UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DAYANE TAYLOR DE FREITAS

Estudo da separação triboeletrostática de resíduos poliméricos pós-consumo e
determinação do limite de contaminação entre PET e PEAD

Lorena - SP
2018

DAYANE TAYLOR DE FREITAS

Estudo da separação triboeletrostática de resíduos poliméricos pós-consumo e
determinação do limite de contaminação entre PET e PEAD

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo Saron

Versão Corrigida

Lorena - SP

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Freitas, Dayane Taylor de

Estudo da separação triboeletrostática de resíduos poliméricos pós-consumo e determinação do limite de contaminação entre PET e PEAD / Dayane Taylor de Freitas; orientador Clodoaldo Saron - Versão Corrigida. - Lorena, 2018.
101 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2018

1. Reciclagem. 2. Separação triboeletrostática. 3. Resíduos poliméricos pós-consumo. 4. Contaminação entre polímeros. I. Título. II. Saron, Clodoaldo, orient.

Dedico este trabalho ao meu noivo Fábio, aos meus pais Maria de Lourdes e Caetano e ao meu irmão Caio, por todo amor, carinho apoio e compreensão ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida guiando meus passos.

Aos meus pais Maria de Lourdes e Caetano pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos.

Ao meu noivo Fábio por toda ajuda, carinho, paciência e compreensão durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Clodoaldo Saron por todos os ensinamentos, apoio, incentivo e dedicação, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao senhor Ailton, por toda gentileza e boa vontade em ajudar no que fosse preciso.

Aos colegas Diego e Denise por toda ajuda e assistência.

Ao Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue por todos os ensinamentos e por todo o suporte na realização deste trabalho.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

RESUMO

FREITAS, D. T. **Estudo da separação triboeletrostática de resíduos poliméricos pós-consumo e determinação do limite de contaminação entre PET e PEAD.** 2018. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

A utilização de polímeros tem crescido de maneira significativa em diversos setores da indústria, substituindo materiais como madeira, metais, vidros, entre outros. Entretanto, a constante geração de resíduos poliméricos pós-consumo e seu descarte, tem gerado problemas ao meio ambiente, pois grande parte desses materiais ainda é disposta em aterros sanitários. Assim, a reciclagem de polímeros tem se mostrado uma alternativa mais econômica e ambientalmente correta, já que contribui para minimizar o consumo de recursos finitos, como o petróleo, além de reduzir a emissão de gases tóxicos nos processos de produção e decomposição. No processo de reciclagem, a separação dos polímeros em seus diferentes tipos é uma das etapas mais importantes, pois devido às diferenças nas propriedades químicas e físicas desses materiais, quando misturados e processados, geram produtos finais de baixa qualidade. No Brasil, o método de separação mais utilizado é o de separação manual, porém apresenta grandes desvantagens devido às condições insalubres às quais o trabalhador é submetido e devido a erros de natureza humana cometidos durante o processo. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi estudar diferentes métodos de separação de resíduos poliméricos, dando ênfase na separação triboeletrostática, além de determinar limites de contaminação entre poli (tereftalato de etileno) (PET) e polietileno de alta densidade (PEAD) no produto final reciclado. Foi desenvolvido um dispositivo para separação triboeletrostática de polímeros, o qual se mostrou efetivo na separação de misturas de poli(cloreto de vinila) (PVC)/PET, PVC/acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e ABS/PEAD, atingindo porcentagens de recuperação maiores que 80% e grau de pureza acima de 90%. No estudo da contaminação entre PET e PEAD, com base na morfologia e propriedades mecânicas apresentadas pelas blendas avaliadas, foi determinado o limite de 3% de contaminação de PET no PEAD, porém não foi possível determinar um limite para a contaminação de PEAD no PET, pois mesmo em pequenas concentrações do contaminante, as blendas apresentaram comportamento instável nos ensaios mecânicos realizados, devido às suas características morfológicas.

Palavras-chave: Reciclagem. Separação triboeletrostática. Resíduos poliméricos pós-consumo. Contaminação entre polímeros.

ABSTRACT

FREITAS, D. T. **Study of the triboelectrostatic separation of post-consumer polymer waste and determination of the contamination limit between PET and PEAD.** 2018. 101 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

The use of polymers has increased significantly in several industrial sectors, replacing materials such as wood, metals, glass, etc. However, the constant generation of plastic wastes and their disposal generate environmental problems, because most of them are disposed to landfill. Thus, polymer recycling seems to be the most economical and environmentally friend alternative, since it contributes to minimize the consumption of non-renewable resources, as petroleum, also reducing the toxic gases emission generated during the production and decomposition processes. The polymer separation in their different types is one of the most important stages of the recycling process, because due to the differences in their chemical and physical properties, when they are mixed and processed, low quality products are produced. In Brazil, manual separation is the most used method, but it presents great disadvantages, due to the unhealthy conditions that the workers are subjected to and the possibility of human errors during the process. The aim of this work was to study different polymer separation methods, emphasizing the triboelectrostatic separation, besides determining contamination limits between polyterephthalate ethylene (PET) and high density polyethylene (HDPE) in the final recycled product. A device for triboelectrostatic separation of polymers was developed, which was effective in the separation of polyvinyl chloride (PVC) / PET, PVC / acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and ABS / HDPE blends, reaching percentages of recovery greater than 80% and purity above 90%. Contamination between PET and HDPE was evaluated, based on the morphology and mechanical properties presented by the blends prepared. The limit of 3% of PET contamination in the HDPE was determined, but it was not possible to determine the limit for the contamination of HDPE in PET, because even in small concentrations of the contaminant, the blends presented unstable behavior in the mechanical tests performed, due to the morphological characteristics of the blends produced.

Keywords: Recycling. Triboelectrostatic separation. Post-consumer polymer wastes. Contamination between polymers.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Setores consumidores de transformados plásticos	24
Tabela 2 – Principais características do PEAD e PEBD	27
Tabela 3 – Poder calorífico de alguns plásticos e combustíveis.....	35
Tabela 4 – Tamanho médio das partículas de polímeros submetidas aos ensaios de separação triboeletrostática.....	58
Tabela 5 – Composições da contaminação de PEAD com PET.....	60
Tabela 6 – Separação de polímeros puros	67
Tabela 7 – Separação dos polímeros após mistura	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aplicações dos polímeros termoplásticos.....	23
Figura 2 – Reação de formação do PET.	25
Figura 3 – Estruturas químicas do metano, etileno e polietileno.	26
Figura 4 – Esquema da formação do PVC.....	28
Figura 5 – Estrutura química do polímero ABS.	29
Figura 6 – Esquema dos métodos de reciclagem e suas posições na linha de processo.	30
Figura 7 – Esquema de separação de polímeros por diferença de massa específica.	38
Figura 8 – Agregados partícula-bolha na (a) flotação de minérios e (b) flotação de plásticos	39
Figura 9 – Estratégia para a separação por flotação de uma mistura de plásticos.	40
Figura 10 – Esquema de coluna e célula de flotação.	41
Figura 11 – Esquema de sistema de separação por Espectroscopia NIR.....	42
Figura 12 – Fluxograma da separação triboeletrostática de plásticos pós-consumo.	44
Figura 13 – Tubo rotativo para tribocarregamento de plásticos.	46
Figura 14 – Misturador por fricção com lâminas rotativas.	47
Figura 15 – Representação de um equipamento experimental de separador triboeletrostático por vibração.	48
Figura 16 – Tribocarregador do tipo ciclone.	49
Figura 17 – Modelo de contato de plásticos granulares pós-consumo em leito fluidizado.	50
Figura 18 – Equipamento tipo hélice para tribocarregamento de partículas de plástico.	51
Figura 19 – Sistema de separação por queda-livre.	52
Figura 20 – Separador triboeletrostático tipo cilindro: (a) Alimentador vibratório, (2) Eletrodo rotativo aterrado, (3) Eletrodo estático HV, (4) Escova, e (5) Compartimentos coletores.	53
Figura 21 – Separador triboeletrostático do tipo leito fluidizado.	54
Figura 22 – Aspecto dos materiais utilizados a) ABS, b) PETg, c) PEADg, d) PVC, e) PETp e f) PEADp.....	57
Figura 23 – Esquema do separador triboeletrostático desenvolvido.....	64

Figura 24 – Separador triboeletrostático desenvolvido: a) detalhe da câmara de carregamento elétrico, b) câmara de carregamento e eletrodo (visão lateral), c) câmara de carregamento e eletrodo (visão frontal), d) visão geral do sistema de separação triboeletrostático desenvolvido e e) caixa coletora.....	64
Figura 25 – Separação da mistura PVC/PETp a) no eletrodo positivo e b) no eletrodo neutro	68
Figura 26 – Separação da mistura PVC/PETg a) no eletrodo positivo e b) no eletrodo neutro	71
Figura 27 – Separação da mistura PVC/ABS: a) no eletrodo positivo e b) no eletrodo neutro.	72
Figura 28 – Separação da mistura ABS/PEADg a) no eletrodo positivo e b) no eletrodo neutro	72
Figura 29 – Resistência à tração do PEAD em presença de PET.	74
Figura 30 – Módulo de Young do PEAD em presença de PET.	74
Figura 31– Alongamento na ruptura do PEAD em presença de PET.....	75
Figura 32– Resistência à tração do PET em presença de PEAD.	76
Figura 33 – Módulo de Young do PET em presença de PEAD.	76
Figura 34– Alongamento na ruptura do PET em presença de PEAD.....	77
Figura 35 – Resistência ao impacto da contaminação de PEAD com PET.....	78
Figura 36 – Resistência ao impacto da contaminação de PET com PEAD.....	78
Figura 37 – Índice de fluidez da contaminação de PEAD com PET.....	79
Figura 38 – Índice de fluidez da contaminação de PET com PEAD.....	80
Figura 39 – Micrografias da composição PEAD99 com ampliações de: a) 2000x e b)5000x.	81
Figura 40 – Micrografia da composição PEAD99 com ampliação de 10000x.	82
Figura 41 – Micrografias da composição PEAD98 com ampliações de: a) 2000x e b) 5000x.	82
Figura 42 - Micrografia da composição PEAD98 com ampliação de 10000x.	83
Figura 43 – Micrografias da composição PEAD97 com ampliações de: a) 2000x e b)5000x.	84
Figura 44 - Micrografia da composição PEAD97 com ampliação de 10000x.	84
Figura 45 – Micrografias da composição PEAD90 com ampliações de: a) 2000x e b) 5000x.	85
Figura 46 - Micrografia da composição PEAD 90 com ampliação de 10000x.	85

