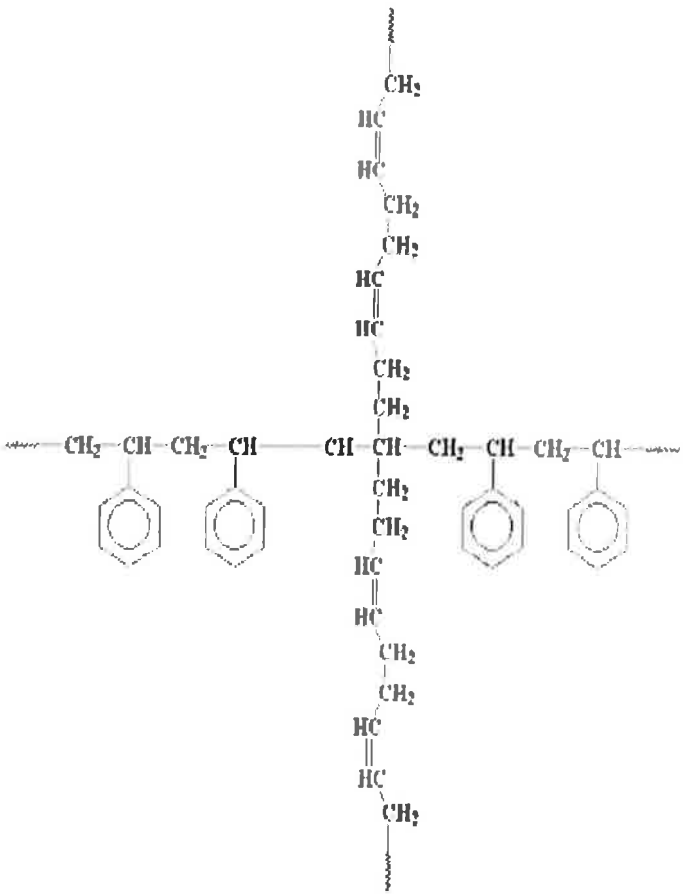


Figura 10 - Estrutura do poliestireno de alto impacto[37].

O poliestireno de alto impacto (HIPS) tem sido usado tanto em processos de moldagem por injeção como por extrusão. O HIPS é um material com aplicações na indústria de embalagens, brinquedos, carcaças de eletrodomésticos e equipamentos eletroeletrônicos[38].

3.5. RECICLAGEM DE PLÁSTICOS

A reciclagem de plásticos é utilizada para a transformação de materiais pós-consumo em matéria-prima para a produção de novos produtos, ou aproveitamento energético, onde se promove a queima dos plásticos[39].

A coleta e separação dos resíduos poliméricos são as primeiras etapas no processo de reciclagem. Os materiais segregados incorretamente podem gerar a contaminação de lotes de matéria-prima e formam produtos fora de especificação, prejudicando todo o processo de recuperação[5].

Para minimizar os problemas de coleta e separação dos resíduos plásticos pós-consumo no Brasil, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), por meio da NBR 13.230/1994[40], estabeleceu uma série de símbolos para facilitar a identificação e separação dos materiais poliméricos[40].

Alguns fatores econômicos como o custo da matéria-prima, a extração, o processamento e a escassez dos insumos pode ser um incentivo para a reciclagem, desta forma pode-se minimizar a disposição final dos resíduos plásticos em aterros sanitários[41].

Pode-se citar algumas formas de reciclagem, como por exemplo a primária ou pré-consumo; secundária ou pós-consumo; terciária e quaternária[42].

- Reciclagem primária ou pré-consumo

  A reciclagem primária é a transformação de materiais plásticos por tecnologias convencionais de processamento, onde o produto final tem as propriedades e desempenho equivalente ao fabricado com resinas virgens. Esta reciclagem acontece na indústria e são reaproveitados os resíduos de produção e peças com defeitos[42].

- Reciclagem secundária ou mecânica

  A reciclagem secundária ou mecânica em geral ocorre por meio de coleta de polímeros dos resíduos sólidos urbanos, da coleta seletiva e por catadores. Contudo a segregação realizada por catadores deve ser cuidadosa para evitar mistura de plásticos e, portanto a contaminação do produto final, que

possivelmente se apresentará fora de especificação e, portanto com pouca aplicação no mercado[42].

Este tipo de reciclagem pode passar pelas seguintes etapas[43].

•Catação: separação manual em uma esteira, realizada por catadores. A classificação dos plásticos é feita através da identificação dos tipos de plásticos contido em cada embalagem ou peça.

•Moagem: é a etapa onde os plásticos são triturados.

•Lavagem: os plásticos triturados passam pela etapa de lavagem com água para a retirada dos contaminantes.

•Secagem: esta etapa elimina o excesso de água do material picado que pode prejudicar no processamento dos materiais.

•Compactação: Depois da secagem, o plástico é compactado para a redução do volume e enviado à extrusora. O compactador é também utilizado para a incorporação de aditivos, cargas, pigmentos e lubrificantes.

•Extrusão: esta técnica é um processo de conformação mecânica ou plástica para dar forma aos materiais plásticos.

Na reciclagem do poliestireno (PS) durante a extrusão, este polímero gera gases, sendo necessário um sistema de degasagem ou um sistema de extrusão em cascata. No sistema de extrusão em cascata, o sistema é composto por duas extrusoras, sendo que a primeira extrusora realiza a filtragem e a degasagem, e a segunda produz o *"espaguete"* a ser granulado[26].

Na reciclagem do ABS, usam-se extrusoras em cascata e os recicladores utilizam como fonte de matéria-prima, os resíduos de ABS contendo acrílico e poliestireno como impurezas, e não conseguem a total eliminação dessas impurezas durante o processo de reciclagem. Se o material para ser processado na extrusora for rígido, alimenta-se a extrusora com borracha butílica para conseguir uma massa flexível e dessa maneira, facilitar o processamento do material na extrusora[26].

- Reciclagem terciária

Esta técnica envolve a transformação dos plásticos em produtos químicos ou combustíveis através de processos termoquímicos[44].

Entre os processos de reciclagem química, destacam-se:

•Hidrogenação: As cadeias dos polímeros são quebradas no tratamento com hidrogênio e calor, formando produtos para serem reprocessados em refinarias.

•Gaseificação: Os plásticos são aquecidos com ar ou oxigênio, formando gás de síntese contendo monóxido de carbono e hidrogênio.

•Quimólise: Consiste no rompimento parcial ou total dos polímeros em monômeros na presença de glicol/metanol e água.

•Pirólise: Consiste na quebra das moléculas dos plásticos pela ação do calor e na ausência de oxigênio. Este processo produz hidrocarbonetos para serem processados em refinaria.

- Reciclagem quaternária

A reciclagem quaternária ou recuperação energética consiste na queima dos resíduos plásticos para a geração de calor, vapor ou energia, este processo ocorre por meio da incineração[44].

A incineração de resíduos poliméricos oferece uma redução de 90 a 99 % em volume, diminuindo o descarte em aterros[44].

Na recuperação energética, a pirólise consiste na decomposição térmica sem oxigênio, com a temperatura entre 760 a 1400 °C, e o produto da pirólise constituem no resíduo gasoso e no óleo da pirólise[43].

Na reciclagem energética, a incineração trata-se da fragmentação térmica por oxidação e ocorre a formação dos resíduos sólidos (cinzas), resíduos gasosos e energia[43].

Como o consumo mundial de óleo, carvão e gás natural está em 86 % do total produzido para a geração de energia, o resíduo polimérico se torna uma possível alternativa para a substituição parcial dos recursos energéticos[43].

Com a Política Nacional de Resíduos Sólidos em vigor no Brasil, instituída pela Lei 12.305, os polímeros de resíduos eletroeletrônicos também se tornaram alvo do tratamento e gerenciamento de resíduos[45].

Para avaliar o tempo de vida útil, o melhor processo de tratamento e reciclagem de polímeros tem-se uma ferramenta de gestão conhecida como ACV - Análise de ciclo de vida do produto. Esta análise é baseada na série de normas técnicas, como a ISO 14000 do subcomitê SC5[46].

A Figura 11 mostra os índices de reciclagem mecânica de plástico pós-consumo[4].

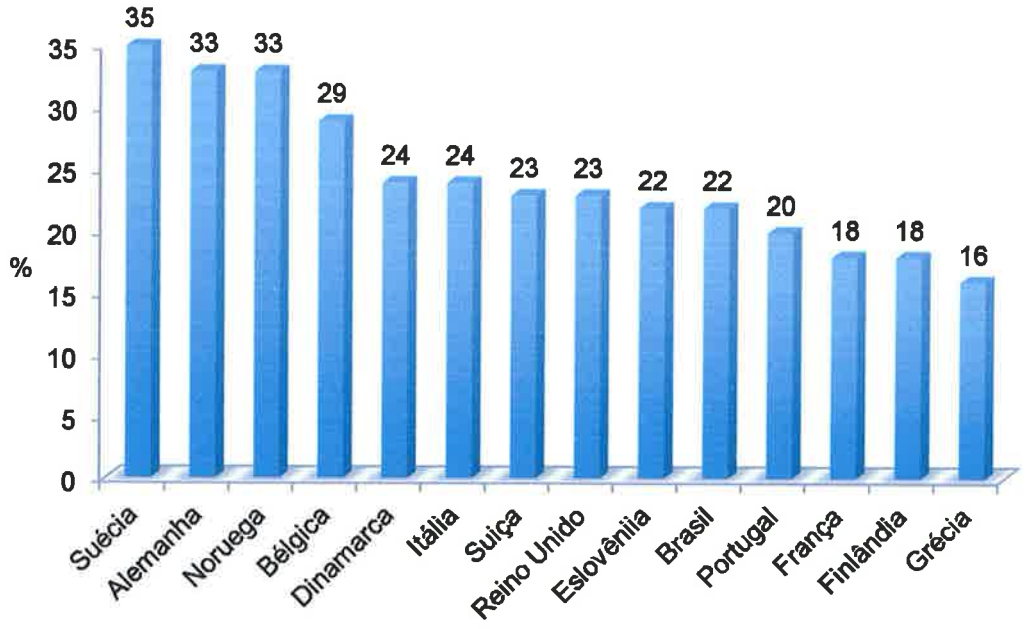


Figura 11 - Índice de reciclagem mecânica de plástico pós-consumo[4].

No Brasil, cerca de 22 % de plásticos pós-consumo foram reciclados em 2011, representando 1.077 mil toneladas. O Brasil ficou na décima posição mundial na reciclagem de plásticos, atrás da Suécia (35 %), Alemanha (33 %), Bélgica (29 %) e Itália (24 %), que incineram parte do plástico coletado[4].

3.6. FLOTAÇÃO DE POLÍMEROS

Algumas misturas de polímeros podem ser de difícil separação devido às propriedades físicas dos plásticos serem muito parecidas, como é o caso do ABS e PS ou ABS e HIPS. Como estes dois polímeros apresentam incompatibilidade no processo de extrusão sua separação é essencial para o processo de reciclagem[26].

Algumas técnicas de Tratamento de Minérios podem ser utilizadas para promover a separação do ABS e do HIPS provenientes de REEEs, a alternativa é a separação por flotação[47,48].

A técnica de flotação foi desenvolvida para beneficiamento de minérios e tem como princípio a adição de produtos químicos com a finalidade de induzir características hidrofóbicas ou hidrofílicas a alguns materiais, desde que o mesmo se encontre em uma solução aquosa[49,50]. Se injetar ar na suspensão e se prover uma espuma estável, as partículas hidrofobizadas se separam na espuma e as partículas hidrofilizadas afundam, sendo separadas no fundo do equipamento[49].

Portanto a flotação é uma técnica que promove a seletividade na separação dos materiais, contudo alguns aspectos sobre tamanho de bolhas de ar e a escolha de produtos químicos devem ser estudados de acordo com o material que se deseja segregar[51,52].

O produto químico para proporcionar as características hidrofóbicas ou hidrofílicas deve ser selecionado de acordo com as propriedades apolares ou polares de cada material, isto é, uma substância hidrofóbica é aquela na qual a superfície do material tem características apolares e portanto mais afinidade com o ar do que com a água. A substância hidrofílica é aquela cuja superfície é polar, com afinidade com a água[53,54,55,56].

Os produtos químicos que podem colaborar com a flotação de materiais plásticos podem ser classificados como: depressores, ativadores, reguladores de pH, dispersantes, e espumantes[57,58,59]. No caso da separação de plásticos, como as superfícies são hidrofóbicas de por si, não há necessidade de coletores[49].

A flotação de plásticos pode ocorrer através de interface água/ar, água + álcool/ar e água + ácido acético/ar[60,61].

Alguns mecanismos podem ser considerados na coleta (adsorção de coletores ou depressores/ativadores) de minérios[49], que segue 3 etapas:

1. Atração eletrostática;
2. Adsorção física;
3. Adsorção química.

No caso dos plásticos, a adsorção se resume à atração eletrostática, que pode ser promovida pela adição de produtos químicos[56,49].

Na célula pneumática de flotação, a alimentação das partículas plásticas é introduzida na parte superior do equipamento, e o ar injetado na sua base é para a produção das microbolhas. As partículas plásticas afundam na polpa e encontram as microbolhas de ar que estão em fluxo ascendente e colidem com as partículas[49].

As partículas plásticas capturadas pelas microbolhas de ar são arrastadas para a parte superior e são descarregadas pela espuma da célula pneumática. As partículas que não são carregadas pelas microbolhas de ar, continuam o percurso descendente pela célula pneumática e são descarregadas pelo fundo da base[49].

A flotação é conhecida e aplicada na separação de minérios e pode ser empregada na separação de plásticos. Na flotação de plásticos, os fatores importantes para a separação dos polímeros não se resumem apenas ao controle da concentração e tipo do produto químico utilizado, mas na compreensão no processo, do sistema sólido, líquido e ar[56].

O motivo de se utilizar a flotaçãoo é que os plásticos são difíceis de separar dada a semelhançaa de seus pesos específicos que impedem a utilização de métodos densitários[56]. A separação desses polímeros é importante, devido à incompatibilidade de ambos os polímeros no processo de extrusão. Os efeitos contaminantes no processo de reciclagem, podem causar alterações nas propriedades mecânicas e química do produto final[26].

A separação por flotação também se torna difícil porque ambos os plásticos (ABS e HIPS) são repelentes à água (hidrofóbicos) e para que ocorra a separação é necessário reduzir a hidrofobicidade de uma das espécies mediante o uso de produtos químicos de superfície[56].

De acordo com Fraunholcz[56], a compreensão do processo de separação do materiais poliméricos, deve-se iniciar na preparação e caracterização das amostras dos plásticos, pois no processo de cominuição existem alguns fatores importantes a

serem considerados como a massa molecular dos polímeros, a força de interação entre as macromoléculas, assim como a velocidade de corte das partes plásticas. Além dessas informações, outros pontos são interessantes e serão destacados como a estrutura molecular dos polímeros, o ângulo de contato dos plásticos com a água, a energia livre de superfície e a polaridade.