Figura 47 – Micrografias da composição PEAD80 com ampliações de: a) 2000x e b) 5000x.....	86
Figura 48 - Micrografia da composição PEAD80 com ampliação de 10000x.	86
Figura 49 – MEV da composição PET99 com ampliação 5000x	87
Figura 50 - Micrografia da composição PET98 com ampliação de 5000x.....	88
Figura 51 - Micrografia da composição PET97 com ampliação de 5000x.....	89
Figura 52 - Micrografia da composição PET93 com ampliação de 5000x.....	89
Figura 53 - Micrografia da composição PET90 com ampliação de 5000x.....	90
Figura 54 – Micrografia da composição PET80 com ampliação de 5000x	91

ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ACRR	<i>Association of Cities and Regions for Recycling</i>
CC	Corrente Contínua
CEMPRE	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
EFBW	<i>European Federation of Bottled Waters</i>
EPS	Poliestireno expandido
EVA	Etileno-vinil-acetato
FIESP	Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
ILSI	<i>International Life Sciences Institute</i>
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
MVT	Moisture vapor transmission
MFI	<i>Melt flow index</i>
η_d	Viscosidade da fase dispersa
η_m	Viscosidade da matriz
NIR	<i>Near infrared</i>
p	Razão de viscosidade
PB	Polibutadieno
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEADg	Polietileno de alta densidade com tamanho médio de partícula de 6 mm
PEADp	Polietileno de alta densidade com tamanho médio de partícula de 3,5 mm
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno e baixa densidade linear
PET	Poli (tereftalato de etileno)

PETg	Poli (tereftalato de etileno) com tamanho médio de partícula de 10,0 mm
PETp	Poli (tereftalato de etileno) com tamanho médio de partícula de 3,0 mm
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
SINIR	Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS	21
2.2	POLÍMEROS	23
2.2.1	POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)	24
2.2.2	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)	25
2.2.3	POLI (CLORETO DE VINILA) (PVC)	27
2.2.4	POLI (ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO) (ABS).....	29
2.3	RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	30
2.3.1	RECICLAGEM PRIMÁRIA.....	31
2.3.2	RECICLAGEM SECUNDÁRIA	32
2.3.3	RECICLAGEM TERCIÁRIA.....	33
2.3.4	RECICLAGEM QUATERNÁRIA	34
2.4	MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE POLÍMEROS PÓS-CONSUMO	36
2.4.1	SEPARAÇÃO MANUAL.....	36
2.4.2	SEPARAÇÃO POR DENSIDADE.....	37
2.4.3	SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO	38
2.4.4	SEPARAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	41
2.4.5	SEPARAÇÃO TRIBOELETRÓSTÁTICA	43
2.4.6	TIPOS DE EQUIPAMENTOS PARA CARREGAMENTO	46
2.4.6.1	TRIBOCARREGADOR DE FASE ÚNICA SÓLIDA	46
2.4.6.2	TRIBOCARREGADOR DE FASE DUPLA SÓLIDO-GÁS.....	49
2.4.7	CONFIGURAÇÕES DO CAMPO ELÉTRICO	51
3	OBJETIVOS	55
3.1	OBJETIVO GERAL	55
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	55
4	JUSTIFICATIVA	56
5	METODOLOGIA.....	57
5.1	MATERIAIS	57
5.2	MÉTODOS.....	58
5.2.1	LIMPEZA E MOAGEM DOS POLÍMEROS	58
5.2.2	SISTEMA DE SEPARAÇÃO TRIBOELETRÓSTÁTICO	59
5.2.3	ESTUDO DO EFEITO DA CONTAMINAÇÃO ENTRE POLÍMEROS	60
5.2.3.1	EXTRUSÃO	60
5.2.3.2	MOLDAGEM POR INJEÇÃO	61
5.2.3.3	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO.....	61
5.2.3.4	ENSAIO MECÂNICO DE IMPACTO.....	61
5.2.3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	62
5.2.3.6	MEDIDAS DE ÍNDICE DE FLUIDEZ	62

6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
6.1	SEPARADOR TRIBOELETROSTÁTICO	63
6.2	ESTUDO DO EFEITO DA CONTAMINAÇÃO ENTRE POLÍMEROS	73
6.2.1	ENSAIO DE TRAÇÃO	73
6.2.2	ENSAIO DE IMPACTO	77
6.2.3	ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	79
6.2.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARELURA (MEV).....	81
6.2.4.1	CONTAMINAÇÃO DE PEAD COM PET	81
6.2.4.2	CONTAMINAÇÃO DE PET COM PEAD	87
7	CONCLUSÕES	93
8	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	95
	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de plásticos vem crescendo de maneira significativa nos últimos anos. Estima-se que no ano de 2016 atingiu a marca de 335 milhões de toneladas, um aumento de 4,0% em relação a 2015. A América Latina representa 5,0% da produção mundial, sendo que o Brasil representa quase metade dessa produção, concentrada em polipropileno (PP), polietileno (PE), poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (tereftalato de etileno) (PET) e plásticos de engenharia (PLASTICSEUROPE, 2017; ABIPLAST, 2015). De acordo com CEMPRE (2015), no Brasil são produzidas, aproximadamente, 200 mil toneladas de lixo por dia, sendo a composição dos resíduos sólidos gerados de 39,1% de matéria seca reciclável e 68,1% de outros materiais. Muitos dos materiais que poderiam ser reciclados ainda são destinados a lixões e aterros sanitários, sendo que o plástico representa 13,5% do total de resíduos sólidos gerados e é o principal produto reciclável descartado de maneira inapropriada (IPEA, 2012).

O descarte de resíduos plásticos pós-consumo em lixões e aterros sanitários causa sérios danos ao meio ambiente, pois materiais plásticos possuem longos tempos de decomposição e acabam se acumulando no meio em que são descartados, além de emitir substâncias tóxicas pela ação do intemperismo natural ou por processos de incineração (ACRR, 2004). Desta maneira, a reciclagem se mostra como a alternativa mais adequada para a disposição final dos materiais plásticos de maneira ambientalmente correta, promovendo a sua reutilização e valorização.

O propósito da reciclagem é minimizar o consumo de recursos naturais finitos, o que é especialmente relevante no caso dos plásticos, responsáveis por utilizar de 4 a 6% da produção global de petróleo (PLASTICSEUROPE, 2015), além do benefício de reduzir emissões de gases tóxicos gerados no processo de produção.

Os processos de tratamento e reciclagem de resíduos plásticos podem ser classificados em quatro métodos (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009): re-extrusão (reciclagem primária), reciclagem mecânica (secundária), reciclagem química (terciária) e reciclagem energética (quaternária). Individualmente, cada método possui um conjunto específico de vantagens que o torna adequado e benéfico de acordo com a localização, aplicação ou exigência do produto. A reciclagem mecânica envolve o tratamento físico,

enquanto a reciclagem química produz compostos (matéria-prima) para a indústria química. A reciclagem energética envolve a oxidação completa ou parcial do material, produzindo calor, energia e/ou gases combustíveis, óleos e carvão, além de subprodutos que precisam ser tratados como cinzas (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2010).

De maneira geral, as etapas envolvidas no processo de reciclagem de materiais plásticos incluem a coleta, separação e processamento dos resíduos poliméricos em novos produtos. No Brasil, a reciclagem mecânica é a mais utilizada (CEMPRE, 2015), porém, não importa o quão eficiente é o método de reciclagem escolhido, a separação dos resíduos poliméricos em seus diferentes tipos é a etapa mais importante. Isto se deve principalmente às diferenças de temperatura de fusão e na incompatibilidade química dos polímeros que quando misturados e processados originam produtos com propriedades mecânicas inferiores e de baixa qualidade (DODBIBA; FUJITA, 2004). No caso do PVC, por exemplo, mesmo presente em baixas concentrações (como 100 ppm) no processamento do PET, provoca a degradação e descoloração do produto final, diminuindo substancialmente a qualidade de toda a carga (PACI; LA MANTIA, 1999).

Devido à importância da etapa de separação no processo de reciclagem de polímeros, diversos estudos e métodos têm sido desenvolvidos. Como métodos de separação pode-se citar a separação ótica, separação por densidade, separação por flotação e separação triboeletrostática (WU; LI; XU, 2013). Cada método de separação possui vantagens e desvantagens, e a escolha do método ideal depende, dentre outros fatores, das características dos polímeros de interesse.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a eficiência e a viabilidade da separação triboeletrostática de polímeros pós-consumo, além de determinar os efeitos da contaminação entre os polímeros PET e PEAD no produto reciclado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi instituída pela Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010, que reúne diretrizes e ações a serem adotadas para a gestão integrada e gerenciamento adequado de resíduos sólidos (BRASIL, 2010). Tendo como base a responsabilidade compartilhada entre governo, empresas e população, a Política Nacional de Resíduos Sólidos impulsiona o retorno dos produtos às indústrias após o consumo e obriga o poder público a realizar planos para o gerenciamento de resíduos (CEMPRE, 2010).