Com relação à estrutura molecular dos polímeros, a hidrofobicidade se deve à presença de radicais polares na cadeia como grupos carboxílicos, hidroxilas entre outros[56].

Com o ângulo de contato pode-se verificar a afinidade do líquido na superfície do material polimérico. A atração do polímero na interface líquido/ar e a molhabilidade seletiva na interface sólido/líquido são determinados pela hidrofobicidade do sólido, e através do ângulo de contato, é possível mostrar a hidrofobia ou a hidrofilia de um material polimérico[56].

Fraunholcz[56] constatou que no conjunto bolha de ar e partícula hidrofóbica, ocorre a atuação de forças que dominam a estabilidade do conjunto, assim como as forças externas que são contrárias à força de adesão do conjunto. Este fato é importante, uma vez que a ação dos produtos químicos na superfície dos polímeros depende dessas forças que atuam nas superfícies dos sistema sólido, líquido e ar.

Um ponto interessante é que a força necessária para romper a força de adesão do conjunto é demonstrada pela equação do trabalho de adesão ou mais conhecida como a equação (1) de Dupré[56]:

$$W_{sol}^{ar} = \Upsilon_{liq}^{ar} + \Upsilon_{sol}^{liq} - \Upsilon_{sol}^{ar} = \Upsilon_{liq}^{ar} . (1 - \cos\theta) \qquad \text{eq.(1)}$$

Onde:

Υ_{sol}^{ar} = energia superficial do sólido - ar

Υ_{sol}^{liq} = energia superficial do sólido - líquido

Υ_{sol}^{ar} = energia superficial do líquido - ar

θ = ângulo de contato

Com a equação de Dupré, é possível constatar que quanto maior o ângulo de contato, maior é o trabalho de adesão entre a bolha de ar e o sólido e com isso o conjunto é mais resistente às forças externas do que às forças de adesão[56].

Um outro fator importante é a tensão superficial, pois os plásticos são grupos de materiais com baixa energia de superfície. A alteração da tensão superficial no meio aquoso é possível com a adição de produtos químicos que vão modificar a superfície sem alterar as demais propriedades do sistema[56].

A molhabilidade de um sólido pode ser alcançada através da redução da tensão superficial do líquido, ou seja, o meio líquido deve ter a tensão superficial menor do que a tensão superficial crítica do sólido, para o sólido deprimir[56].

Um detalhe interessante é que com a redução da tensão superficial na interface líquido/ar, eleva-se o tempo de vida das bolhas devido à maior capacidade de expansão das paredes das bolhas de ar. A intenção de aumentar o tempo de vida das bolhas de ar é de conseguir formar bolhas de tamanhos menores e com isso obter uma espuma estável na superfície da polpa, além de um equilíbrio na dispersão do ar na célula de flotação[56].

Na célula de flotação, deve-se observar que o conjunto bolha de ar e partícula flotará se o peso específico do conjunto for menor do que o peso específico do líquido, mas além disso, temos outros fatores acontecendo que devem ser controlados, como o tamanho das bolhas de ar, o espalhamento dessas bolhas de ar na superfície da partícula, a área da superfície da partícula coberta com as bolhas de ar, o tamanho da partícula, o peso específico do conjunto bolha de ar e partícula e a área específica da partícula[56].

Uma maneira de se calcular o peso específico teórico do conjunto bolha de ar e partícula, é mostrado por Fraunholcz[56] conforme abaixo:

$$\rho_{bp} = \frac{\rho_p . v_p}{v_p + n . v_b} \qquad \text{eq.(2)}$$

Onde:

ρ_{bp} = peso específico do conjunto bolha de ar e partícula

ρ_p = peso específico da partícula

v_p = volume da partícula

v_b = volume da bolha

n = número de bolhas grudadas na superfície da partícula = $\frac{\pi}{4} . \frac{A_p}{A_b}$

A_p = área da partícula = $\pi . d_p{}^2$

d_p = diâmetro da partícula

A_b = área da bolha = $1{,}26 . \frac{\pi}{4} . {d_b}^2$

d_b = diâmetro da bolha de ar

Na flotação de plásticos, o tamanho da partícula é maior do que na flotação mineral e isso se deve à baixa energia superficial e peso específico dos polímeros. Na flotação de minérios, as bolhas de ar de tamanho entre 0,5 μm e 1,0 μm conseguem carregar várias partículas de minério. Com as partículas plásticas como são maiores do que as bolhas de ar, várias bolhas de ar irão grudar na superfície da partícula[56].

Fraunholcz[56] constatou que o tamanho das partículas influencia a velocidade de flotação porque aumenta o peso específico do conjunto bolha de ar e partícula e que partículas menores que 1 mm diminuem a seletividade no processo de flotação.

O ar injetado fornece a agitação que aumenta o contato do ar com as partículas, de modo que as partículas hidrofóbicas grudam nas bolhas de ar, são transportadas pelas espumas e retiradas por meio de transbordo para fora da célula. Aumentando a agitação, aumenta a possibilidade das bolhas de ar destacarem-se da superfície do plástico. As partículas hidrofílicas que não foram carregadas pelas bolhas de ar, ficam na polpa, afundam e são descarregadas pela base da célula pneumática[56].

Fraunholcz[56] discutiu a importância da agitação do fluxo de ar com a polpa, uma vez que as bolhas de ar não se movimentam na superfície dos plásticos e com isso o conjunto bolha de ar e partícula necessita do contato e da variação de força e pressão em condições de agitação. Em casos de muita agitação, pode ultrapassar os limites de resistência das ligações de contato do conjunto bolha de ar e partícula. A quebra dessas ligações faz com que ocorra a separação das bolhas de ar com as partículas e a partícula afunda.

Uma agitação suave faz com que a ascenção das bolhas de ar no interior da célula de flotação seja mais lenta, aumentando assim o contato entre as partículas e as bolhas de ar. Com o controle de vazão de ar é possível controlar o tamanho das bolhas de ar e a formação de bolhas menores ajuda no espalhamento do ar na célula, além de sofrer menor influência das forças externas, uma vez que essas forças externas aumentam com o aumento do tamanho das bolhas de ar[56].

3.6.1. Energia Livre Interfacial

No processo de flotação, a tensão superficial é uma grandeza interfacial que se revela na interface líquido/ar, mas o seu conceito não é simples e devem ser considerados os conceitos mecânico, termodinâmico e químico[49]. Em um sistema no qual um líquido está em contato com o seu vapor, para aumentar a área da interface, faz-se necessário trazer moléculas do seio do líquido para a superfície, de forma que o trabalho deve ser realizado de modo contrário das forças coesivas do líquido. A energia livre molar na região da superfície do líquido é maior do que no seio do líquido[62].

De acordo com Thomas Young, que em 1805 mostrou a relação entre as propriedades mecânicas da superfície com as de uma membrana esticada sobre a superfície e num estado de tensão, de modo que a tensão é considerada como uma pressão negativa e a pressão como sendo a força por unidade de área, a tensão superficial é força por unidade de comprimento. Desse modo, a tensão superficial atua de forma paralela à superfície e puxa para dentro de maneira contrária ao aumento da área da superfície[62].

A variação de energia livre de superfície para as interfaces líquido/ar e líquido/líquido é o mesmo que a tensão interfacial e assim, a tensão interfacial pode ser referida de um modo geral para qualquer interface. Podemos referir como a tensão superficial sendo a tensão interfacial quando aplicado a interfaces líquido/ar[49].

Os valores de energia livre superficiais e interfaciais de uma fase sólida são difíceis de se medirem por medidas diretas porque para isso seria necessário contrair a superfície de um sólido sem produzir tensões no interior da fase[63].

Conforme Fowkes[64], a forma de se obter a componente dispersiva da energia livre interfacial seria através de métodos indiretos como a da energia livre de adsorção e dos calores de imersão. Um dos métodos mais usados está relacionado com o ângulo de contato, devido à facilidade de o medir nas superfícies dos sólidos.

Segundo Drzymala[65], um sistema formado por uma gota de um líquido sobre um substrato sólido em meio gasoso (Figura 12), tem como definição de ângulo de contato como sendo o ângulo formado entre a reta tangente ao perfil da gota e no

ponto de contato entre a bolha e a partícula, e outra tangente à interface sólido/líquido, de contato entre as fases participantes dos sistema sólido/líquido/gás.

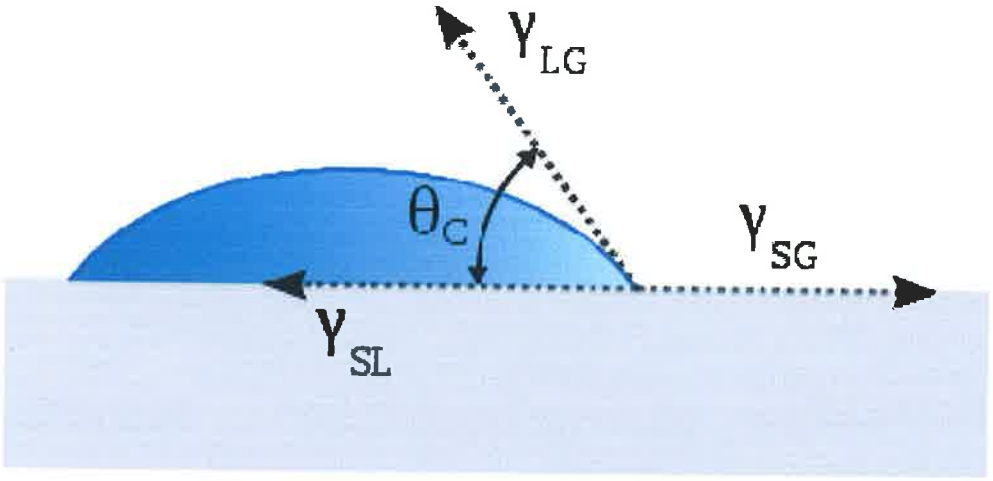


Figura 12 - Ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície[55].

As energias livres interfaciais são ligadas ao ângulo de contato pela equação de Young[65,66], conforme abaixo:

$$\Upsilon_{sol}^{gas} = \Upsilon_{sol}^{liq} + \Upsilon_{liq}^{gas} \cos \theta \qquad \text{eq.(3)}$$

Onde:

Υ_{sol}^{gas} = energia superficial do sólido - gas

Υ_{sol}^{liq} = energia superficial do sólido - líquido

Υ_{liq}^{gas} = energia superficial do líquido - gas

θ = ângulo de contato

3.6.2. Molhabilidade

De acordo com Adamson[66], a força de coesão entre as moléculas líquidas e as forças de adesão entre o líquido com o sólido, determinam através dessas forças, o ângulo de contato θ, que o líquido faz com o sólido. Se o ângulo de contato θ for

menor de 90°, o líquido molha a superfície do sólido; um ângulo de contato maior que 90°, o líquido não molha a superfície do sólido[66].

O inverso da molhabilidade se procede na adesão de uma partícula em uma bolha de ar, na troca de uma unidade de área da interface sólido/líquido pela interface sólido/ar. No processo de separação, as partículas hidrofóbicas em contato com as bolhas de ar grudam e são retiradas do sistema enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na polpa, mesmo que estejam em contato com as bolhas de ar[67].

De uma forma geral os polímeros são hidrofóbicos e a Figura 13 mostra uma gota de água sobre a superfície de um polímero.

Figura 13 - Foto ampliada de uma gota de água sobre uma placa de HIPS.

Como pode ser observado na Figura 13, a água tende a um formato de esfera sobre a superfície do plástico, e não mostra possibilidade de se espalhar sobre a superfície[54].

Na flotação para haver a separação, pode ser feito com a ajuda de tensoativos ou com surfactantes[56,68,69].

Durante o processo de flotação, deve-se atentar que, independente de se a partícula é hidrofóbica ou hidrofílica, estas podem ser arrastadas para a espuma devido ao fluxo ascendente da polpa e esse arraste é chamado de arraste hidrodinâmico. Segundo Trahar[70], a probabilidade é maior de ocorrer o arraste hidrodinâmico com partículas de tamanho menores que 50 μm.

Finch e Dobby[71] concluíram que alguns critérios devem ser seguidos para que uma partícula consiga flotar, como o afinamento do filme aquoso entre a bolha e a partícula, assim como a ruptura da bolha deve acontecer em um certo intervalo de tempo, de tal maneira que seja possível retirar o material na espuma.

Como o desempenho da flotação é influenciado pela interação entre o liquido e o sólido, é sendo necessária a compreensão da molhabilidade, de modo que uma superfície depende do equilíbrio das interfaces envolvendo as três fases: sólido, líquido e ar. Como se trata de um equilíbrio de tensores, a tensão superficial pode influenciar o ângulo de contato e este por sua vez, representa uma medida quantitativa da molhabilidade[72].

As tensões superficiais estão relacionadas ao trabalho de adesão do líquido ao sólido e ao trabalho de coesão do líquido, conforme o desenvolvimento das equações (4) e (5) feitas por Dupré[72]:

$$W_a = \Upsilon_{SV} + \Upsilon_{LV} - \Upsilon_{SL} \qquad \text{eq.(4)}$$

$$W_c = 2\Upsilon_{LV} \qquad \text{eq.(5)}$$

Onde:

W_a = trabalho necessário para eliminar uma interface sólido/líquido, resultando nas interfaces líquido/gás e sólido/gás.

W_c = trabalho indispensável para dividir uma coluna de líquido de área unitária de 1cm^2 no meio, formando assim duas interfaces de líquido/gás.

Dessa maneira, o líquido molhará um sólido quando as forças de adesão sólido/líquido forem maiores que as forças de coesão no líquido e Leja desenvolveu um coeficiente de espalhamento denominado de S, conforme abaixo[72]:

$$S = W_a - W_c \qquad \text{eq.(6)}$$

$$S = \Upsilon_{SV} - \Upsilon_{LV} - \Upsilon_{SL} = -\Delta G \qquad \text{eq.(7)}$$

Rabockai[73] esclarece que se, S>0, o ΔG é negativo e dessa forma o sólido será molhado pelo líquido. Para o S<0, o ΔG será mínimo e o sólido será parcialmente molhado pelo líquido.

Pela equação de Young, obtem-se as seguintes expressões:

$$\Upsilon_{sol}^{gas} = \Upsilon_{sol}^{liq} + \Upsilon_{liq}^{gas} \cos\theta \qquad \text{eq.(8)}$$

$$W_a = \Upsilon_{LV}\,(cos\theta + 1) \qquad \text{eq.(9)}$$

$$S = \Upsilon_{LV}\,(cos\theta - 1) \qquad \text{eq.(10)}$$

Para θ = 0°, S ≥ 0 e então o líquido molha o sólido e se θ > 0°, S < 0 e o líquido molhará parcialmente o sólido e com isso demonstra que o ângulo de contato é uma maneira de de medida da molhabilidade[74].

Para $W_a \geq W_c$, S ≥ 0, θ = 0°, o líquido molhará o sólido e se Wa < Wc, S < 0 e o líquido não molhará o sólido, formando gotas com θ > 0° [66].