A PNRS tem como objetivos principais (BRASIL, 2010):

- a) proteção da saúde e a qualidade ambiental;
- b) não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos;
- c) estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços;
- d) adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais;
- e) redução do volume e da periculosidade dos resíduos perigosos;
- f) incentivo à indústria da reciclagem;
- g) gestão integrada de resíduos sólidos;
- h) articulação entre as diferentes esferas do poder público, e destas com o setor empresarial, com vistas às cooperações técnica e financeira para a gestão integrada dos resíduos sólidos;
- i) capacitação técnica continuada na área de resíduos sólidos;
- j) regularidade, continuidade, funcionalidade e universalização da prestação de serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos;
- k) prioridade nas aquisições e contratações governamentais, de produtos reciclados e recicláveis, e de bens, serviços e obras que considerem critérios compatíveis com padrões de consumo social e ambientalmente sustentáveis;

- l) integração dos catadores de materiais reutilizáveis e recicláveis nas ações que envolvam a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos;
- m) estímulo à implementação da avaliação do ciclo de vida do produto;
- n) incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão empresarial ambiental.

Para que os objetivos citados sejam alcançados, a PNRS utiliza instrumentos como os planos de resíduos sólidos, coleta seletiva, logística reversa, acordos setoriais, educação ambiental, incentivos fiscais, financeiros e creditícios, sistemas de informações ambientais e licenciamento ambiental (FIESP, 2012).

De acordo com a PNRS, na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, podendo ser utilizadas tecnologias visando a recuperação energética dos resíduos urbanos, desde que tenha sido comprovada sua viabilidade técnica e ambiental e com implantação de programa de monitoramento de emissão de gases tóxicos aprovado por órgão ambiental (BRASIL, 2010).

A PNRS atribui ao poder público, ao setor empresarial e à população a responsabilidade pela efetividade das ações voltadas para o cumprimento da lei, correspondendo ao conceito de responsabilidade compartilhada (BRASIL, 2010).

Em 25 de novembro de 2015 foi assinado o Acordo Setorial para a Implantação do Sistema de Logística Reversa de Embalagens em Geral, previsto na PNRS, com objetivo de garantir a destinação final ambientalmente adequada das embalagens pós-consumo. A meta da iniciativa é reduzir em 22%, em um prazo de três anos, a quantidade de embalagens recicláveis destinadas aos aterros sanitários. Estima-se que em 2014, foram consumidas aproximadamente 2,7 milhões de toneladas de embalagens plásticas, sendo que 93% desse total são relativas as embalagens pós-consumo (SINIR, 2016). Desta maneira, fica evidente a importância da reciclagem como destinação final ambientalmente adequada dos resíduos plásticos, utilizando métodos eficientes na separação destes polímeros, a fim de garantir um maior valor agregado ao produto final após o processamento (SINIR, 2016).

2.2 POLÍMEROS

Os polímeros têm sido amplamente utilizados ao longo das últimas décadas em diversas aplicações por serem materiais versáteis, leves, de baixo custo e de fácil processamento. Na Figura 1, são mostradas algumas aplicações dos polímeros termoplásticos.

Figura 1 – Aplicações dos polímeros termoplásticos

Fonte: Adaptado de (ABIPLAST, 2015)

No Brasil, os maiores setores consumidores de plásticos transformados são a indústria de construção civil, alimentos, automóveis e autopeças (Tabela 1). Na construção civil os plásticos são utilizados em tubos, conexões, esquadrias, isolamentos acústicos e térmicos. Na indústria de automóveis e autopeças alguns exemplos da aplicação dos plásticos são faróis, lanternas, para-choques e limpadores de para-brisa. Na indústria de

alimentos os plásticos são utilizados em embalagens de produtos como refrigerantes, biscoitos, massas, entre outros (ABIPLAST, 2015).

Como boa parte da aplicação de materiais plásticos resulta no descarte dos mesmos, principalmente no que se refere a embalagens, a reciclagem se mostra como um importante recurso para conservação de fontes naturais de matéria-prima e também para a conservação do meio ambiente. Neste trabalho, foram utilizados os polímeros PET, PEAD, PVC, e ABS, que serão brevemente discutidos nas seções a seguir.

Tabela 1 – Setores consumidores de transformados plásticos

Setores consumidores e porcentagens de consumo no Brasil			
Construção civil	27,7%	Perfumaria, higiene e limpeza	3,4%
Alimentos	19,0%	Agricultura	2,9%
Automóveis e autopeças	12,1%	Eletrônicos	2,8%
Máquinas e equipamentos	7,3%	Químico	2,5%
Produtos de metal	6,7%	Têxteis e vestuário	1,0%
Bebidas	5,8%	Farmacêutico	0,8%
Móveis	5,0%	Outros transportes	0,6%
Papel, celulose e impressão	3,7%	Outros	0,7%

Fonte: adaptado de (ABIPLAST, 2015)

2.2.1. POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

O poli (tereftalato de etileno) pertence à família dos poliésteres termoplásticos e é formado pela reação entre o ácido tereftálico e etilenoglicol (Figura 2), havendo a formação da água como subproduto (ILSI, 2000). O PET possui alta temperatura de fusão (260°C) e a rigidez de sua cadeia polimérica implica em alta resistência mecânica, dureza e resistência a fadiga, além de apresentar boa resistência química, hidrolítica e a solventes. A fibra de PET possui uma resistência excepcional ao enrugamento, boa resistência a abrasão e pode ser tratada com resinas reticulantes para conceder ao polímero resistência ao

desgaste e a lavabilidade. A fibra pode ser misturada com algodão e outras fibras celulósicas para melhorar a permeabilidade à umidade. Desta maneira, a fibra é usada em aplicações como peças de vestuário, cortinas, tapeçaria, fios e fibras industriais (VENKATACHALAM; NAYAK; LABDE, 2012).

Figura 2 – Reação de formação do PET.

Fonte: (EFBW, 2013)

O PET é um polímero termoplástico com excelentes propriedades mecânicas, leve (massa específica 1,38g/cm³) e transparente. É muito utilizado na fabricação de garrafas por moldagem por sopro para refrigerantes, cervejas, além de outros produtos alimentícios e farmacêuticos. Isto se deve a excelente propriedade de barreira que o polímero possui. Nos últimos anos, as garrafas PET tem sofrido reduções em sua massa e hoje uma garrafa pode pesar de 20 a 30 gramas. Este processo de redução representa um grande benefício em relação aos impactos ambientais causados durante o ciclo de vida da embalagem (EFBW, 2013).

O PET também é utilizado em plásticos de engenharia em que substitui o aço, alumínio e outros metais na manufatura de moldes de precisão para dispositivos elétricos e eletrônico, artigos domésticos e de escritório e também peças automotivas. Em aplicações de engenharia o polímero é reforçado com fibra de vidro, compostos com silicone, grafite ou politetrafluoretileno para melhorar sua resistência mecânica e rigidez (VENKATACHALAM; NAYAK; LABDE, 2012).

2.2.2. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O polietileno de alta densidade ($0,94 \leq \text{massa específica} < 0,97$) é um material termoplástico composto pela união de átomos de carbono e hidrogênio, que forma produtos

de alta massa molar (Figura 3c). O gás metano (Figura 3a) é convertido em etileno (Figura 3b), e com a aplicação de calor e pressão, é convertido em polietileno (Figura 3c). A cadeia polimérica pode alcançar o comprimento de 500000 a 1000000 unidades de carbono. Cadeias moleculares laterais curtas e/ou longas existem nos polímeros de cadeia molecular principal longa. Quanto mais longa a cadeia principal, maior o número de átomos e consequentemente, maior a massa molar. A massa molar, a distribuição da massa molar e a quantidade de ramificações determinam muitas das propriedades mecânicas e químicas do produto final (GABRIEL, 1998).

O polietileno é caracterizado como um material semicristalino, composto por regiões amorfas e regiões cristalinas. O PEAD possui grande proporção de regiões cristalinas, sendo que o tamanho e a distribuição das regiões cristalinas são determinantes na resistência a tração e à fratura. O PEAD possui temperatura de fusão de aproximadamente 135°C, excelente resistência a maioria dos solventes e alta resistência a tração comparado a outras variações de polietileno.

Figura 3 – Estruturas químicas do metano, etileno e polietileno.

Fonte: Adaptado de (GABRIEL, 1998)

O PEAD e o polietileno de baixa densidade (PEBD), possuem diversas aplicações em comum, mas em geral o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. A diferença entre esses materiais é decorrente das condições de polimerização e do sistema catalítico utilizado na polimerização (COUTINHO, 2003). As principais características do PEAD e do PEBD são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais características do PEAD e PEBD

	PEBD		PEAD	
Tipo de polimerização	Radicais livres		Coordenação	
Pressão de polimerização, atm	Alta	1000 – 3000	Baixa	1 – 30
Temperatura reacional, °C	Alta	100 – 300	Baixa	50 – 100
Tipo de cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade, g/cm ³	Baixa	0,91 – 0,94	Alta	0,94 – 0,97
Cristalinidade, %	Baixa	50 -70	Alta	Até 95
Temperatura de fusão, °C	Baixa	110 – 125	Alta	130 - 135

Fonte: Adaptado de (COUTINHO, 2003)

O PEAD é usado na fabricação de diversos tipos de garrafas. Garrafas não pigmentadas são translúcidas, possuem boas propriedades de barreira e rigidez, sendo adequadas para embalagens de curta validade como o leite. Devido ao PEAD possuir boa resistência química, é usado em embalagens de produtos químicos para uso doméstico e industrial, como alvejantes e detergentes. Além da utilização do PEAD em embalagens, o material é também usado em tubulações, conduítes, compósitos de madeira plástica, fios e revestimentos de cabos (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2016).

O PEBD é utilizado em aplicações como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (COUTINHO, 2003).

2.2.3. POLI (CLORETO DE VINILA) (PVC)

O poli (cloreto de vinila) é um polímero amorfo, sintetizado principalmente por meio da polimerização via radical livre do monômero cloreto de vinila (Figura 4). Nesse processo, o iniciador, espécie altamente energética, é previamente dissolvido no monômero

e à mistura é adicionado um agente de suspensão, geralmente poli (álcool vinílico). Por meio de agitação e calor, é iniciada a polimerização (SCHWARZ, 1995).

Em função da presença do átomo cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui densidade de carga fortemente negativa nos átomos de cloro, ocasionando uma alta polaridade, fazendo com que entejam presentes interações dipolo-dipolo ao longo das cadeias. Devido a essas interações, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática, resultando em um polímero rígido (NUNES, 2002).

Figura 4 – Esquema da formação do PVC

Fonte: (SCHWARZ, 1995)

Devido a presença de átomos de cloro em sua composição, o PVC possui alta temperatura de ignição, acima de 455°C, possuindo excelente propriedade anti-chama. Além disso, o PVC possui resistência a ácidos, álcalis e diversos compostos químicos inorgânicos, sendo solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, cetonas e éteres cíclicos (PVC, 2017).

O PVC é um polímero termoplástico versátil que permite o ajuste de propriedades físicas para um determinado produto final (flexibilidade, elasticidade e resistência ao impacto), através da adição de plastificantes, aditivos e outros agentes modificadores. Em geral, o PVC flexível possui massa específica entre 1,16 e 1,35 g/cm³, e o PVC rígido 1,30 e 1,58 g/cm³ (PVC, 2017).

As principais aplicações do PVC incluem o mercado de embalagens, calçados e construção civil, como tubos, conexões, fios e cabos (BLANCO, 2000).

2.2.4. POLI (ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO) (ABS)

O copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (Figura 5) é um dos plásticos de engenharia mais utilizados atualmente. O ABS é composto por um sistema de duas fases: um copolímero vítreo, poli (estireno-acrilonitrila) (SAN), e um domínio borrachoso de PB. O segmento borrachoso do PB existe na forma de uma partícula esférica na matriz vítrea de SAN. Estireno e acrilonitrila são graftizados em PB por polimerização em emulsão com o objetivo de melhorar a resistência ao impacto. O copolímero vítreo pode sofrer variações em sua composição e se tornar mais rígido conforme o teor de acrilonitrila ou estireno aumenta (DUH et al., 2010).

Figura 5 – Estrutura química do polímero ABS.

Fonte: (RUTKOWSKI; LEVINT, 1986)

A temperatura de processamento para a extrusão do ABS é de 88 – 120°C e para injeção de 110 - 125°C. No geral, o ABS apresenta boa durabilidade, resiliência e resistência mecânica. Além disso, o ABS demonstra uma combinação favorável de propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. As diferentes propriedades do material podem ser seletivamente melhoradas para aplicações específicas pela modificação da composição e/ou das proporções dos componentes (acrilonitrila, butadieno e estireno) (RUTKOWSKI; LEVINT, 1986).

Devido à grande variedade de propriedades, às amplas possibilidades de processamento, ao preço favorável e ao desempenho apresentados pelo material, o ABS tem sido utilizado em produtos nos mais diversos setores de mercado. Como exemplos pode-se citar a indústria automotiva (peças internas e externas de automóveis), mercado de eletroeletrônicos (telefones, invólucro e moldura de televisores, invólucros de computadores), indústria de construção civil (tubulações), além de aplicações em produtos

como brinquedos, dispositivos médicos, móveis, embalagens, entre outros (HASHIM; YEN, 2010).

2.3 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

A reciclagem é uma das mais eficientes alternativas atualmente disponíveis para reduzir os impactos ambientais causados pela disposição inadequada de resíduos poliméricos em aterros e lixões, sendo hoje uma das áreas mais dinâmicas na indústria de plásticos. A reciclagem permite a redução do uso de petróleo, das emissões de dióxido de carbono e da quantidade de resíduos dispostos no meio ambiente (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009).

A reciclagem de resíduos plásticos pode ser dividida em quatro métodos principais, como mostrado na Figura 6, sendo que a escolha do método mais apropriado é feita levando-se em conta os impactos ambientais, econômicos e sociais de cada técnica, além de variar de acordo com a localidade (BREMS et al., 2013). Na Europa e no Japão, por exemplo, é comum a prática da reciclagem energética (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009), já no Brasil, a reciclagem mecânica é a mais praticada (ABIPLAST, 2015).

Figura 6 – Esquema dos métodos de reciclagem e suas posições na linha de processo.

Fonte: Adaptado de (BREMS et al, 2013)

2.3.1 RECICLAGEM PRIMÁRIA

A reciclagem primária, também conhecida como re-extrusão, se trata da reintrodução de aparas, rebarbas, refugos e/ou peças defeituosas da própria linha de produção na etapa de extrusão, a fim de fabricar produtos de materiais semelhantes. A reciclagem primária só é viável se o refugo utilizado já estiver semi-limpo (livre de contaminação), o que faz com que recicladores não utilizem com frequência este método (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

Em teoria a reciclagem primária também pode ser realizada na maioria dos polímeros termoplásticos, entretanto, embalagens plásticas frequentemente apresentam uma grande variedade de polímeros em sua composição, além de outros materiais como metais, papéis, pigmentos, tintas de impressão e adesivos, o que dificulta o processo. A reciclagem primária é preferencialmente praticada quando o polímero utilizado pode ser efetivamente separado de fontes de contaminação e quando pode ser estabilizado contra a degradação durante o reprocesso e o subsequente uso (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009).

Se uma indústria de processamento de plásticos não recicla seu refugo de produção, o material pode ser vendido para outras empresas para a realização da reciclagem primária. Esta solução pode ser atrativa para processadores que não têm poder econômico para investir nos equipamentos necessários à reciclagem. Entretanto a venda de refugo de produção no mercado aberto pode representar um risco à empresa, uma vez que possibilita que empresas concorrentes adquiram matéria-prima barata e ganhem vantagem competitiva no mercado (TALL, 2000).

Segundo a British Plastics Federation (2015), quase todas as empresas de transformados reciclam seu refugo de plástico no Reino Unido, tratando cerca de 250 mil – 300 mil toneladas de plásticos anualmente. Al-Salem, Lettieri e Baeyens (2010) apresentam dados semelhantes, informando que neste mesmo país são geradas cerca de 250 mil toneladas de refugo de plástico por ano, dos quais cerca de 95% são reciclados pelo processo de reciclagem mecânica primária.

2.3.2 RECICLAGEM SECUNDÁRIA

A reciclagem secundária, também conhecida como reciclagem mecânica, é o processo no qual resíduos plásticos pós-consumo são utilizados na fabricação de produtos plásticos através de processos mecânicos. Quanto mais complexo e contaminado forem os resíduos poliméricos, maior a dificuldade para a realização do processo, por isso o ideal é que sejam compostos por apenas um tipo de polímero. Um dos principais problemas para a realização da reciclagem mecânica é a degradação e heterogeneidade dos resíduos poliméricos pós-consumo. Devido ao fato das reações para formação dos polímeros (adição, condensação, entre outras) serem reversíveis em teoria, fontes de energia ou calor podem causar foto-oxidação e/ou tensões mecânicas no material (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2010).

Os resíduos plásticos industriais gerados na manufatura, processamento e distribuição de produtos plásticos é muito adequado para uso como matéria prima na reciclagem mecânica devido à facilidade na separação de diferentes tipos de polímeros, ao baixo nível de impurezas e sujeira presentes e à alta disponibilidade (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

A reciclagem mecânica envolve as seguintes etapas (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005):

- a) **Separação do resíduo polimérico** - consiste em separar a porção do plástico de interesse dos contaminantes presentes na mistura, como vidros, metais, além de outros tipos de polímeros, que quando presentes mesmo em baixas concentrações podem alterar drasticamente as propriedades do produto final. No Brasil como a maioria das empresas de reciclagem é de pequeno porte e a mão-de-obra é barata, a separação é normalmente feita manualmente. Neste trabalho serão abordados métodos alternativos;
- b) **Moagem e peneiramento** - após a separação, os polímeros são moídos em moinhos de facas rotativas e peneirados antes do processamento em extrusora ou injetora. É importante que o material moído apresente dimensões bem próximas para que a fusão das partículas moídas ocorra de maneira uniforme durante o processamento (extrusão e injeção);

- c) **Lavagem** - após a moagem e o peneiramento, os materiais são higienizados em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido. A água de lavagem é tratada e reutilizada no processo;
- d) **Secagem** – após a lavagem, os materiais são secos utilizando processo mecânico ou térmico. Esta etapa é importante, pois polímeros como poliésteres e poliamidas podem sofrer hidrólise durante o reprocessamento e resíduos de detergente se não eliminados podem agir como catalisadores na reação;
- e) **Reprocessamento** – após a secagem, adiciona-se aditivos (plastificantes, pigmentos, cargas, entre outros) ao material e estes são extrudados para que ocorra a homogeneização da mistura. Em seguida o material é peletizado e passa por processos de moldagem (injeção, sopro, vácuo, etc.) para a obtenção do produto final.

No Brasil, a reciclagem mecânica é a mais utilizada (CEMPRE, 2015), por isso foi o método utilizado para a realização deste trabalho.