Os sólidos de baixa energia são constituídos de sólidos de baixo ponto de fusão e a energia livre superficial pode variar de 25 a 100 erg/cm^2 [75]. Na Tabela 2 estão descritos os ângulos de contato da água com alguns plásticos virgens e as respectivas energias superficiais[48].

Tabela 2 - Energias superficiais e ângulos de contato da água com os plásticos[48].

	$\Upsilon_{S/A}$ (mN/m)	Ângulo de Contato (θ °)
PS	43,0	86,3
ABS	42,7	83,7
PVC	42,2	84,6
PP	32,7	96,3
POM	44,9	71,2
PA6	43,8	61,4

3.6.3. Método de Determinação de Tensão Superficial ou Interfacial de Polímeros

Os métodos de determinação da tensão superficial ou interfacial de polímeros são divididos em dinâmicos, reológicos e estáticos[76].

Os métodos dinâmicos medem somente a tensão interfacial entre os polímeros e são desenvolvidos por meio de uma película de um polímero dentro de um outro polímero. São conhecidos também como método da fibra quebrante ou da fibra inserida[76].

- Método da fibra quebrante[76]: a determinação da tensão interfacial é realizada pela deformação de uma fibra de um fluído inserido em um outro. A fibra deve ter um comprimento de no mínimo 40 vezes maior do que o seu diâmetro para então ser colocada dentro de um outro polímero. Desse modo, a fibra altera o seu formato em uma senóide até o formato de gotas.

  O cálculo da tensão superficial é feito, levantando a curva da instabilidade de uma fibra longa de um polímero amolecido dentro de uma matriz em função do tempo.

  Os pontos negativos deste método é que não pode ser utilizado para polímeros com temperaturas de amolecimento próximas e na determinação de tensões interfaciais muito baixas.

- Método da fibra inserida[76]: a tensão interfacial é determinada através da retração de uma fibra curta de um polímero amolecido, colocado no interior de um outro polímero amolecido. Com a retração da fibra, esta passa a ter o formato de uma esfera. A partir deste método da fibra curta, foi possível determinar a tensão superficial através do estudo da evolução do raio equivalente da fibra em função do tempo. Uma desvantagem deste método, é com relação ao longo tempo na realização dos ensaios.

  Uma observação deve ser citada de que este método não pode ser utilizado para polímeros com diferenças menores que 10°C entre as suas temperaturas de transição vítrea, no caso de polímeros amorfos e a diferença abaixo de 10°C entre as temperaturas de fusão para os polímeros semi-cristalinos.

Os métodos estáticos têm como princípio a avaliação do perfil de uma gota no equilíbrio mecânico e são citados os tipos em pendente, séssil ou girante[76].

- Método da gota pendente[76]: a tensão superficial é determinada através do perfil de uma gota pendente em ar e em equilíbrio mecânico. A tensão interfacial é deduzida por meio do perfil de uma gota de um líquido mais espesso dentro de um outro líquido menos espesso e em equilíbrio mecânico.

  As desvantagens deste método consistem de que os polímeros utilizados necessitam ter uma diferença significativa de peso específico para que se consiga formar a gota. Os polímeros precisam ter índices de refração diferentes para que se consiga enxergar o contorno da gota e em caso de polímeros opacos não é possível utilizar este método. Outro ponto negativo é que o tempo necessário para atingir o equilíbrio mecânico da gota é longo.
- Método da gota séssil[76]: a determinação da tensão interfacial se procede com o depósito de uma gota de um líquido sobre uma superfície lisa dentro de um segundo meio líquido de peso específico menor. A tensão superficial por sua vez é determinada pelo depósito de uma gota de um líquido sobre uma superfície lisa em contato com o ar atmosférico. A tensão superficial é a tensão interfacial entre a gota e o ar atmosférico.

  Neste método a determinação da tensão interfacial ou superficial é feita pelo formato da gota no equilíbrio mecânico e este formato da gota fixa o equilíbrio das forças de gravidade e de superfície. Conforme mencionado, com este método é possível determinar os ângulos de contato de um líquido na superfície de um substrato sólido, assim como a tensão superficial do sólido.

  Uma observação a ser considerada neste método é de que se necessita de um tempo longo para atingir o equilíbrio mecânico da gota, assim como a dificuldade de se determinar o momento correto deste equilíbrio mecânico.
- Método da gota girante[76]: para medir a tensão interfacial por este método, deve-se colocar uma gota de um líquido com peso específico menor em um outro líquido de peso específico maior. Os dois líquidos são transferidos em um tubo horizontal e este tubo é girado em torno do seu eixo com uma velocidade constante. Em função da rotação, ocorrem deformações na gota. Para determinar a tensão interfacial é necessário o valor da velocidade de rotação

do tubo, assim como as medidas das diferenças do peso específico entre os líquidos.

Este método tem limitação como de que os polímeros precisam ter diferentes índices de refração para ser possível a visualização do contorno da gota. Neste método, não é possível utilizar materiais opacos e o equipamento é de difícil manuseio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A técnica de flotação foi escolhida para conseguir os objetivos propostos neste estudo, a separação entre o ABS e o HIPS para a reciclagem.

Os polímeros estudados foram retirados de REEE fornecidos pelo CEDIR-Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática da USP.

Após a etapa do desmonte manual, para separar os componentes de ABS e HIPS dos equipamentos obsoletos, estes plásticos foram cominuídos no moinho de facas, separados pelo tipo e cor e realizada a separação granulométrica.

Neste capítulo serão descritos os métodos de preparação dos materiais, os parâmetros para os ensaios de flotação, assim como os equipamentos utilizados para estes fins.

4.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

O desmonte manual foi realizado para separar os componentes plásticos de impressoras e teclados obsoletos. A abertura dos equipamentos foi feita com o auxílio de ferramentas como chave de fenda, alicates, pinça e chaves Torx e Phillips.

Os componentes encontrados nas impressoras foram: motor, roletes, roldanas, cabo de alimentação, circuito eletrônico, bandeja de papel, tampa frontal, cartuchos, conectores, presilhas, correia dentada, guia de papel, acoplador, molas do tracionador, tampa traseira, gabinete, cinta, porta de interfaces e vidro do scanner.

Os principais componentes encontrados nos teclados de computadores foram: cabo de alimentação, fios elétricos e teclas.

A separação destes materiais foi feita por seleção manual. As partes plásticas foram segregadas por tipo de plástico e cor.

Os plásticos de cores diferentes tinham a finalidade de tornar fácil a análise do resultados nos ensaios de flotação.

Os plásticos separados de ABS e HIPS foram cominuídas separadamente pelo tipo do plástico e por cor, em um moinho de facas modelo FA2305 da marca RONE.

Primeiro, as amostras foram cominuídas usando grelha de 9 mm e depois foram repassadas na grelha de 6 mm.

As partículas moídas dos dois tipos de plásticos foram submetidas a ensaio de classificação granulométrica usando peneiras vibratórias. Utilizou-se uma agitador de peneiras da marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda. As telas utilizadas foram de aberturas de: 5,66 mm; 2,83 mm; 2,00 mm; 1,00 mm; 0,50 mm e 0,30 mm, além do fundo e da tampa. As amostras foram de aproximadamente 100 g de cada plástico e permaneceram no agitador por 20 minutos.

Fraunholcz[56] estudou a separação de ABS e PS (poliestireno) em célula de flotação, tendo chegado a separação ótima na faixa de granulometria entre +2,80 - 5,00 mm. Assim, adotou-se, neste estudo, a fração granulométrica de +2,00 - 2,83 mm (-6 + 9 #).

4.1.1. **Determinação da Massa Específica dos Plásticos**

Para o ensaio de medida da massa específica das amostras de plásticos foi utilizado um picnômetro[77].

Para a determinação da massa específica dos plásticos, foi medida a massa da amostra de cada plástico e foi denominada de m. Encheu-se o picnômetro com água deionizada, evitando a formação de bolhas de ar e acertou-se o nível da água pela marca do frasco. Mediu-se a massa do picnômetro com água que foi denominado de M_1.

Esvaziou-se o picnômetro e adicionou-se a amostra do plástico. Encheu-se o picnômetro com água para evitar a formação de bolhas de ar e acertou-se o nível da água pela marca do frasco. A medida da massa do picnômetro com água e com a amostra correspondeu a M_2.

Calculou-se a massa da água deslocada pelo sólido pela diferença:

$$m' = (M_1 + m) - M_2 \qquad \text{eq.(11)}$$

Calculou-se o valor da massa específica da amostra pelo quociente:

$$d = (m / m') \qquad \text{eq.(12)}$$

4.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Nos trabalhos experimentais foram utilizadas as soluções de álcool etílico e de ácido acético em diferentes concentrações. O efeito da concentração da solução na flotação é uma variável importante, no qual a concentração em excesso pode deprimir ambos os plásticos e na concentração insuficiente, desloca para a flotação ambas as espécies dos plásticos devido ao caráter hidrofóbico.

4.2.1. **Solução de Álcool Etílico**

Para a preparação das soluções de álcool etílico, foi utilizado álcool etílico absoluto e pureza de 99,5%. Pesaram-se as quantidades de água deionizada e o etanol em uma balança modelo AS5000C, marca Marte, semi analítica com uma precisão de 0,1 g. O volume de cada solução foi de 3 L, para os ensaios na célula de flotação.

A Tabela 3 mostra a identificação de cada solução e as respectivas concentrações utilizadas nos experimentos de flotação.

Tabela 3 - Solução de álcool etílico utilizado no ensaio de flotação.

Identificação da Solução	Concentração (% massa)
ET05	5
ET10	10
ET12	12
ET13	13
ET15	15
ET20	20
ET25	25
ET30	30

As soluções preparadas para o experimento de flotação foram armazenadas em bombonas de 5L e foi utilizado o alcoômetro para a correção do teor de etanol evaporado nos ensaios de flotação.

4.2.2. **Solução de Ácido Acético**

Para a preparação das soluções de ácido acético glacial, foi utilizado o ácido acético P.A. (para análise) e pureza de 99,8. Pesaram-se as quantidades de água deionizada e ácido acético, na mesma balança usada nos ensaios com álcool.

A Tabela 4 mostra a concentração de cada solução de ácido acético e a identificação utilizada nos ensaios de flotação.

Tabela 4 - Solução de ácido acético utilizado no ensaio de flotação.

Identificação da Solução	Concentração (% massa)
AA05	05
AA10	10
AA15	15
AA20	20
AA23	23
AA25	25
AA30	30
AA40	40
AA50	50

As soluções preparadas de ácido acético, para o experimento de flotação foram armazenadas em garrafas de vidro de cor escura e não foram reutilizadas nos ensaios de flotação.

4.2.3. **Célula Pneumática de Flotação**

Os ensaios de flotação foram realizado sem uma célula pneumática no formato de uma coluna de vidro de 1,05 m de altura e 8 cm de diâmetro, construída e

projetada para esta pesquisa. A Figura 14 mostra o esquema completo das dimensões da célula de flotação utilizada nos experimentos.

Na base da célula de flotação foi colocada uma placa porosa de pó de vidro sinterizado para a injeção de ar comprimido e para a formação de bolhas de ar. O ar que atravessa a placa forma minúsculas bolhas de ar e quanto menores as bolhas, melhor a interação com as partículas a serem flotadas.

A célula de flotação é dotada de três saídas para espuma e estas saídas foram feitas para possibilitar eventual variação da altura da espuma nos ensaios, possibilitando também a operação com diferentes volumes de solução. As tampas foram confeccionadas para que quando se utilizava maior quantidade de solução, tampavam-se as saídas inferiores com as tampas esmerilhadas.

O comprimento da célula de flotação visava atingir melhor seletividade na flotação e permitir que as partículas hidrofóbicas sedimentando sejam coletadas pelas bolhas ascendentes de ar. Pela lateral na base da coluna era injetado ar comprimido e a vazão era controlada utilizando-se um rotâmetro.

A célula de flotação e a base eram encaixadas e durante os ensaios, para garantir uma boa vedação no encaixe das duas partes, foi utilizada fita de teflon nas partes esmerilhadas. Ao final de cada experimento, desligava-se o ar comprimido, sendo que as partículas que estavam no fundo da base eram recolhidas, após a retirada de toda a polpa pela torneira lateral da base.

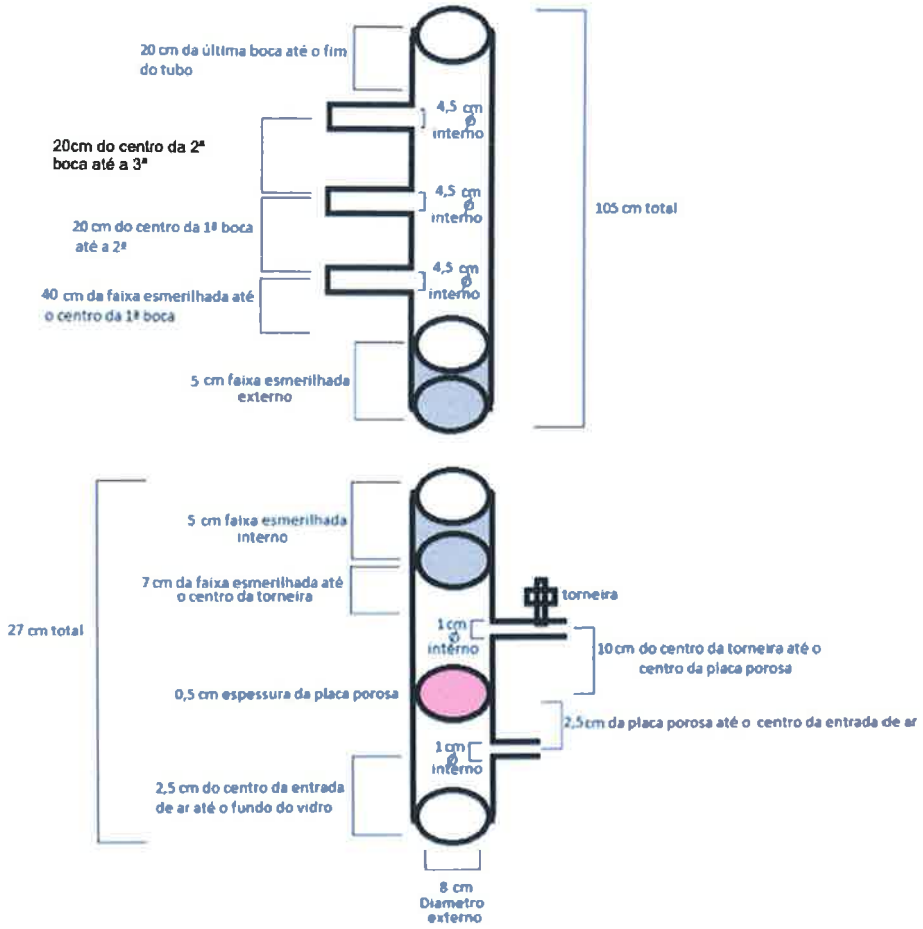


Figura 14 - Esquema do equipamento usado nos ensaios de flotação, em destaque as dimensões e a posição das aberturas para injeção de ar comprimido e a retirada do reagente.

A Figura 15 mostra o equipamento utilizado nos experimentos, montada em um tripé e vazia.

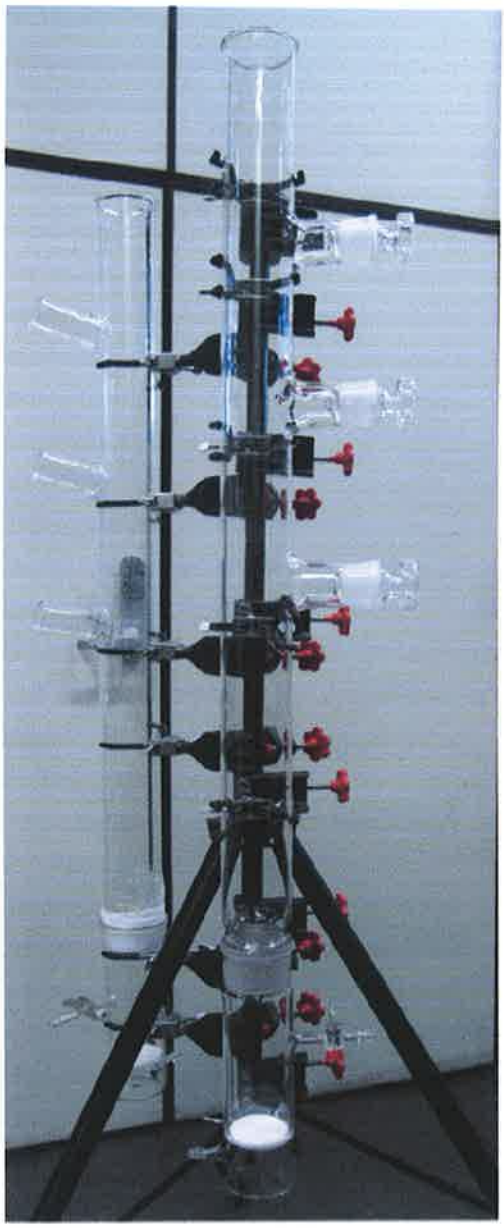


Figura 15 - Fotografia da célula de flotação vazia.

A Figura 16 mostra a parte inferior que é a base, com a entrada de ar comprimido, a placa porosa e uma torneira para a retirada do reagente ao final de cada experimento.

Figura 16 - Fotografia da base da célula de flotação.

4.2.4. Ensaio de Flotação com Solução de Álcool Etílico

Os ensaios foram realizados na célula de flotação no formato de uma coluna de vidro com cerca de 3 L de solução de água deionizada e álcool etílico com um sistema de injeção de ar comprimido. Foram utilizadas misturas contendo 10 g de ABS granulado e 10 g de HIPS granulado e a vazão de ar comprimido foi inicialmente de 3L/min e para a retirada do plástico flotado, a vazão foi elevada para 8L/min. O tempo de condicionamento das amostras na coluna de flotação foi de 5 minutos e o tempo de coleta do material transbordado foi de 5 minutos em todos os experimentos.

A espuma com o plástico flotado foi coletada por transbordamento em um béquer com uma peneira e a solução de água e álcool foi recuperada.

Ao final dos ensaios, desligava-se o ar comprimido e todas as partículas que não tinham sido flotadas ficavam retidas na base da coluna. A solução foi retirada da célula de flotação e as partículas que ficaram retidas na base foram recolhidas.

As partículas recolhidas foram lavadas com água deionizada e colocadas em uma placa de Petri para a secagem em estufa a 55°C por 24 horas. As partículas foram retiradas da estufa, resfriadas em um dessecador por 1 hora e depois foram separadas pelo tipo dos plásticos com uma pinça e medida a massa de cada tipo de plástico, numa balança modelo Adventure, marca HausCorp., com uma precisão de 0,001 g.

Dessa forma, foi calculada a recuperação entre o material flotado e o deprimido, que ficava retido na célula de flotação.

Para cada concentração das soluções de água e álcool seguiu-se o procedimento acima descrito. Os ensaios de flotação foram realizados em triplicatas. O resultado adotado foi a média dos três experimentos realizados e as soluções utilizadas nos ensaios foram recuperadas por filtração utilizando papel de filtro qualitativo de passagem rápida, para a separação das impurezas.

Como os ensaios eram repetidos usando a mesma solução, foi necessário, periodicamente o ajuste das concentrações de álcool antes do novo ensaio. Para o ajuste da concentração de álcool foi utilizado um alcoômetro para a determinação do teor de álcool das soluções.

4.2.5. **Determinação do Teor de Álcool na Solução de Etanol**

A alcoometria é a determinação do grau alcoólico das misturas de água e álcool etílico. O valor alcoométrico volumétrico de uma solução de água e etanol é expresso pelo número de volume de etanol, na temperatura de 20°C, em 100 volumes desta mistura, sendo expresso em porcentagem em volume (V/V)[78].

A Figura 17 mostra o alcoômetro utilizado para a determinação do teor de álcool etílico nas soluções de água e etanol.

Figura 17 - Alcoômetro. Instrumento utilizado na determinação do teor de etanol nas soluções de água e álcool etílico.

O alcoômetro centesimal é destinado para a determinação do grau alcoólico das soluções de água e álcool etílico, indicando somente a concentração do álcool em volume e é expresso pela unidade grau Gay-Lussac (°G.L)[78].

4.2.6. **Ensaios de Flotação com Solução de Ácido Acético**

Os ensaios de flotação usando soluções aquosas de ácido acético e foram feitos de forma análoga ao descrito para os ensaios com soluções contendo álcool etílico, todavia, nos presentes ensaios das soluções aquosas de ácido acético não foram realizadas os ajustes das concentrações para a sua recuperação, ou seja, cada ensaio foi realizado com nova solução.

4.2.7. **Ensaios de Flotação com Reagentes Industriais**

Como os ensaios anteriores foram feitos com reagentes P.A. (para análise), surgiu a necessidade de verificar o comportamento dos produtos químicos comerciais. Para isto foram utilizadas:

-álcool etílico doméstico (46° INPM - Coperalcool);
-álcool combustível hidratado (posto de combustível – Petrobrás);
-vinagre (acidez de 4% - Qualitá).

O etanol doméstico ou álcool etílico para limpeza 46° INPM, corresponde à unidade usada pelo Instituto Nacional de Pesos e Medidas (INPM), na quantidade em gramas de etanol absoluto contido em 100 gramas de mistura de água e álcool etílico.

No caso do álcool etílico de 46° INPM, o teor corresponde a 46% em massa de etanol e 54% em massa de água. A composição do etanol para limpeza de marca Coperalcool é de água, álcool etílico e o amargurante benzoato de denatônio.

Conforme a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ do Álcool Etílico Hidratado e Combustível da BR Distribuidora[79], a composição do álcool combustível hidratado é de uma mistura contendo 92,6% a 93,8% em massa de etanol; 6,2% a 7,4% em massa de água e a gasolina é adicionada na mistura como desnaturante, na concentração de no máximo 30 mL/L.

O vinagre utilizado nos experimentos da marca Qualitá, tem a composição de 4% de ácido acético e contém o conservador metassulfito de potássio.

4.3. MOLHABILIDADE

4.3.1. **Gota Séssil**

Para os ensaios de medição de ângulo de contato, foram usadas placas de ABS e HIPS de 5 cm^2. As placas de ABS e HIPS eram provenientes de equipamentos eletroeletrônicos obsoletos utilizados nos experimentos de flotação.

Os ensaios para medição dos ângulos de contato foram realizados com o auxílio de um goniômetro de marca Chiu Technical Corporation de modelo HG-DM.

Este equipamento utiliza lentes e luz para criar uma imagem ampliada da gota sobre a superfície, permitindo a medida do ângulo de contato.

Foram realizadas medidas do ângulo de contato nas placas de ABS e HIPS com água deionizada, diiodometano e com as soluções de etanol e ácido acético. A Figura 18 mostra o goniômetro utilizado para a medida do ângulo de contato.

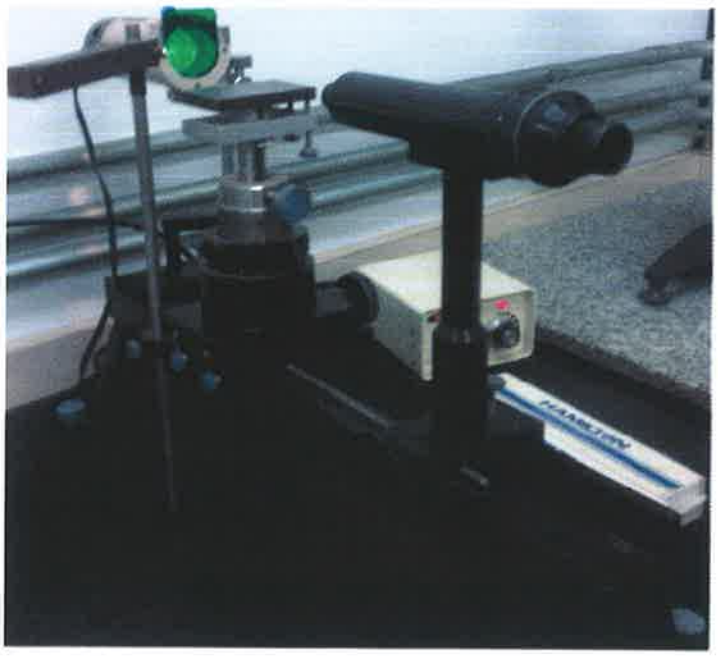


Figura 18 - Goniômetro.

As placas de ABS e HIPS eram colocadas sobre o suporte do goniômetro e era então colocada sobre essas placas uma gota do líquido a ser medido o ângulo de contato, utilizando uma seringa e agulha de injeção. Em todas as medições, se tentou

colocar a mesma quantidade de líquido sobre as placas e assim as gotas foram obtidas sempre do mesmo tamanho.

Colocada a gota sobre a placa, ajustava-se o foco e a gota era projetada contra um anteparo no qual era possível fazer visualmente a leitura do ângulo de contato com uma precisão de cerca de 0,5°.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O desmonte manual foi realizado para separar os componentes de ABS e HIPS de impressoras e teclados obsoletos e estes plásticos foram separados pelo tipo e cor e cominuídos no moinho de facas.

Depois da cominuição com grelha de 6 mm, classificou-se os materiais por meio do ensaio granulométrico. Os resultados do ensaio granulométrico do ABS estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise granulométrica do ABS obtida após a moagem no moinho de facas com grelha de 6mm.

Abertura (mm)	Material Retido (g)	% massa	% Acumulada Acima
+ 5,66	36,50	2,49	2,49
+ 2,83-5,66	621,00	42,34	44,83
+ 2,00-2,83	514,90	35,11	79,94
+ 1,00-2,00	238,40	16,25	96,19
+ 0,50-1,00	38,30	2,61	98,80
+ 0,30-0,50	8,60	0,59	99,39
- 0,30	9,00	0,61	100,00
Total	1466,70	100,00	-

Analogamente, a Tabela 6 mostra os resultados do ensaio granulométrico para o HIPS.

Tabela 6 - Análise granulométrica do HIPS obtida após a moagem no moinho de facas com grelha de 6 mm.

Abertura (mm)	Material Retido (g)	% massa	% Acumulada Acima
+ 5,66	0,80	0,09	0,09
+ 2,83-5,66	3,40	0,39	0,48
+ 2,00-2,83	134,00	15,52	16,00
+ 1,00-2,00	675,60	78,25	94,25
+ 0,50-1,00	41,30	4,78	99,03
+ 0,30-0,50	5,80	0,67	99,70
- 0,30	2,50	0,30	100,00
Total	863,40	100,00	-

Os resultados das análises granulométricas realizadas nos plásticos estão apresentados na Figura 19.

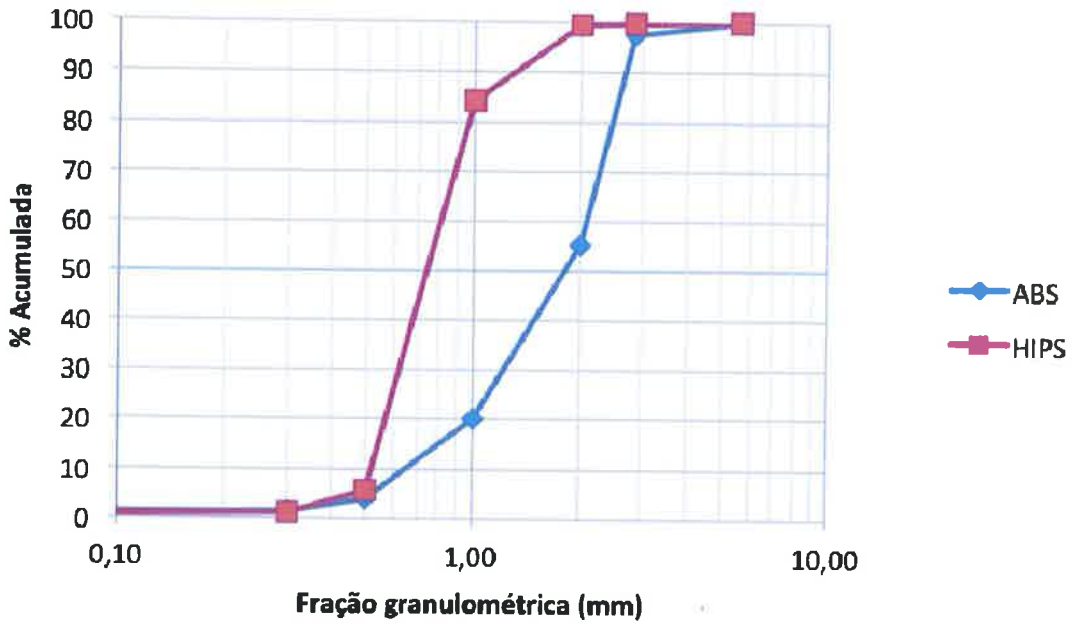


Figura 19 - Distribuição granulométrica de amostras de ABS e HIPS de impressoras e teclados obsoletos após moagem em moinho de facas com grelha de 6 mm.

Conforme observado na Figura 19, a distribuição granulométrica do HIPS ficou diferente do ABS. O HIPS ficou com tamanho médio de partícula de 0,8 mm enquanto que para o ABS o valor foi de 2 mm. Esta diferença deve-se ao fato do HIPS ser mais

frágil que o ABS. A resistência ao impacto Izod do ABS é de 130 J/m enquanto que a do HIPS é de 102 J/m.

Para os ensaios de flotação foram utilizados materiais na faixa granulométrica entre 2,00 e 2,83 mm. A Figura 20 mostra o HIPS moído e peneirado na faixa granulométrica entre 2,00 e 2,83 mm.