2.3.3 RECICLAGEM TERCIÁRIA

A reciclagem terciária, também denominada reciclagem química, consiste na utilização de processos de tecnologia avançada para a conversão de resíduos poliméricos em moléculas menores, normalmente líquidos ou gases, adequados para o uso como matéria-prima para a produção de insumos químicos, plásticos e também combustíveis (BREMS et al., 2013). A tecnologia consiste na despolimerização dos resíduos poliméricos, e pode resultar em produtos com alto rendimento e com baixa geração de resíduos. Alguns processos utilizados para a reciclagem química (semelhantes aos utilizados na indústria petroquímica) consistem em pirólise, gaseificação, hidrogenação, craqueamento catalítico e a vapor, *visbreaking* e o uso de resíduos poliméricos pós-consumo como agente redutor em altos-fornos (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

Processos como craqueamento térmico não catalítico (termólise) e craqueamento catalítico têm sido amplamente estudados devido ao fato de possibilitarem a obtenção de frações combustíveis de resíduos poliméricos. Alguns exemplos são o PET, nylon 6 e

nylon 66, que podem ser despolimerizados de maneira eficiente. O PE também tem sido alvo de estudos devido ao seu potencial uso como matéria-prima para a produção de gasolina (AL-SALEM, 2009).

A termólise consiste no tratamento de resíduos poliméricos pós-consumo sob aquecimento a temperaturas controladas e ambiente controlado. Os processos de termólise podem ser divididos em pirólise (decomposição térmica em atmosfera inerte), gaseificação (em presença subestequiométrica de ar, geralmente produzindo CO e CO₂) e hidrogenação (uso de hidrogênio e calor). O craqueamento catalítico facilita a seletividade na degradação de plásticos. O uso de catalisadores sólidos como sílica-alumina ou zeólitas, converte efetivamente poliolefinas em combustíveis líquidos, obtendo-se frações mais leves quando comparadas às obtidas pelo craqueamento térmico (BREMS et al., 2013).

Apesar da reciclagem química se mostrar eficiente na obtenção de substâncias químicas sem que haja necessidade do gasto de recursos naturais finitos como o petróleo, o processo de reciclagem química apresenta algumas dificuldades, pois requer grandes quantidades de resíduos poliméricos pós-consumo, exige grandes investimentos de capital, além da grande área requerida para a instalação das usinas de reciclagem. Como exemplo pode-se citar uma planta de pirólise da multinacional química BASF (Alemanha) a qual teve de ser interrompida por falta de quantidade mínima de resíduo polimérico necessária para manter a unidade funcionando, de 150 000 toneladas/ano (SASSE; EMIG, 1998). Comparada a reciclagem mecânica, a reciclagem química é mais dispendiosa e energeticamente menos favorável, uma vez que o polímero precisa ser despolimerizado e então repolimerizado (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009).

2.3.4 RECICLAGEM QUATERNÁRIA

A reciclagem quaternária, também chamada de reciclagem energética, consiste na queima de resíduos para produzir energia na forma de calor, vapor e eletricidade. Os polímeros possuem alto poder calorífico, frequentemente excedendo 40 MJ/kg, resultante do alto teor de carbono e hidrogênio e do baixo teor de cinzas. O poder calorífico dos polímeros só é menor que o do gás natural (aproximadamente 48MJ/kg) e é comparável ao do petróleo (43 MJ/kg) (RYSZARD, 2013). A Tabela 3 apresenta o poder calorífico de alguns plásticos e combustíveis.

Tabela 3 – Poder calorífico de alguns plásticos e combustíveis.

Material	Poder calorífico (MJ/kg)
PE	43,3 – 46,5
PP	46,5
PET	21,81
Gasolina	45,2
Carvão	28
Petróleo	42,3

Fonte: (RYSZARD 2013 AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2010)

A reciclagem energética é realizada em plantas municipais de incineração de resíduos sólidos em países como China, Japão, Estados Unidos, além de países da Europa. Os Estados Unidos possuem um total de 77 plantas de incineração espalhadas em 22 estados, com capacidade total de aproximadamente 95 mil toneladas por dia (MICHAELS; SHIANG, 2016), enquanto a Alemanha, país com o maior número de plantas incineradoras da Europa, possui 68 unidades de incineração com capacidade de aproximadamente 20 milhões de toneladas por ano (ENGELMANN, 2015).

Em geral, a incineração de resíduos poliméricos pós-consumo resulta na redução de 90-99% de seu volume, o que contribui para a diminuição da ocupação de aterros sanitários. Porém, diversos problemas ambientais estão associados a reciclagem energética de materiais plásticos, principalmente pela emissão de poluentes como monóxido de carbono, dióxido de carbono, monóxido de nitrogênio, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre e trióxido de enxofre. A combustão de resíduos plásticos também gera compostos orgânicos voláteis (VOCs), dioxinas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, metais pesados, entre outras substâncias prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009). Além das substâncias tóxicas liberadas no processo de reciclagem energética, o método não reduz a demanda por combustíveis fósseis, pois são necessários para a produção de novos plásticos (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009).

Morris (1996) comparou os processos de reciclagem mecânica e reciclagem energética. No estudo foram realizadas análises de conservação de energia das diferentes técnicas e chegou-se à conclusão de que a reciclagem mecânica economiza mais energia do que a produzida na incineração de resíduos sólidos urbanos em 24 de 25 resíduos, pois o aquecimento destes consome aproximadamente 15% da energia intrínseca gerada na

queima dos materiais. Desta maneira a reciclagem mecânica se mostra como uma alternativa mais viável na reciclagem de resíduos sólidos pós-consumo quando comparada a reciclagem energética.

2.4 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE POLÍMEROS PÓS-CONSUMO

A separação de resíduos poliméricos pós-consumo representa uma das maiores dificuldades enfrentadas no processo de reciclagem, sendo uma das etapas mais importantes do processo. Devido às diferenças de temperatura de processamento, massa específica, características físicas e químicas dos polímeros, em geral, quando polímeros de diferentes tipos são misturados e processados ocorre incompatibilidade (DOBROVSZKY; RONKAY, 2014).

A contaminação de PET por PVC, por exemplo, ilustra a importância da separação de resíduos poliméricos em seus diferentes tipos. Quando o PVC é processado a altas temperaturas há a liberação de ácido clorídrico, que quando em contato com o PET catalisa a reação de degradação hidrolítica do material, afetando as propriedades mecânicas do produto final, além de ocasionar mudanças em sua coloração (PACI; LA MANTIA, 1999). Desta maneira, quanto maior o grau de pureza do polímero a ser reciclado, maior a qualidade do produto final.

Nas próximas seções serão apresentados os métodos mais comuns e utilizados na separação de resíduos poliméricos pós-consumo.

2.4.1 SEPARAÇÃO MANUAL

A separação manual envolve a identificação de diferentes tipos de plásticos por operários através do formato, cor, aparência e símbolo de identificação dos materiais. A separação manual é útil em situações em que os materiais plásticos são grandes o suficiente para justificar o tempo e os esforços envolvidos no processo, pois exige mão-de-obra intensa, o ambiente de trabalho é ruim e é economicamente inviável para o operador (RUJ et al., 2015).

A separação manual pode ocorrer no momento da coleta ou quando os resíduos chegam às cooperativas ou indústrias de reciclagem e é o tipo de separação mais utilizado no Brasil. Além das desvantagens oferecidas ao operador, o processo possui baixo rendimento e é pouco efetivo devido a ocorrência de erros humanos durante a separação (DOBROVSZKY; RONKAY, 2014).

2.4.2 SEPARAÇÃO POR DIFERENÇA DE MASSA ESPECÍFICA

A separação por massa específica é uma operação padrão em muitos setores industriais e com base no peso total de todos os tipos de materiais tratados é o processo de separação mais utilizado industrialmente. Quando comparado a outros tipos de separação, a separação por massa específica é um método simples, facilmente automatizado, operacionalmente flexível e é um processo de separação amplamente estabelecido usado para a recuperação de alumínio de metais não-ferrosos. No setor de reciclagem de polímeros, é um procedimento padrão de preparação de resíduos plásticos para posteriores métodos de separação, tanto para remoção de impurezas como pedras, sujeira e metais, como para separar diferentes tipos de plásticos ou grupos de plásticos baseado em suas diferenças de massa específica (RICHARD et al., 2011).

A separação por massa específica pode ser feita tanto com partículas secas, utilizando esteiras com ar, classificadores zigzag de ar, através do uso de soluções base água (Figura 7) ou suspensões como meio de separação. Devido a este tipo de separação se basear na capacidade das partículas de “boiar” ou “afundar” no meio, pelo efeito do empuxo das partículas no fluido, a efetividade de ambos os métodos é afetada pelo tamanho e pela forma aero ou hidrodinâmica das partículas plásticas. Soluções base água ou suspensões são os processos de separação por diferença de massa específica mais utilizados para a separação em tipos específicos de polímeros, para separação de grupos de polímeros e como uma forma de eliminar materiais estranhos antes de passar por outros métodos de separação (RICHARD et al., 2011).

Apesar das vantagens apresentadas, o método se mostra ineficiente quando é feita a separação de polímeros com massas específicas próximas. Além disso, polímeros pós-consumo apresentam valores de massa específica diferentes dos encontrados na literatura, uma vez que estes últimos retratam as propriedades do polímero virgem, enquanto na

composição dos polímeros pós-consumo há a presença de outros componentes como cargas, pigmentos, aditivos, entre outros, o que influencia na massa específica final do material (DOBROVSZKY; RONKAY, 2014).

Figura 7 – Esquema de separação de polímeros por diferença de massa específica.