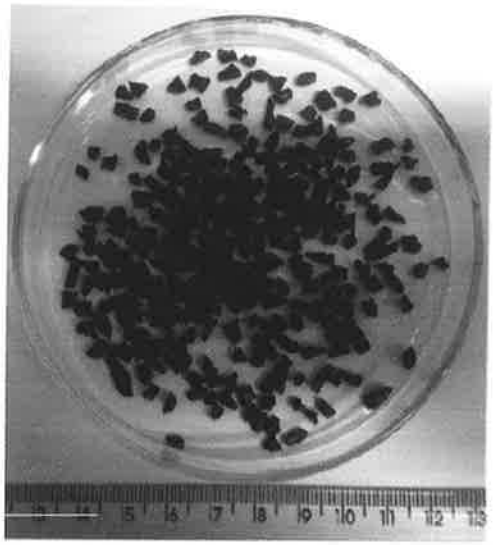


Figura 20 - HIPS moído e peneirados na faixa granulométrica de +2,00 -2,83 mm.

Igualmente, a Figura 21 mostra o ABS moído e peneirado, dentro da faixa granulométrica entre 2,00 e 2,83 mm.

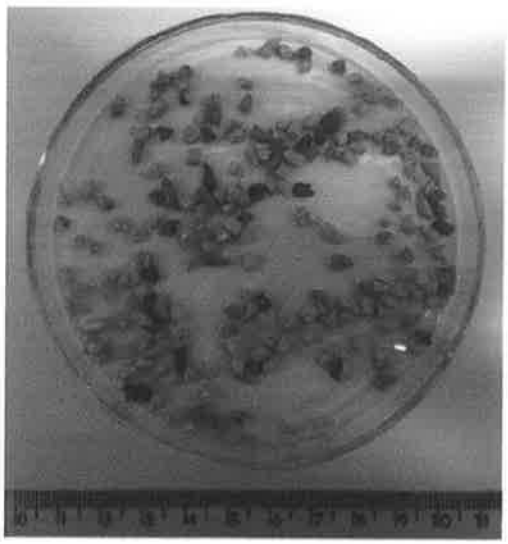


Figura 21 - ABS moído e peneirados na faixa granulométrica de +2,00 -2,83 mm, utilizado nos ensaios de flotação.

De acordo com o relatório final da DEFRA[80] - Departamento Ministerial do Governo Britânico - responsável pela política e regulamentações do meio ambiente, esclarece que o tamanho médio do plástico de REEE cominuído, fornecido pelas empresas responsáveis pela fragmentação é de 3,6 mm e a variação do tamanho dos plásticos granulados ficou entre 2,2 mm e 5,9 mm.

Fraunholcz[56] realizou ensaios de flotação usando o tamanho de partícula de 2,8 mm a 5 mm para os polímeros como o ABS, poliestireno (PS), policarbonato (PC), poliamida (PA-6), polimetilmetacrilato (PMMA) e polipropileno reforçado com fibra de vidro (GRPP). Para a separação de PVC (cloreto de polivinila) e POM (polioximetileno)[56]. Para os trabalhos experimentais neste estudo, foram realizados com a fração granulométrica de +2,00 - 2,83 mm.

De acordo com Fraunholcz56, a seleção do tamanho das partículas nos ensaios de flotação é importante, visto que partículas de tamanho acima de 5 mm podem aumentar a densidade do agregado partícula-bolha, diminuindo a taxa de flotação e partículas de cerca de 1 mm diminuem a seletividade da flotação[56].

5.2. PROPRIEDADES FÍSICAS

5.2.1. **Peso Específico**

A Tabela 7 mostra os resultados das massas específicas das amostras empregadas nos trabalhos experimentais e a massa específica do HIPS e ABS virgens[56,81].

Tabela 7 - Valores das massas específicas dos plásticos reciclados empregados nos ensaios de flotação (kg/m^3).

Tipo dos plásticos	Massa específica dos plásticos reciclados (kg/m^3)	Massa específica dos plásticos virgens (kg/m^3)
HIPS	1.040	1.050
ABS	1.080	1.070

Como mostram a Tabela 7, os valores obtidos das massas específicas do ABS e do HIPS reciclados apresentaram valores diferentes dos plásticos virgens. De acordo com Martinho[13], a variedade de aditivos orgânicos e inorgânicos, acrescentados aos polímeros durante o processamento, podem modificar as propriedades como o peso específico, a cor e a flamabilidade[13].

5.3. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO

Nos ensaios de flotação sem a adição de reagentes, notou-se que ambos os plásticos são hidrofóbicos, ou seja, repelentes à água. Todas as partículas foram arrastadas para fora da coluna somente com a elevação da vazão de ar comprimido.

Os resultados são uma média de 3 ensaios realizados nas mesmas condições e a recuperação de cada tipo de plástico (ABS e HIPS) foi calculada considerando-se as quantidades iniciais e o quanto foi recuperado.

Assim, definiu-se recuperação pela equação:

$$\% \text{ Recuperação} = \left(\frac{massa\ do\ concentrado}{massa\ da\ alimentação}\right) \text{x } 100 \qquad \text{eq.(13)}$$

A pureza de cada tipo de plástico foi calculada considerando o total do flotado ou afundado e a porcentagem de cada tipo de plástico coletado.

$$\% \text{ Pureza} = \left(\frac{\text{massa do flotado ou afundado}}{\text{massa total do flotado ou afundado}}\right) \text{x } 100 \qquad \text{eq.(14)}$$

Com relação ao experimento de Flotação de ABS e HIPS:

$$\% \text{ Recuperação HIPS} = \left(\frac{massa\ do\ HIPS\ no\ concentrado}{massa\ do\ HIPS\ na\ alimentação}\right) \text{x } 100 \qquad \text{eq.(15)}$$

$$\% \text{ Pureza HIPS} = \left(\frac{\text{massa do HIPS no flotado}}{\text{massa total do flotado}}\right) \text{x } 100 \qquad \text{eq.(16)}$$

$$\% \text{ Recuperação ABS} = \left(\frac{massa\ do\ ABS\ no\ concentrado}{massa\ do\ ABS\ na\ alimentação}\right) \text{x } 100 \qquad \text{eq.(17)}$$

$$\% \text{ Pureza ABS} = \left(\frac{\text{massa do ABS no afundado}}{\text{massa total do afundado}}\right) \text{x } 100 \qquad \text{eq.(18)}$$

5.3.1. **Ensaio de Flotação com Solução de Álcool Etílico**

Os ensaios foram realizados variando as concentrações de etanol nas soluções e os resultados são mostrados na Tabela 8 e na Tabela 9.

A Figura 22 e Figura 23 mostram a evolução da recuperação e pureza do ABS e do HIPS. A recuperação de cada tipo de plástico (ABS e HIPS) foi calculada considerando as quantidades iniciais de ensaio (10 g de cada) e o quanto foi recuperado (flotado, no caso do HIPS, ou afundado, no caso do ABS).

Como exemplo da Tabela 8, serão utilizados os dados obtidos na concentração de 20 % em massa de etanol (ET20) para o ABS. A recuperação do ABS foi de 96 % e isso significa que das 10 g iniciais do ensaio, 9,6 g coletadas afundaram e ficaram na base da coluna.

Da mesma maneira que da Tabela 9, para a concentração de 20 % em massa de etanol (ET20) para o HIPS, houve uma recuperação de 98% de HIPS, ou seja, das 10 g iniciais de HIPS utilizadas, 9,8 g foram flotadas.

Ainda na Tabela 8, para o ensaio ET20, a pureza do ABS coletado foi de 98% e isso quer dizer que do total do plástico afundado, 98% era de ABS. Para o HIPS, da Tabela 9, para o mesmo ensaio ET20 a pureza do HIPS coletado foi de 96%, o que significa que o total do plástico flotado, 96% era de HIPS.

A Tabela 8 mostra os resultados dos ensaios de flotação do ABS com a solução de etanol.

Tabela 8 - Resultados dos experimentos de flotação do ABS em função da concentração de etanol.

Concentração Etanol (%massa)	(%) Recuperação ABS	(%) Pureza ABS Recuperado
ET05	0	0
ET10	0	0
ET12	12,0	99,8
ET13	58,0	100,0
ET15	87,0	100,0
ET20	96,0	98,0
ET25	98,0	64,0
ET30	97,0	60,0

Da Tabela 8, pode-se observar que a pureza do ABS recuperado é maior para as soluções de concentrações de 12%,13%,15% e 20% em massa de etanol. Para esses casos, a pureza do ABS recuperado é maior que 90%. Todavia, para concentrações de 12% e 13% de etanol, a recuperação foi de apenas 12% a 58%. A Figura 22 mostra os resultados da flotação do ABS com o etanol.

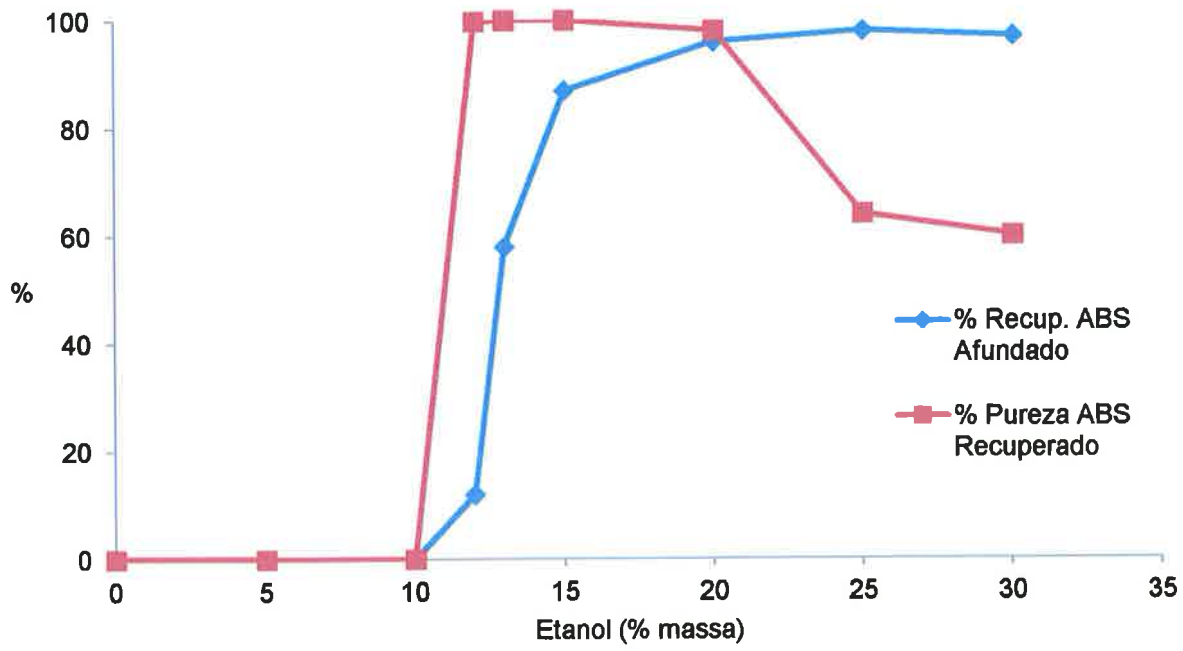


Figura 22- Resultados dos experimentos de flotação do ABS em função da concentração de etanol.

Pela observação da Figura 22, pode-se notar que a pureza do ABS se mantém constante para as concentrações de 12%, 13% e 15 % em massa de álcool, caindo a medida que aumenta a concentração de álcool na solução.

A Tabela 9 mostra os resultados dos experimentos de flotação do HIPS utilizando o etanol.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de flotação do HIPS em função da concentração de álcool etílico.

Concentração Etanol (%massa)	(%) Recuperação HIPS	(%) Pureza HIPS Recuperado
ET05	100,0	50,0
ET10	100,0	50,0
ET12	99,8	53,0
ET13	100,0	70,0
ET15	99,7	89,0
ET20	98,0	96,0
ET25	45,0	95,0
ET30	34,0	93,0

Pode-se observar na Tabela 9 que a pureza do HIPS recuperado está acima de 90% para as concentrações de etanol acima de 20%. Entretanto, a recuperação cai abaixo de 90% para concentrações de etanol acima de 20%.

A Figura 23 mostra os resultados da flotação do HIPS com o álcool etílico.

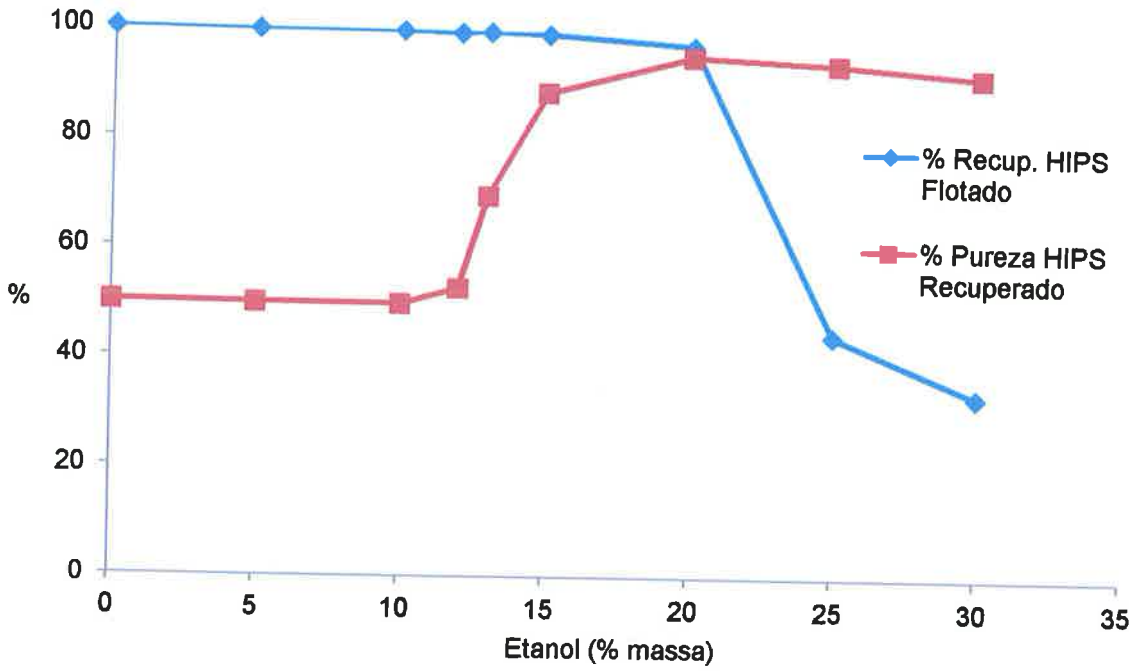


Figura 23 - Resultados dos ensaios de flotação do HIPS em função da concentração de álcool etílico.

Analisando-se a Figura 23, nota-se que a recuperação do HIPS é constante para as concentrações de 5%, 10%, 12%, 13% e 15 % em massa de etanol, caindo à medida que aumenta a concentração na solução. A pureza do HIPS recuperado aumenta à medida que se eleva a concentração na solução, e a partir da concentração de 20 % em massa de etanol a pureza cai com o aumento da concentração na solução.