Fonte: (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005)

2.4.3 SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO

A separação por flotação é usada para separar seletivamente partículas de plástico de acordo com as propriedades de sua superfície. Como os plásticos, em geral, são hidrofóbicos por natureza, é necessário umectar seletivamente a superfície do plástico de interesse para que se consiga separar este de uma mistura de plásticos utilizando o método da separação por flotação. Diversos agentes umectantes, como sulfonato de lignina, ácido tânico e metilcelulose têm sido utilizados para este propósito (WANG et al., 2015a).

O sistema de flotação de plásticos é composto por diversas fases como partículas de plásticos, bolhas e meio de flotação. A maneira como as diferentes fases interagem determina as modificações a serem realizadas no sistema para que a separação seja o mais eficiente possível.

Os primeiros estudos sobre a separação por flotação aplicada a polímeros datam por volta de 1970 (IZUMI; TANAKA, 1975). Inicialmente a flotação era aplicada apenas na

separação de minérios, método utilizado até hoje na área de mineração. A Figura 8 mostra as diferenças na configuração bolha-partícula da separação por flotação de minérios e de plásticos.

Figura 8 – Agregados partícula-bolha na (a) flotação de minérios e (b) flotação de plásticos

Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2015b)

Enquanto na flotação de minérios uma única bolha é capaz de carregar diversas partículas de minério, na flotação de plásticos diversas bolhas se ligam a uma única partícula de plástico, havendo a formação de agregados nos quais diversas partículas de plástico se agrupam por meio das bolhas. O agregado bolha-partícula irá flutuar quando sua massa específica média estiver abaixo da massa específica do meio de flotação. Os fatores que determinam a massa específica média de um agregado bolha-partícula são a distribuição do tamanho das bolhas, a fração da superfície da partícula coberta por bolhas, a densidade e o tamanho da partícula, assim como sua área superficial específica. Como mostrado na Figura 9, existem dois tipos de abordagem em relação a separação de plástico pelo método de flotação. Devido à hidrofobicidade característica da maioria dos polímeros, a mudança seletiva das características superficiais de um polímero específico de hidrofóbico para hidrofílico deve ser efetuada antes da separação por flotação, como mostrado na Figura 9a (WANG et al., 2015a). A maioria dos processos de reciclagem de polímeros começam com redução de tamanho do material, seguido pela separação por diferença de massa específica para segregar componentes mais leves como

as poliolefinas (PP e PE) e resinas de espumas (PU e PS expandido), de plásticos mais pesados (ABS, PS, PET, PVC, PC etc.), sendo a separação por flotação ideal para separar plásticos mais pesados. Como resultado do envelhecimento dos plásticos, da moagem com o material úmido e da separação por densidade, as partículas de plástico perdem uma boa parte de sua hidrofobicidade, e nestes casos o método mostrado na Figura 9b se mostra mais adequado (WANG et al., 2015b).

Figura 9 – Estratégia para a separação por flotação de uma mistura de plásticos.

Fonte: Adaptado de (FRAUNHOLCZ, 2004)

Os equipamentos mais utilizados na separação por flotação são as chamadas células de flotação e as colunas de flotação, mostradas na Figura 10. As células mecânicas (Figura 10a) possuem um mecanismo de mistura e difusão no fundo do tanque de mistura para a introdução de ar e para promover a agitação do sistema. As colunas de flotação (Figura 10b) utilizam aspersores de ar para introduzir o ar no fundo da coluna, enquanto esta é alimentada na parte de cima.

O movimento contracorrente da alimentação que flui para baixo e do ar que flui para cima promove a agitação do sistema. Normalmente, as células mecânicas possuem maior taxa de transferência, mas gera produtos de baixa qualidade, enquanto as colunas de flotação geralmente possuem uma menor taxa de transferência, mas gera produtos de maior qualidade ((BEDEKOVIĆ; SALOPEK; SOBOTA, 2011).

Apesar da eficiência da separação de misturas de polímeros pós-consumo pelo método de flotação ser alta, podendo chegar a até 100% de recuperação (SAISINCHAI, 2014), a técnica apresenta desvantagens como tratamento da água residual, alto custo de

agentes de flotação requeridos no processo, necessidade de um pré-tratamento químico dos plásticos e necessidade de secagem do polímero após separação (BEDEKOVIC; SALOPEK; SOBOTA, 2011).

Figura 10 – Esquema de coluna e célula de flotação.

Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2015b)

3.4.4. SEPARAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A espectroscopia no infravermelho próximo se origina da energia de radiação transferida por fótons em energia mecânica associada a movimentação de átomos unidos por ligações químicas em uma molécula (PASQUINI, 2003). A excitação de uma molécula ocorre quando a radiação a uma dada frequência é capaz de fornecer a energia exata entre dois níveis vibracionais ou da combinação de múltiplos níveis de vibração. A correspondência entre a energia de radiação e a diferença de energia entre dois níveis vibracionais causa diferença na porcentagem de absorção. Algumas frequências serão absorvidas, outras (que não correspondem a nenhuma das diferenças de energia possíveis para aquela molécula) não serão absorvidas, enquanto algumas serão parcialmente absorvidas. A intensidade de absorção *versus* número de onda forma o espectro de um dado material (TACHWALI; AL-ASSAF; AL-ALI, 2007). O espectro de materiais

poliméricos geralmente possui bandas de absorção entre 600 – 2500 nm devido à tensão de vibração da ligação C-H comumente encontrada em todos os tipos de plásticos.

Com base na espectroscopia no infravermelho próximo, sistemas de separação de polímeros pós-consumo têm sido desenvolvidos. Masoumi et al. (2012) desenvolveu um sistema para a separação dos polímeros PET, PVC, PEAD e PP. O sistema desenvolvido é composto por três unidades principais: unidade de identificação (espectrômetro NIR), unidade de controle (software LabVIEW) e unidade de arremesso (compressor e válvulas pneumáticas). Como pode ser visto na Figura 11, inicialmente a mistura de plásticos é alimentada em uma esteira a alta velocidade, onde os materiais são espalhados ao longo do comprimento e da largura da esteira para facilitar a identificação. Conforme os materiais passam sob os sensores ópticos, estes são reconhecidos pela unidade de identificação e pela unidade de controle. As resinas de interesse são ejetadas do fluxo de material por injetores de ar (usando ar comprimido) para outra esteira. Os materiais que não são alvo da separação não serão ejetados pela unidade de arremesso e cairão em outra esteira por meio da gravidade (MASOUMI; SAFAVI; KHANI, 2012).

Figura 11 – Esquema de sistema de separação por Espectroscopia NIR.

Fonte: Adaptado de (MASOUMI; SAFAVI; KHANI, 2012)

Apesar do sistema se mostrar efetivo na separação de polímeros, o método possui a desvantagem do alto custo para obtenção dos componentes do sistema, o que pode tornar o método economicamente inviável.

3.4.5. SEPARAÇÃO TRIBOELETROSTÁTICA

O tribocarregamento, também conhecido como eletrificação por contato, eletricidade estática ou carregamento por contato, consiste no processo de carregamento elétrico superficial de materiais diferentes quando estes são friccionados um contra o outro e depois separados. Durante este contato, cada material desenvolve uma carga de polaridade oposta. O tribocarregamento é um processo complicado, pois a intensidade e a polaridade do desenvolvimento da carga é sensível à composição do material, ao processo de contato e às condições ambientais (DIAZ; FELIX-NAVARRO, 2004; WU; LI; XU, 2013).

O tribocarregamento de polímeros é um fenômeno de difícil reprodutibilidade, devido a influência de diversos fatores que influenciam o carregamento por contato, como as características da superfície do material, as condições ambientais e a natureza do contato. Como a transferência de carga é um fenômeno interfacial, a composição química e a rugosidade da superfície afetam o carregamento. Pré-tratamentos, nível de contaminantes e o histórico geral do material são informações importantes e devem ser levadas em consideração ao realizar o processo. As condições ambientais também afetam o carregamento e um maior carregamento é alcançado com frequência no vácuo do que na atmosfera, além do fato do carregamento ser significativamente reduzido quando a umidade do ambiente é alta (DIAZ; FELIX-NAVARRO, 2004).

Acredita-se que o fenômeno de transferência de carga pode ser explicado por três mecanismos: transferência de elétrons, transferência de íons e transferência material (MATSUSAKA et al., 2010). Entretanto, apesar de ainda haver muitas incertezas a respeito do fenômeno, é amplamente aceito que é o mecanismo de transferência de elétrons que ocorre na superfície de materiais isolantes: os elétrons da superfície carregada do isolante 1 se movem para a superfície vazia do isolante 2 até que seus níveis de Fermi se

igualem. A principal força motriz, neste caso, para a transferência de cargas é a diferença na função trabalho efetiva das duas superfícies (WU; LI; XU, 2013).

A separação triboeletrostática utiliza o fenômeno do tribocarregamento para carregar com cargas opostas os materiais e separá-los em um campo elétrico pela diferença de polaridade das cargas. A trajetória das partículas é defletida no campo elétrico de acordo com a polaridade e a quantidade de cargas. Depois do contato, dois materiais com cargas de diferentes polaridades são separados pelo campo elétrico e coletados (WU; LI; XU, 2013).

É difícil medir com precisão a função trabalho de cada grânulo de plástico no processo de separação, porém a série triboeletrostática dos plásticos funciona como um importante indicador para o processo. A série triboeletrostática dos plásticos consiste em uma lista de materiais poliméricos dispostos em ordem de acordo com a polaridade da carga adquirida no contato, começando dos que adquirem mais carga positiva, como o ABS, até os que adquirem mais carga negativa, como o PVC (DIAZ; FELIX-NAVARRO, 2004). Diversos pesquisadores desenvolveram séries triboeletrostáticas a partir do estudo das propriedades dielétricas de diversos materiais. Uma das sequências triboeletrostáticas reportadas é mostrada a seguir (DODBIBA et al., 2002):

(Positivo “+”) ABS – PC – PET – PS – PE – PP – PVC (Negativo “-“)

Quando dois plásticos da sequência são friccionados um contra o outro, os plásticos do lado esquerdo da série são carregados positivamente e os do lado direito da série são carregados negativamente. Por exemplo, quando PE é friccionado contra o PS, o PE é carregado negativamente e o PS positivamente. Quando o PET é friccionado contra o PS, o PET é carregado positivamente e o PS negativamente (DODBIBA et al., 2002).