Combinando-se os dados para ABS e HIPS conclui-se que a melhor concentração para se obter a melhor combinação de pureza e recuperação é fazer a flotação usando 20% de etanol na solução.

5.3.2. **Ensaios de Flotação com Solução de Ácido Acético**

Os ensaios de flotação utilizando soluções aquosas de ácido acético foram realizados do mesmo modo como descrito para os ensaios com soluções contendo álcool etílico, ou seja, com a mesma faixa de granulometria e com a média de 3 ensaios realizados nas mesmas condições. Nas Tabela 10 e Tabela 11 estão

apresentados os resultados dos ensaios de flotação em função da concentração de ácido acético.

Nota-se a evolução da recuperação e pureza do ABS e HIPS na Figura 25 e Figura 26 e do mesmo modo dos resultados de recuperação nos ensaios com as soluções com etanol, a recuperação de cada tipo de plástico foi calculada considerando as quantidades iniciais de ensaio (10 g de cada) e o quanto foi recuperado, flotado para o HIPS ou afundado para o ABS.

A Tabela 10 mostra os resultados relativos ao ABS para a de flotação de misturas de ABS e HIPS.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de flotação do ABS em função da concentração de ácido acético.

Concentração Acético (% massa)	Recuperação ABS (%)	Pureza ABS(%)
AA05	0	100
AA10	0	100
AA15	14,0	99,2
AA20	32,0	99,6
AA23	35,0	99,0
AA25	44,0	99,6
AA30	56,0	98,0
AA40	83,0	96,0
AA50	90,0	87,0

Como se pode observar pela Tabela 10, os teores de recuperação do ABS aumentam conforme se aumenta a concentração de ácido acético e a pureza se manteve constante até a concentração de 25% e depois começou a diminuir.

A Tabela 11 mostra os resultados para o HIPS relativos aos ensaios de flotação de misturas de ABS e HIPS com o ácido acético.

Tabela 11 - Resultados dos experimentos de flotação do HIPS em função da concentração de ácido acético.

Concentração Acético (% massa)	(%) Recuperação HIPS	(%) Pureza HIPS Recuperado
AA05	100	0
AA10	100	0
AA15	99,7	54,0
AA20	99,7	60,0
AA23	99,0	60,0
AA25	99,6	64,0
AA30	99,0	70,0
AA40	96,0	86,0
AA50	87,0	90,0

Nota-se pela Tabela 11 que a recuperação no HIPS decresce conforme se elevam os teores de ácido acético nas soluções e a pureza ao contrário se eleva conforme aumenta a concentração de ácido.

A Figura 24 mostra os resultados dos experimentos de flotação do ABS com o ácido acético.

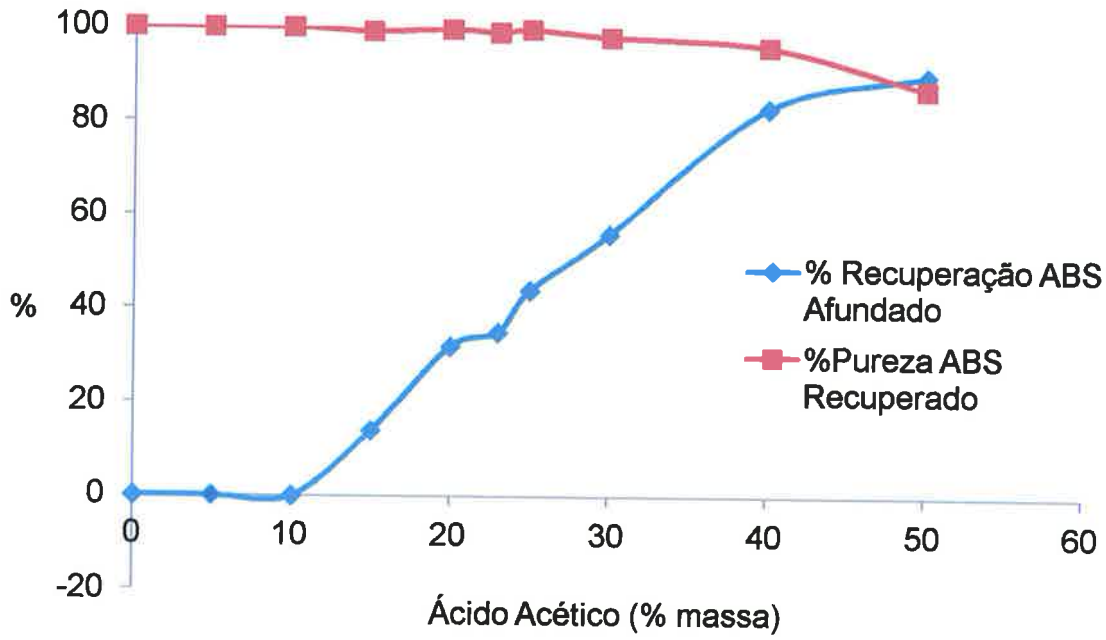


Figura 24 - Resultados dos experimentos de flotação do ABS em função da concentração de ácido acético.

Analisando a Figura 24 verifica-se que a pureza do ABS é constante e começou a cair após a concentração de 40 % de ácido acético. Por outro lado, a recuperação aumentou com a elevação da concentração de ácido acético.

A Figura 25 mostra os resultados dos ensaios de flotação do HIPS com o ácido acético.

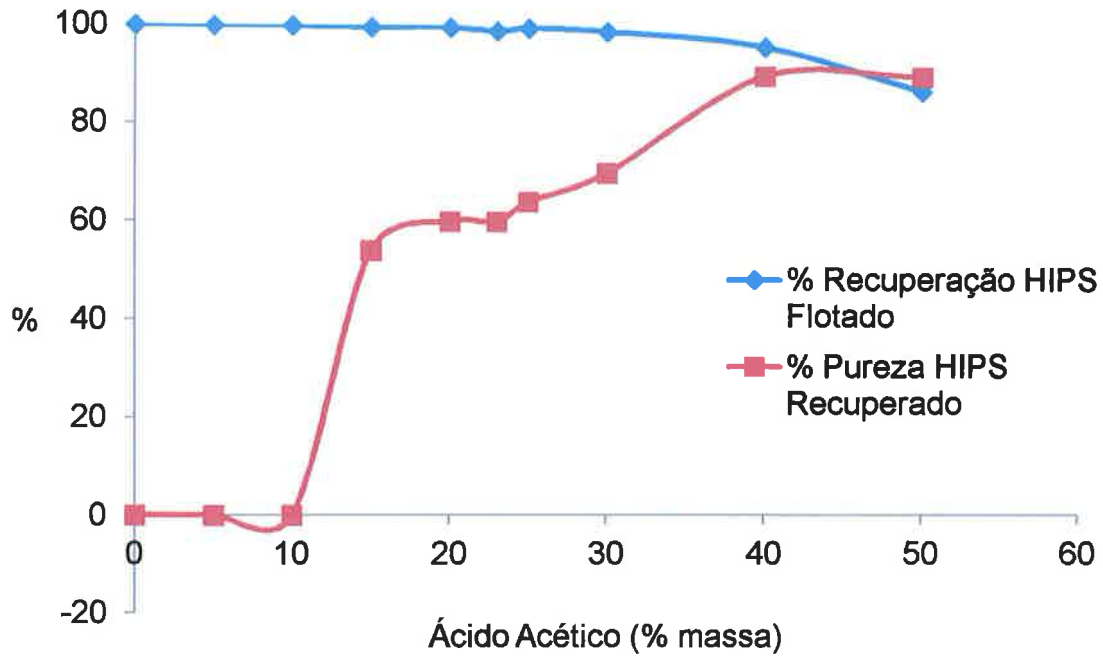


Figura 25 - Resultados dos experimentos de flotação do HIPS em função da concentração de ácido acético.

Nota-se que na Figura 25 a recuperação do HIPS é constante e começou a cair a partir da concentração de 40 % de ácido acético e a pureza do HIPS aumentou até a concentração de 50 % de concentração de ácido acético. Assim, o processo com uso de ácido acético só produz resultados efetivos a partir de 40% do mesmo na solução.

5.3.3. **Experimentos com Reagentes Industriais**

No experimento com o álcool combustível foi observado que, a presença de gasolina como desnaturante prejudicou os ensaios uma vez que o HIPS é solúvel na gasolina e o ABS inchou com a gasolina.

Assim, a massa aparente final do ABS ficou maior em comparação com a inicial.

No ensaio de flotação com o vinagre, em função da composição de 4% de ácido acético não ocorreu a separação dos plásticos.

No experimento de flotação com o etanol doméstico, não houve a formação de uma espuma estável, prejudicando assim a separação dos plásticos.

5.4. MOLHABILIDADE

5.4.1. **Gota Séssil**

Segundo Drelich et al.[82], o ângulo de contato pode ser medido pela superfície-líquido (estático) no qual uma gota de líquido é depositada na superfície da amostra. Este método é também denominado de ensaio da Gota Séssil e foi utilizado um goniômetro para a medida de ângulo de contato.

A Tabela 12 mostra os resultados das medidas de ângulo de contato realizados no goniômetro com a água deionizada sobre o ABS e HIPS reciclados.

Tabela 12 - Resultados dos ângulos de contato da água deionizada sobre o ABS e HIPS reciclados.

	Ângulo Esquerdo (°)	**Ângulo Direito (°)**
ABS	68	66
HIPS	78	74

A Figura 26 e a Figura 27 mostram as imagens das gotas de água deionizada nos substratos de ABS e HIPS, onde é visualizado o formato da gota.

Figura 26 - Imagem da gota de água deionizada sobre o ABS.

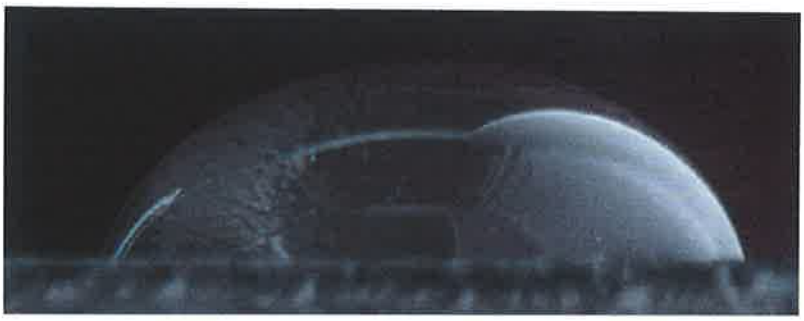


Figura 27 - Imagem da gota de água deionizada sobre o HIPS.

A Tabela 13 e a Tabela 14 mostram os resultados dos ensaios de ângulo de contato com soluções de etanol em diferentes concentrações sobre o ABS e o HIPS.

Tabela 13 - Resultados de ângulo de contato das soluções de etanol em diferentes concentrações sobre o ABS.

	Ângulo Esquerdo (°)	Ângulo Direito (°)
ET05	57	55
ET10	62	59
ET15	45	47
ET20	42	48
ET25	41	44
ET30	35	35

Tabela 14 - Resultados de ângulo de contato das soluções de etanol em diferentes concentrações sobre o HIPS.

	Ângulo Esquerdo (°)	Ângulo Direito (°)
ET05	71	69
ET10	64	63
ET15	53	54
ET20	50	51
ET25	47	48
ET30	36	41

Como pode ser observado na Tabela 13 e na Tabela 14 houve uma diminuição nos ângulos de contato com o aumento da concentração de etanol tanto para o ABS quanto para o HIPS.

De acordo com Shaw[54], a flotação de uma espécie sobre uma superfície de um líquido é função do ângulo de contato e para que ocorra a separação das espécies no processo de flotação são necessários ângulos de contato de pelo menos 50° a 75° [54].

A Figura 28 mostra a curva de molhabilidade em função da concentração de álcool etílico do ABS e do HIPS.

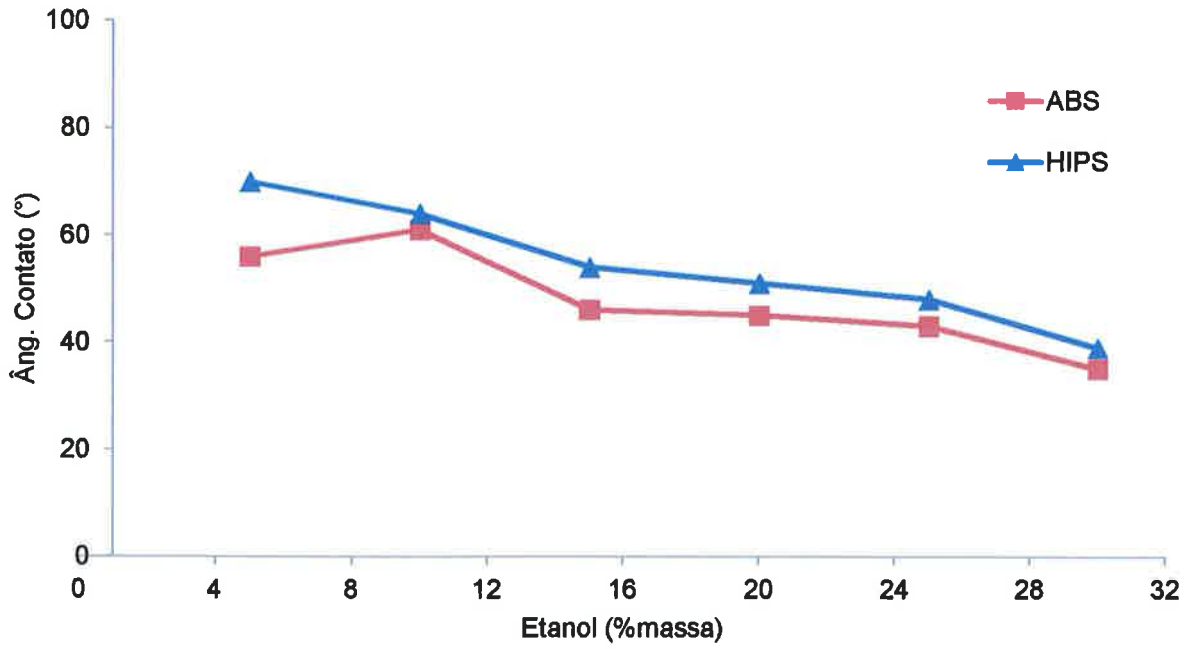


Figura 28 - Curva de molhabilidade em função da concentração de etanol no ABS e no HIPS.

Na Figura 28 é possível verificar a diminuição na hidrofobicidade de ambos os plásticos sintéticos em função da concentração de etanol.

Na Figura 29 e Figura 30 mostram a recuperação, a pureza e o ângulo de contato do ABS e do HIPS em função da concentração de etanol.