A Figura 12 mostra o fluxograma da separação triboeletrostática, composto pelas etapas de pré-tratamento, carregamento, separação e coleta dos polímeros pós-consumo.

Figura 12 – Fluxograma da separação triboeletrostática de plásticos pós-consumo.

Fonte: Adaptado de (WU; LI; XU, 2013)

A etapa de pré-tratamento consiste na diminuição do tamanho dos polímeros pós-consumo (variando de 1-13 mm, dependendo do equipamento de separação utilizado) e peneiramento. Devido ao possível carregamento das partículas durante o pré-tratamento, o material deve ser descarregado ao final desta etapa. Geralmente, utiliza-se ar ionizado obtido de um descarregador (PARK et al., 2008).

A etapa de carregamento consiste na fricção entre as partículas a fim de que cargas de polaridades opostas sejam adquiridas por cada tipo de material a ser separado. A etapa de carregamento pode ser feita utilizando diferentes equipamentos, sendo classificados de acordo com o mecanismo de carregamento que realizam, divididos em “fase única sólida” e “fase dupla sólido-gás”. A “fase única sólida” consiste na interação entre apenas partículas sólidas para o carregamento durante o processo, e utiliza equipamentos contendo tubos rotativos, laminas rotativas e dispositivos de vibração. A “fase dupla sólido-gás” consiste em interações entre gás e sólidos para carregar as partículas sólidas, e utiliza equipamentos contendo ciclones, leitos fluidizados e tribocarregador tipo hélice (WU; LI; XU, 2013). Os tipos de equipamentos citados serão discutidos na seção 3.4.6.

Após a etapa de carregamento das partículas de plástico, estas são alimentadas em um campo elétrico separador e defletidos por eletrodos de alta voltagem de acordo com as forças de Coulomb que agem sobre elas para que ocorra a separação. A configuração do campo elétrico é um fator de grande importância na eficiência da separação, podendo ser dividido em campo elétrico de queda-livre, campo elétrico do tipo cilindro e campo elétrico vertical por partículas fluidizadas ascendentes (WU; LI; XU, 2013). Cada configuração de campo elétrico será discutida em mais detalhes na seção 3.4.7. Após a separação, as partículas são, então, coletadas.

Por ser um método a seco, a separação triboeletrostática possui grande vantagem em relação a outras técnicas, pois requer menos energia (apesar do sistema exigir alta tensão elétrica, a corrente é limitada a miliamperes, o que consome pouca energia) e nenhum pré-tratamento químico dos plásticos a serem separados. Além disso, possui a vantagem de não apresentar os problemas associados aos métodos por via úmida como tratamento de água residual para reuso ou descarga, exigência de agentes umectantes de alto custo e secagem dos materiais após a separação (DODBIBA et al., 2003). Como desvantagens pode-se citar as dificuldades para encontrar os parâmetros ideais do processo de separação eletrostático, que incluem o tamanho ideal das partículas a serem separadas, controle da umidade do

ambiente, carregamento das partículas (tempo de residência), campo elétrico para separação, entre outros.

3.4.6. TIPOS DE EQUIPAMENTOS PARA CARREGAMENTO

TRIBOCARREGADOR DE FASE ÚNICA SÓLIDA

Os tribocarregadores de fase única sólida consistem em equipamentos que promovem o carregamento elétrico dos materiais a serem separados apenas por meio da interação entre partículas sólidas durante o processo. Como exemplos podem ser citados tubos rotativos, lâminas rotativas e dispositivos de vibração (WU; LI; XU, 2013).

Os tubos rotativos consistem em tubos cilíndricos que rotacionam ao longo de um eixo levemente inclinado para a horizontal, fazendo com que as partículas passem pelo tubo por força da gravidade (Figura 13). Neste carregador, as partículas de plástico podem ser alimentadas continuamente enquanto o tubo rotaciona. Para promover maior fricção entre as partículas de plástico e o tubo rotativo, utiliza-se arestas do mesmo material do tubo, distribuídas radialmente no interior da parede do equipamento.

Figura 13 – Tubo rotativo para tribocarregamento de plásticos.

Fonte Adaptado de (WU; LI; XU, 2013)

As lâminas rotativas possuem mecanismo de carregamento similar aos tubos rotativos. O equipamento consiste em um rotor contendo lâminas rotativas composto de material plástico. Como mostrado na Figura 14, lâminas transversais são montadas em posições helicoidais no eixo de rotação. Após a entrada da mistura de plásticos pela porta de alimentação, ocorre a continua movimentação dos materiais até que a porta de saída seja aberta. As partículas de plástico são carregadas pela fricção entre as mesmas ou entre as partículas e as paredes do equipamento. Por não ser um processo contínuo, o tempo de residência pode ser otimizado e as partículas podem ficar sob fluxo turbulento até acumularem a carga necessária.

Figura 14 – Misturador por fricção com lâminas rotativas.

Fonte: Adaptado de (MATSUSHITA; MORI; SOMETANI, 1999)

Carregadores que utilizam dispositivos vibracionais têm se mostrado efetivos no tribocarregamento de partículas plásticas. Estes tipos de carregadores possuem como

principal mecanismo de carregamento o impacto das partículas de plástico com a bandeja do alimentador vibratório (contato partícula-parede). Buda et al. (2013) estudou a separação de HIPS e ABS, provenientes de equipamentos eletrônicos, pelo método triboeletrostático, utilizando como dispositivo carregador um alimentador vibratório com velocidade de transporte variável (Figura 15). A bandeja metálica do alimentador vibratório foi coberta com PET, fazendo com que o ABS adquirisse carga positiva e o HIPS carga negativa. O estudo demonstrou a eficiência deste tipo de dispositivo de carregamento, alcançando porcentagem de pureza na separação maior de 90% (BUDA et al., 2013).

Figura 15 – Representação de um equipamento experimental de separador triboeletrostático por vibração.

Fonte: Adaptado de (BUDA et al., 2013)

TRIBOCARREGADOR DE FASE DUPLA SÓLIDO-GÁS

O mecanismo de carregamento de tribocarregadores do tipo fase dupla sólido-gás, utiliza a interação entre gás e sólido para carregar uma mistura sólida de partículas de plástico. Estes tipos de tribocarregadores podem ser formados por ciclones, leitos fluidizados e tribocarregador tipo hélice.

O carregador do tipo ciclone é amplamente utilizado na separação de minérios. Este equipamento utiliza fluxo de ar pressurizado para transportar as partículas no carregador e também para criar um ambiente turbulento para que colisões possam ocorrer e as partículas possam ser carregadas opostamente. Dodbiba et al. (2003) desenvolveu um tribocarregador do tipo ciclone, cujo esquema é mostrado na Figura 16. Neste equipamento a força de fricção é maior do que a de outros equipamentos, de modo que a eficiência de carregamento pode ser muito alta. Uma vez que as partículas tendem a se mover perto da parede do equipamento, a abrasão deve ser um problema a ser considerado (DODBIBA et al., 2002).

Figura 16 – Tribocarregador do tipo ciclone.

Fonte: Adaptado de (DODBIBA et al., 2002)

O tribocarregador do tipo leito fluidizado é um dos tipos mais populares de carregadores e foi extensivamente estudado para aplicações industriais. O fluxo de ar no equipamento é semelhante ao do tribocarregador do tipo ciclone, e é responsável por promover colisões partícula-partícula e partícula-parede no interior do equipamento. Como mostrado na Figura 17, durante o processo, o fluxo de ar é introduzido pelo filtro inferior. O ar turbulento é gerado na câmara e as partículas são transportadas para cima pelo fluxo de gás. Durante o processo, a trajetória das partículas é afetada pelas forças da gravidade (F_g), pela resistência do ar (F_r) e pela pressão dinâmica do ar (F_a), como mostrado na Figura 17A. Devido ao valor de F_a variar aleatoriamente, existem três tipos principais de contato (Figura 17B): contato entre partículas do mesmo tipo, contato entre diferentes tipos de partículas e contato entre as partículas e a parede do carregador (WU; LI; XU, 2013).

Figura 17 – Modelo de contato de plásticos granulares pós-consumo em leito fluidizado.

Fonte: Adaptado de (WU; LI; XU, 2013)

O tribocarregador tipo hélice foi desenvolvido recentemente. Como mostrado na Figura 18, na parte inferior de uma câmara cilíndrica feita de PVC há uma hélice coaxial. A hélice produz um fluxo de ar helicoidal que facilita o tribocarregamento por colisões grânulo-hélice, grânulo-parede do cilindro e grânulo-grânulo. Depois de certo tempo de

residência quando o carregamento é suficiente para ocorrer a deflexão das partículas, a câmara cilíndrica pode ser girada em relação ao eixo horizontal e os grânulos podem ser descarregados por gravidade no coletor adequado (Figura 18b) (MILOUDI et al., 2011).

Figura 18 – Equipamento tipo hélice para tribocarregamento de partículas de plástico.

Fonte: Adaptado de (MILOUDI et al., 2011)

3.4.7. CONFIGURAÇÕES DO CAMPO ELÉTRICO

Após a etapa de carregamento, as partículas de plástico são defletidas em um campo elétrico para que ocorra a separação. Os tipos mais comuns de configuração de campo elétrico são campo elétrico de queda-livre, campo elétrico do tipo cilindro e campo elétrico vertical por partículas fluidizadas ascendentes (WU; LI; XU, 2013).