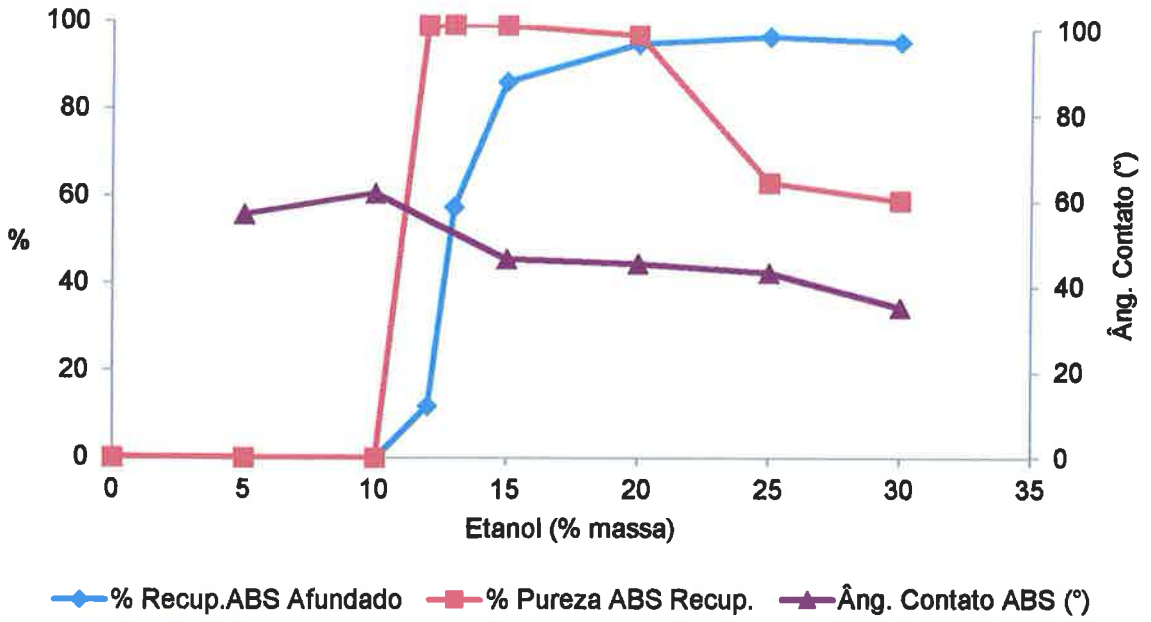


Figura 29 - Curva de recuperação, pureza e molhabilidade em função da concentração de etanol no ABS.

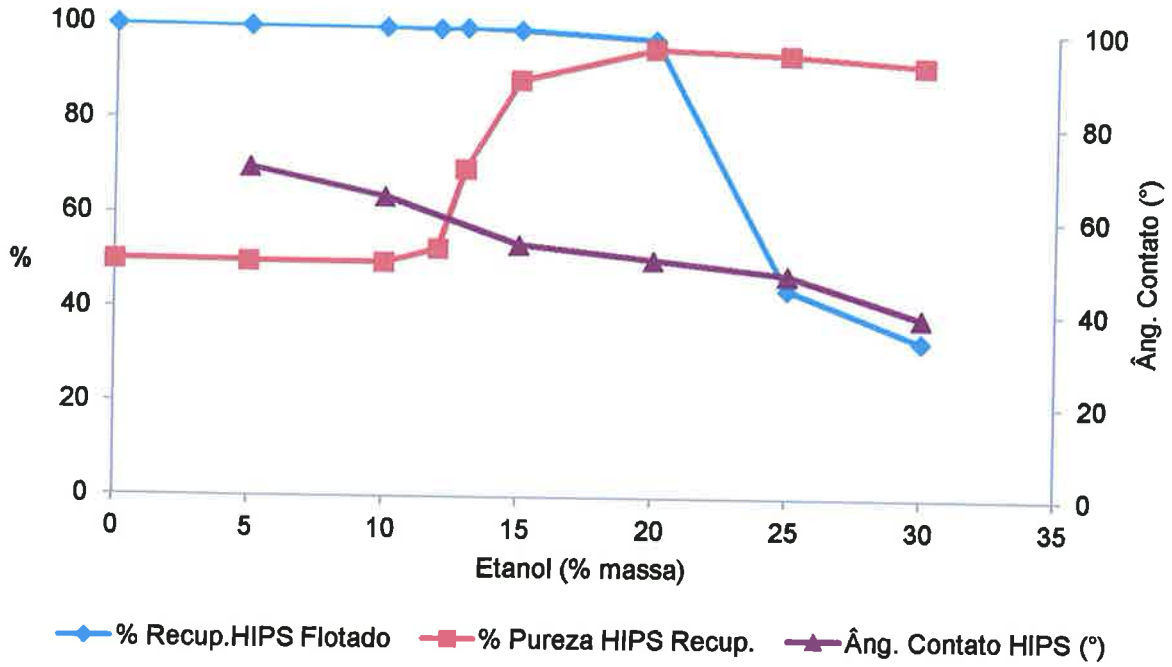


Figura 30 - Curva de recuperação, pureza e molhabilidade em função da concentração de etanol no HIPS.

Nota-se na Figura 29 que com 12% de etanol o ABS deprime, ou seja, começa a afundar e nesse ponto apenas o ABS afunda. Na Figura 30, com o aumento da concentração de etanol até 20% o HIPS ainda não é deprimido. A partir de 20% o HIPS vai para o afundando e a pureza do ABS diminui.

Observando-se os ângulos de contato é possível notar que a partir de 15% de etanol (Figura 28), o ângulo de contato fica abaixo de 50°. Para o HIPS o ângulo de contato na faixa de 5 a 20% de etanol está seguramente acima de 50° (Figura 28). A partir de 20% o HIPS começa a ficar deprimido, o que coincide com o valor da molhabilidade abaixo de 50° (Figura 28).

A Tabela 15 e a Tabela 16 mostram os resultados dos ensaios de ângulo de contato nas soluções de ácido acético em diferentes concentrações sobre o ABS e HIPS.

Tabela 15 - Resultados de ângulo de contato das soluções de ácido acético em diferentes concentrações sobre o ABS.

	Ângulo Esquerdo (°)	Ângulo Direito (°)
AA05	64	63
AA10	59	59
AA15	54	53
AA20	48	46
AA30	41	40
AA40	32	34
AA50	33	34

Tabela 16 - Resultados de ângulo de contato das soluções de ácido acético em diferentes concentrações sobre o HIPS.

	Ângulo Esquerdo (°)	Ângulo Direito (°)
AA05	79	79
AA10	79	79
AA15	73	72
AA20	62	61
AA30	59	59
AA40	49	49
AA50	48	49

Com os resultados da Tabela 15 e da Tabela 16 pode ser observado que houve uma diminuição nos ângulos de contato com o aumento da concentração de ácido acético tanto para o ABS quanto para o HIPS.

A Figura 31 mostra a curva de molhabilidade em função da concentração de ácido acético do ABS e do HIPS.

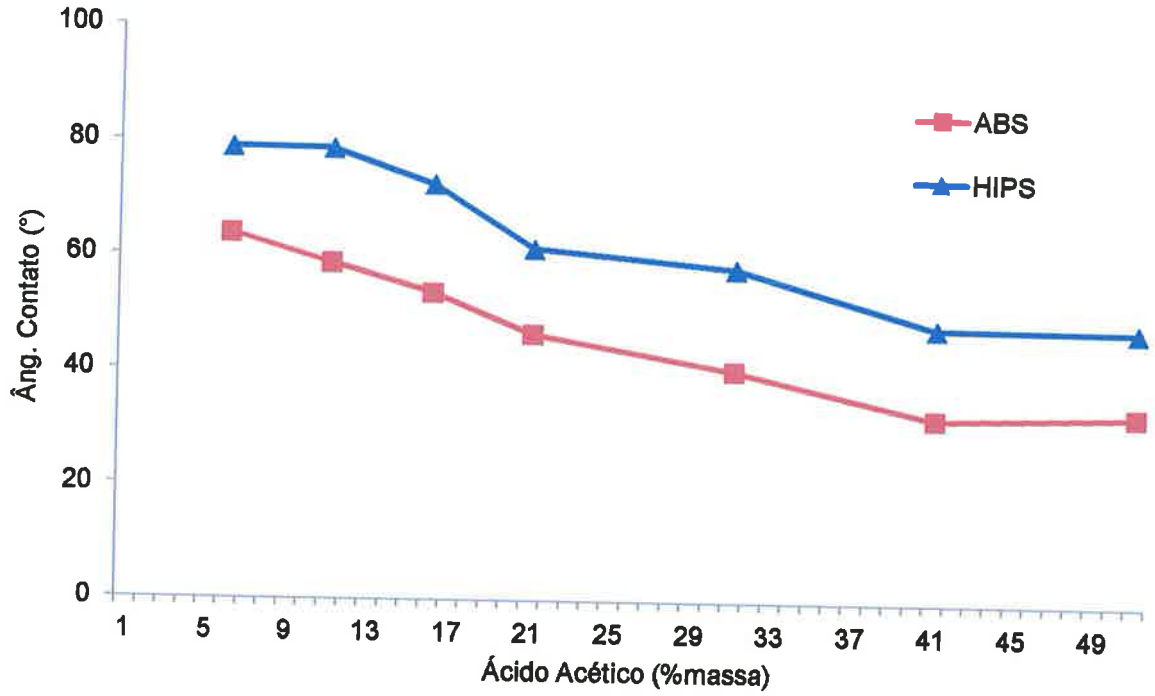


Figura 31 - Curva de molhabilidade em função da concentração de ácido acético do ABS e do HIPS.

Na Figura 32 e Figura 33 mostram a recuperação, a pureza e o ângulo de contato do ABS e do HIPS em função da concentração de ácido acético.

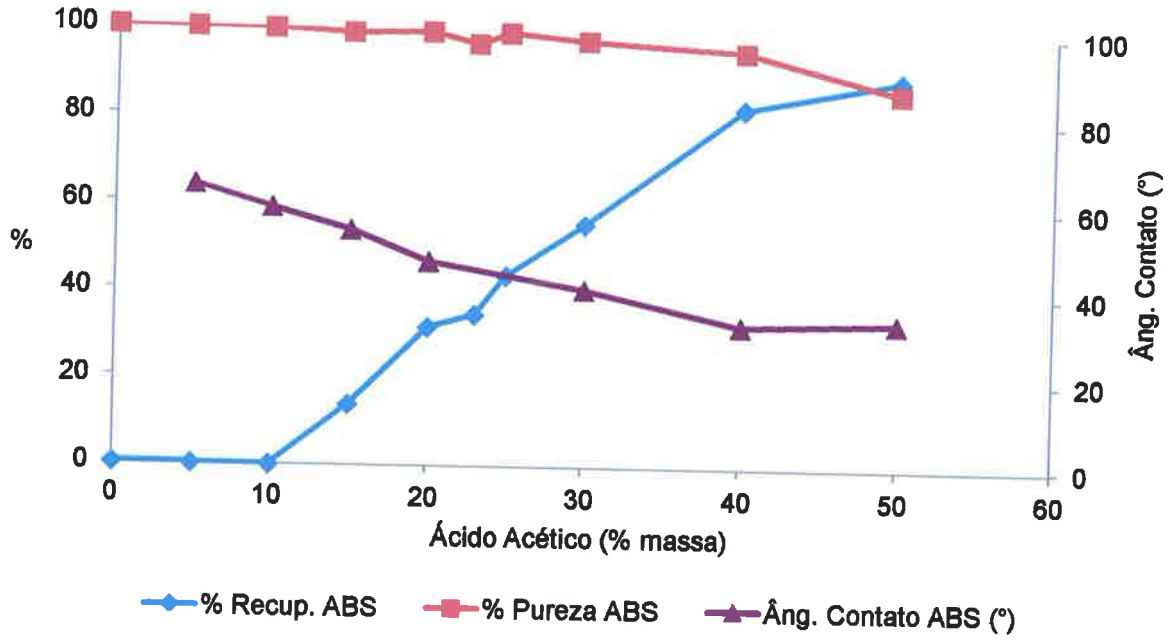


Figura 32 - Curva de recuperação, pureza e molhabilidade em função da concentração de ácido acético do ABS.

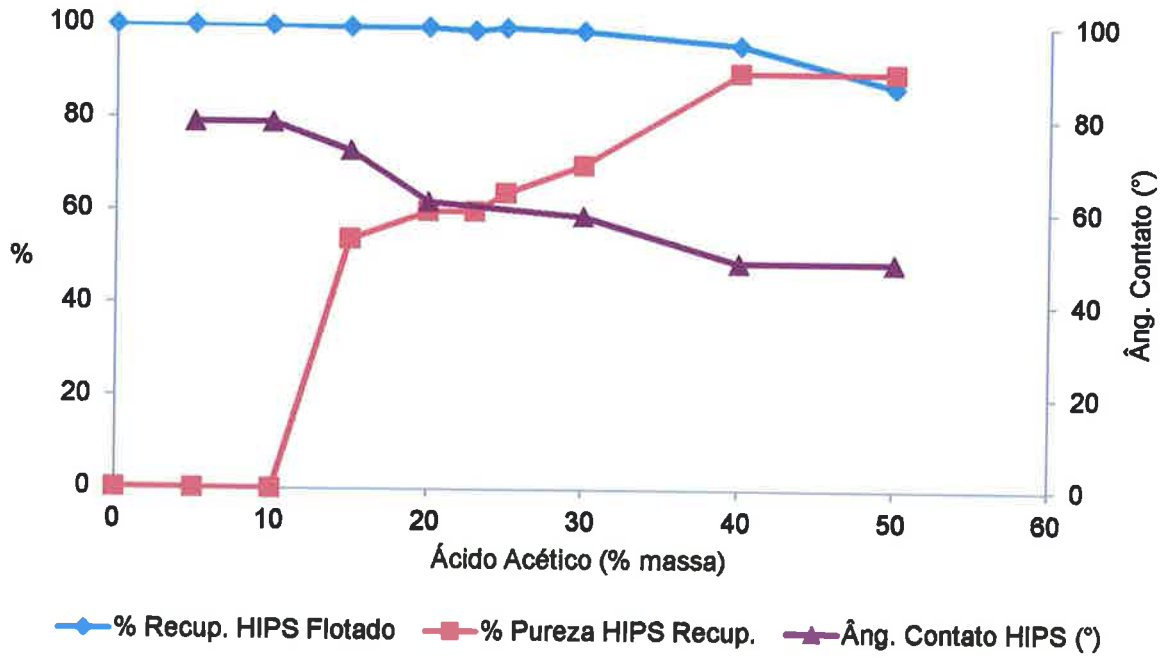


Figura 33 - Curva de recuperação, pureza e molhabilidade em função da concentração de ácido acético do HIPS.

Na Figura 31, observa-se que o ABS já começa a afundar em soluções de ácido acético com concentração de 15%. Nesta concentração o ângulo de contato é de 54°. Aumentando-se a concentração de ácido acético, a recuperação do ABS aumenta e sua pureza se mantém próxima a 100% até cerca de 40% de ácido acético. A partir desta concentração, a pureza do ABS afundado diminui, indicando que o HIPS começou a ser deprimido (Figura 32). Na Figura 33, observa-se que o ângulo de contato para o HIPS em ácido acético é de 49° para solução de 40% de ácido acético.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados conclui-se que:

1. Considerando-se a pureza e a recuperação, a melhor condição experimental foi usando 20% em massa de etanol em solução aquosa. Nestas condições obteve-se 96% de recuperação de ABS, afundado, com pureza de 98%. A recuperação do HIPS, flotado, foi de 98% com pureza de 96%.
2. Analogamente, para o ácido acético, a concentração na qual se obtém a melhor eficácia é de 40%. Nestas condições a pureza do ABS, afundado, é de 96% e a recuperação é de 83%. O HIPS flotado teve recuperação de 96% e pureza de 86%.
3. A mistura de água com 20% de etanol apresentou melhores resultados em termos de pureza e de recuperação do que qualquer mistura com ácido acético.
4. O aumento da concentração de etanol na mistura diminui o ângulo de contato entre a solução e os dois polímeros estudados.
5. Adições de ácido acético diminuem o ângulo de contato entre a solução e o HIPS e o ABS.
6. A partir do ângulo de contato entre a solução e o polímero (ABS e HIPS) de cerca de 50°, observa-se a depressão do HIPS e também do ABS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 WIDMER, R.; KRAPF, H. O.; KTHETRIWAL, D. S.; SCHNELLMANN, M.; BONI, H. Global perspective on e-waste. **Environmental Impact assessment review**, v. 25, p. 436-458, 2005.

2 Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Pnuma),2011. Disponível em: <http://www.pnuma.org.br/comunicados_detalhar.php?id_comunicados=125> e <http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/24102/PDFs/UNEP_Synopsis_131008.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2014.

3 MENETTI, R. P.; CHAVES, A. P.; TENÓRIO, J. A. S. **Obtenção de concentrados metálicos não-ferrosos a partir de sucata eletrônica.** In:Anais do 51° Congresso Anual da ABM. Porto Alegre, RS. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, v. 4, 1996.

4 ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **O Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**. Disponível em: http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf

<http://file.abiplast.org.br/download/links/abiplast_coletiva_de_imprensa_2013.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2014.

5 XAVIER, L. H.; CARVALHO, T. C. **Gestão de resíduos eletroeletrônicos**. 1. Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 129-144, 2014.

6 SCHLUEP, M.; HAGELUEKEN, C.; KUEHR, R.; MAGALINI, F.; MAURER, C.; MESKERS, C.; MUELLER, E.; WANG, F. **Recycling – From E-waste To Resources**. UNEP – United Nations Environment Programme, 2009.

7 OLIVEIRA, R. S.; GOMES, E. S.; AFONSO, J. C.; **Química Nova na Escola**, p. 32–240, 2010.

8 MORAES, V.T.**Recuperação de Metais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impresso de Celulares Obsoletos.** 2011. p. 1-9. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

9 ROBINSON, B. H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of the environment,** v. 408. p. 183-191, 2009.

10 ABINEE –Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica, 2013. **Panorama Econômico e Desempenho Setorial 2012**. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon15.htm>. Acesso em: 17 jun. 2014.

11 ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de baterias de níquel-cádmio.** Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.p.1-30. 2002.

12 VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: a review. **Macromol. Mater. Eng.**, p. 293, 274-297, 2008.

13 MARTINHO, G.; PIRES, A.; SARAIVA, L.; RIBEIRO, R. Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. **Elsevier Waste Management Journal**, 2012. p. 1213-1217, 2012.

14 LOUGHBROUGH, R. Flame retardants, legislation fire market. **Industrial Minerals**, pp. 35-43, 1991.

15 STUART, W. A. Will toxicity concerns doom workhorse flame retardants systems? **Modern Plastics international**, p. 28-32, 1991.

16 ASTM Standard test for specific optical density of smoke generated by solid materials. **ASTM E662**, 1983.

17 KELLEY, E. J. **Introduction to base materials.** In: COOMBS Jr., C. F. (Editor-in-chief) Printed Circuits Handbook. 6° ed. New York: McGraw-Hill Handbook, p. 5.3-5.14, 6.22, 2008.

18 NETO, A.H.; VERS, A.V. Estudo sobre as dinâmicas de mercado e de inovação tecnológica e de potencial de cooperação UE-Brasil para produtos de interesse mútuo e apreciável conteúdo tecnológico. **Setor transformados de plásticos. Fase III. Relatório Final.** Projeto EUROPEAID/ 11 9860/C/SV/multi. "Rede de Centros Tecnológicos", 2006. p. 183-191. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1217442590.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2013.

19 PLASTICS EUROPE, 2013. Plastics – the Facts 2013. **An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2012**. Disponível em http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?FolID=2/. Acesso em: 17 Jun. 2014.

20 PLASTICS EUROPE, 2012. Plastics – the Facts 2012. **An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011**. Disponível em http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2012-9894.aspx/. Acesso em: 17 Jun. 2014.

21 PLASTICS EUROPE, 2011. Plastics – the Facts 2011. **Analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010.**Disponível em: http://www.plasticseurope.org/Document/plastics—the-facts-2011-10682.aspx. Acesso em: 17 jun. 2014.

22 AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL.**Production and Sales Data by Resin, 2013 vs. 2012.** Disponível em: http://www.americanchemistry.com/Jobs/EconomicStatistics/Plastics-Statistics/Production-and-Sales-Data-by-Resin.pdf. Acesso em: 17 jun. 2014.

23 WAGER, P.; BONI, H.; BUSER, A.; MORF, I.; SCHLUEP, M.; STREICHER, M. Recycling of Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) – **Tentative Results of a Swiss Study**, 2009.

24 MANO, E. B.; MENDES, L. C.**Introdução a Polímeros.** 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Editora Blücher, p.14-15, 1999.

25 BILLMEYER, Fred W. – **Textbook of polymer science**. 3a Edição. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

26 WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações.** Artliber Editora. São Paulo, p. 51-67, 2005.

27 FOGAÇA, J. R., **Química Orgânica.** Disponível em: www.mundoeducacao.com/quimica/constituicao-aplicacoes-polimero-abs.htm. Acesso em: 17 jun. 2014.

28 LEE, P. C.; KUO, W. F.; CHANG, F. C., **Polymer,** p. 35, 26, 56, 41, 1994.

29 MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia.**Artliber Editora. São Paulo, p. 33-57, 2011.

30 KULICH, D. M.; KELLEY, P. D.; PACE, J. E. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** 2.ed. John Wiley & Sons Inc., 12: Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers, p. 388-426, 1986.

31 HARPER, C. A. **Handbook of Plastic and Elastomers.** McGraw-Hill, New York, p. 1-3, 1-62, 2-42, 3-1, 1975.

32 ROVERE, J.; CORREA, C. A.; GRASSI, V.G.; DAL PIZZOL, M. F. **Polímeros**, p. 12, 2008.

33 SODERQUIST, M. E.; Dion, R. P. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2 ed., v. 16, p. 88-97, 1989.

34 COOK, D. G.; Rudin, A.; Plumtree, A. **J. of Appl. Polym. Sci.**, p.48-75, 1993.

35 MANO, E. B.**Polímeros como Materiais de Engenharia.** São Paulo: Blücher, p. 69, 1991.

36 GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.; PIZZOL, M. F. D. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura – Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n 3, p. 158 - 168, 2001.

37 PACHEKOSKI, W.M. **Classificação dos Polímeros.** Senai Cimatec. Sistema FIEB. Engenharia Mecânica. Disponível em: <http://xa.yimg.com/kq/groups/24030724/1437782433/name/classifica%C3%A3o+dos+pol%C3%ADmeros.pdf>. Acesso em 17 jun. 2014.

38 MONTENEGRO, R. S. P.; SERFATY, M. E. **Aspectos Gerais do Poliestireno.** Setor Petroquímico. Gerência Setorial de Química e Petroquímica do BNDES. 2002. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1606.pdf.> Acesso em: 17 jun. 2014.

39 SANTOS, L. R. N. – **Avaliação da eficiência da separação de plásticos de resíduos sólidos urbanos por métodos de dissolução seletiva.** 2009. 113p. Dissertação (mestrado). Universidade do Minho, Portugal, 2009.

40 ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13230:** Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 1994.

41 SPINACÉ, M. A. S., De PAOLI, M. A. A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**,v. 28, p. 65-72, 2005

42 CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/ft_plastico.php>. Acesso em: 17 jun. 2014.

43 WIEBECK, H.; PIVA, A. M. **Reciclagem do Plástico – Como Fazer da Reciclagem um Negócio Lucrativo.**São Paulo, Artiliber, p 26-33, 2004.

44 PLASTIVIDA, 2009. **Reciclagem.** Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/2009/Reciclagem_Oque-e.aspx> Acesso em: 17 jun. 2014.

45 LEI FEDERAL Nº 12.305, *"Institui a política nacional de resíduos sólidos; altera a lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências"*, Brasil. Acesso em: 02 ago. 2010.

46 SANTOS, C. R. Gestão ambiental – **Série ISO 14000**. CETESB, p. 13. 2002.

47 CAMPOS, A. R.; LUZ, A. B.; CARVALHO, E. A. **Tratamento de Minérios.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, cap. 7 – Separação em Meio Denso, p. 271-301, 2004.

48 SHENT, H.; PUGH, R. J.; FORSSBERG, E. A Review of Plastics Waste Recycling and the Flotation of Plastics.**Resources, Conservation and Recycling.** Sweden, p. 85-109, 1999.

49 PERES, A.E.C.; ARAUJO, A.C.; CHAVES, A. P. (Org.). A Flotação como Operação Unitária no Tratamento de Minérios. **Teoria e prática do tratamento de minérios: Flotação.** O Estado da Arte no Brasil. Signus, São Paulo, v.4, p. 1 - 29, 2006.

50 GUERN, LE. C. **Separation De Dechets De Plastiques Par Voie Physico-Chimique (Flottation-Moussage) En Vue De Leur Recyclage.** Applicabilite Au Melange PVC/PET Bouteilles. These, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 41, 1997.

51 GAUDIN, A. M. **Flotation.** McGraw-Hill Book Company, Inc, e. 2, p. 9–74, 182–368, 1957.

52 RAO S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation.** Jan Leja, Canada, v.1, e.2, p. 55-208, 2004.

53 KING, R.P. **Principles of Flotation.** South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, p. 73-89, 1982.

54 SHAW, D.J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, p. 185, 1975.

55 DALTIN, D. **Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações.** Blucher, São Paulo, p. 1-7, 138, 2011.

56 FRAUNHOLCZ, N. **Plastics Flotation.**Tese de Doutorado. Delft University of Technology. Netherlands, p. 1-10, 35-54, 1997.

57 CROZIER, R. D. **Flotation.** Theory, Reagents and Ore Testing. Pergamon Press, p. 5-18, 1992.

58 SUTULOV, A. **Flotacion de Minerales.** Instituto de Investigaciones Tecnológicas. Universidad de Concepción. Chile, p. 67-110, 1963.

59 GLEMBOTSKII, V. A.; KLASSEN, V. I.; PLAKSIN, I. N. **Flotation.** Primary Sources, New York, 633.e.2. p. 1 - 66, 1972.

60 SUTHERLAND, K. L.; WARK, I. W. **Principles of Flotation.** Melbourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, e.2. p. 1-22, 38-47, 1955.

61 MIRANDA, P. R.**Uso das Técnicas de Separação Densitária, Eletrostática e Flotação para Reciclagem de PET, PVC, PC e PEAD, 1998.** Trabalho (Formatura) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 34-60, 1998.

62 MOORE, W. J. **Físico-Química,** v.2, e. 2, p. 434-467. 1976.

63 GIRIFALCO, L.A.; GOOD, R.J. A theory for the estimation of surface and interfacial energies I: derivation and application to interfacial tension. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v.61, p.904-909, 1957.

64 FOWKES, F.M. Attractive forces at interfaces. **Industrial and Engineering Chemistry**, Easton, v.56, n.12, p.40-52, 1964.

65 DRZYMALA,J. Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.50, p.143-185, 1994.

66 ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces,** e. 2, p. 4-35, 65-76, 169-183, 257-269, 347-372, 390-404, 465-479. 1997.

67 LASKOWSKI, J. The relationship between floatability and hydrophobicity. In: SOMASUNDARAN, P. (Ed.) **Advances in mineral processing**. Littleton:SME, 1986. Cap.11, p.189-208.

68 MARQUES, G. A.; TENÓRIO, J. A. S. Use of Froth Flotation to Separate PVC/PET Mixtures. **Waste Management**, 20 (2000), p. 265-269, 1999.

69 PASCOE, R. D. The Use Of Selective Depressants For The Separation Of ABS And HIPS By Froth Flotation.**Minerals Engineering**, 18 (2005), p. 233-237, 2004.

70 TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v.8, p.289-327, 1981.

71 FINCH, J.A.; DOBBY, G.S. **Column flotation**. Oxford: Pergamon Press, 1990. Cap. 3, p. 37-58.

72 LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation.** New York: Plenum Press, 1982.

73 RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington:OEA, 1979. 128 p. (Série de Química).

74 ZISMAN, W.A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. **Advances in Chemistry Series**, Washington, v.43, p.1-51, 1964.

75 FOX, H.W.; ZISMAN, W.A. The spreading of liquids on low energy surfaces I: polytetrafluoroethylene. **Journal of Colloid Science**, New York, v.5, p.514-531, 1950.

76 DEMARQUETTE, N. R. **Tensão Interfacial entre Polímeros**, 2002. p. 8-17, 47-56,Tese (Livre-Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 1-9, 11-46, 47-59, 60-77, 78-95, 96-108, 109-131. 2002.

77 Determinação de Massa Específica utilizando o Picnômetro. **Picnômetro.** Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/ftp_hp/kits/NIE-DIMEL-039Rev03.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2014.

78 Medida do Teor de Álcool – **Alcoometria.** Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeiabrasileira/arquivos/cp38_2010_anexos/alcoometria.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2014.

79 Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ do Álcool Etílico Hidratado e Combustível da BR Distribuidora. Disponível em: http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/3b33fe8043a79941b531bfecc2d0136c/fispq-auto-alcool-alcool-etilico-hidratado-combustivel.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em:

30 jul. 2013.

80 DEFRA 2007 – WEEE Plástics Separation Technologies Final Report. Final Report. Waste and Resources Evidence Programme. Disponível em:

http://randd.defra.gov.uk/Default.aspx?Menu=Menu&Module=More&Location=None&Completed=0&ProjectID=14690

Acesso em 17 jun.2014.

81 SHEN, L.; WORREL, E.; PATEL, M. Open-Loop Recycling: A LCA Case Study of PET Bottle-to-Fibre recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v.55, p.34-52, 2010.

82 DRELICH, J.; PAYNE, T.; KIM, J. M.; MILLER, J.D. Selective Flotation of PVC from Mixtures for the Plastics Recycling Industry.**Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 9, p. 1376-1386, 1998.