O campo elétrico do tipo queda-livre é o mais utilizado no processo de separação triboeletrostática. Quando as partículas carregadas entram em um campo elétrico, afetadas pela força do campo elétrico, gravidade e resistência do ar, elas são defletidas para os eletrodos conforme suas polaridades. A posição da partícula é influenciada pelo tamanho da partícula, pela massa, pela carga da superfície, pela força do campo elétrico e por parâmetros aerodinâmicos. O campo elétrico deve ser forte o suficiente para causar a deflexão das partículas, porém se for muito intenso pode atrair as partículas para os

eletrodos a causar impacto com os mesmos, o que pode fazer com que as partículas sejam carregadas opostamente e sejam defletidas pelos eletrodos opostos, diminuindo a pureza na separação dos produtos (Figura 19). Eletrodos inclinados e eletrodos envoltos por telas são frequentemente utilizados para mitigar os efeitos do impacto. Este separador tem a desvantagem da falta de controle da força gravitacional, que é mais forte que as forças de Coulomb para partículas de grande tamanho o que atrapalha a eficiência de separação. Entretanto o sistema de separação por queda-livre possui vantagens como a simplicidade mecânica e o baixo consumo de energia, sendo o mais eficiente em relação aos outros tipos de separadores.

Figura 19 – Sistema de separação por queda-livre.

Fonte: Adaptado de (WU; LI; XU, 2013)

O campo elétrico do tipo cilindro é mostrado na Figura 20. A força centrífuga associada ao campo elétrico separa as partículas positivamente carregadas do cilindro, enquanto as partículas negativamente carregadas aderem ao eletrodo cilíndrico até que sejam varridos para baixo pela escova (Figura 20). Os dois sistemas de separação anteriormente discutidos possuem recipientes coletores em sua parte inferior. Quando as partículas atravessam o campo elétrico são defletidas em diferentes trajetórias e caem nos coletores apropriados. A configuração da posição dos coletores é um fator importante que influencia na recuperação e na pureza do produto (WU; LI; XU, 2013).

Figura 20 – Separador triboeletrostático tipo cilindro: (a) Alimentador vibratório, (2) Eletrodo rotativo aterrado, (3) Eletrodo estático HV, (4) Escova, e (5) Compartimentos coletores.

Fonte: Adaptado de (TILMATINE et al., 2010)

O separador triboeletrostático por leito fluidizado é um equipamento no qual o carregamento e a deflexão ocorrem ao mesmo tempo. Como mostrado na Figura 21, o fluxo de ar chega ao equipamento pela parte inferior e as partículas se mantêm em estado fluidizado até que estejam suficientemente carregadas para serem atraídas pelos eletrodos. As partículas que não adquirirem carga o suficiente, cairão de volta na câmara de leito fluidizado para adquirir mais carga. As partículas que aderirem aos eletrodos podem ser aspiradas ou transportadas por meio de esteiras (WU; LI; XU, 2013).

Figura 21 – Separador triboeletrostático do tipo leito fluidizado.

Fonte: Adaptado de (WU; LI; XU, 2013)

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo central do trabalho foi estudar a separação de resíduos de polímeros termoplásticos pós-consumo com grande produção atual, dando ênfase ao método de separação triboeletrostática. Avaliou-se também o efeito do teor de contaminação de polímeros termoplásticos com outros resíduos poliméricos nas propriedades do material, com vistas a determinar um limite de contaminação a ser aceito durante os processos de reciclagem mecânica secundária de polímeros termoplásticos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Projetar e construir um dispositivo para a separação triboeletrostática de resíduos de polímeros termoplásticos para ensaio em escala de laboratório, com base em informações de modelos preexistentes e descritos na literatura;
- Testar e avaliar a geometria e dispositivos do gerador de carga triboeletrostática na formação de cargas em resíduos de polímeros isolados e em misturas binárias de polímeros;
- Testar e avaliar a eficiência do revestimento interno da câmara do gerador de carga triboeletrostática na formação de carga em resíduos de polímeros isolados e em misturas binárias de polímeros;
- Testar e avaliar a eficiência do isolamento e do potencial elétrico do sistema de eletrodos do dispositivo;
- Preparar blendas binárias de resíduos de polímeros termoplásticos em composições variadas para avaliar os efeitos da contaminação dos polímeros com outros resíduos poliméricos em algumas de suas propriedades mecânicas, morfológicas e reológicas.

4 JUSTIFICATIVA

A separação dos polímeros de contaminantes diversos, incluindo outros polímeros, é uma etapa de importância fundamental para a reciclagem mecânica de resíduos poliméricos pós-consumo. A presença de outros polímeros durante o processamento termomecânico de um determinado polímero geralmente leva à formação de blends imiscíveis com propriedades mecânicas e reológicas aquém do encontrado nos correspondentes polímeros virgens, inviabilizando, muitas vezes, o próprio processo de reciclagem.

No Brasil, a separação de resíduos poliméricos é feita principalmente por triagem manual, o que apresenta um custo relativamente alto e expõe o trabalhador a um ambiente insalubre. Assim, a pesquisa de métodos de separação de polímeros mais sofisticados deve contribuir para a utilização de processos mecanizados, com maior viabilidade econômica, maior rendimento e mais adequados com relação ao trabalhador.

Os estudos encontrados na literatura sobre a separação de polímeros pelo método triboeletrostático tem mostrado um grande potencial de aplicação e sua utilização em associação a outros métodos, como o de separação por diferença de massa específica dos polímeros em meio aquoso, pode resultar em avanços no setor de reciclagem mecânica de polímeros.

5 METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se os polímeros polietileno de alta densidade (PEAD), poli (tereftalato de etileno) (PET), poli (acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) e poli (cloreto de vinila) (PVC). Os polímeros PEAD e PET foram obtidos de embalagens estruturadas pós-consumo (não foram utilizadas embalagens de filme polimérico) de produtos de limpeza, produtos alimentícios e produtos de beleza. O ABS foi obtido de rejeitos de equipamentos eletrônicos, principalmente mouses, teclados, gabinetes, monitores e copiadoras. Já o PVC foi proveniente de forros utilizados na construção civil.

Na Figura 22 é mostrado o aspecto dos materiais após o processo de moagem, descrito a seguir.

Figura 22 – Aspecto dos materiais utilizados a) ABS, b) PETg, c) PEADg, d) PVC, e) PETp e f) PEADp

Fonte: Autoria própria

5.2 MÉTODOS

5.2.1 LIMPEZA E MOAGEM DOS POLÍMEROS

Os polímeros previamente coletados de resíduos domésticos, rejeitos de equipamentos eletrônicos e construção civil foram inicialmente lavados com água para a retirada de possíveis contaminantes de natureza diversa, aderidos à superfície do material. As tampas e rótulos das embalagens foram segregados. Na sequência, os materiais foram submetidos à moagem em um moinho de facas piloto do modelo MR-150-R, marca MOMESSO para obter partículas na forma de escamas (*flakes*).

Após a moagem, os materiais foram peneirados em peneira de 30 mesh para retirada de partículas de pó e também em peneira com abertura de 5 mm para maior homogeneidade do tamanho das partículas. Estes materiais foram utilizados para os estudos de separação triboeletrostática e de efeito de contaminação com outros polímeros. Para os materiais que seriam submetidos aos ensaios de separação triboeletrostática, após a etapa de peneiramento, foram amostradas 100 partículas de cada material e tamanho dessas partículas foi medido com paquímetro modelo 125 MEB, marca Starrett. Os valores médios de tamanho de partícula encontrados para cada material são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 – Tamanho médio das partículas de polímeros submetidas aos ensaios de separação triboeletrostática

Material	Tamanho médio da partícula (mm)
ABS	5,0
PVC	6,5
PETp	3,0
PETg	10,0
PEADp	3,5
PEADg	6,0

Fonte: Autoria própria

As siglas PETp e PEADp referem-se à fração dos materiais PET e PEAD que passaram pela peneira de abertura 5 mm, enquanto as siglas PETg e PEADg referem-se à fração dos materiais que ficaram retidos na peneira de 5 mm.

5.2.2 SISTEMA DE SEPARAÇÃO TRIBOELETRÓSTÁTICO

Com base em trabalhos científicos encontrados na literatura, foi projetado um dispositivo para atuar como um separador triboeletrostático para polímeros em escala de laboratório. O dispositivo constituído por um suporte de sustentação de ferro, uma câmara de vidro que atua como gerador de carga elétrica nas partículas dos polímeros, dois eletrodos de lâminas de alumínio, um regulador de tensão, uma fonte de alta tensão elétrica em modo de corrente contínua e caixa de coleta dos materiais separados, foi montado com o apoio de serviços prestados por uma vidraçaria local e das oficinas mecânicas do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo. A avaliação da capacidade de separação foi feita a partir da fração em massa dos polímeros nos compartimentos da caixa de coleta dos materiais após passarem pelo processo de separação.

Para a realização dos ensaios de separação foram pesados 20g de PET, PEAD, ABS e PVC (já moídos e peneirados), combinados e misturados na proporção de 1:1. Para aumentar a eficiência do processo de carregamento, o carregador triboeletrostático foi revestido com PS. O fluxo de ar utilizado foi à pressão de $1,5 \text{ kgf/cm}^2$ e o tempo de residência foi de 5 minutos. Após o carregamento, as partículas foram submetidas à separação pelos eletrodos, posicionados em paralelo, distantes 7,5 cm um do outro, ligados a uma fonte de alta tensão de 15 kV. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada composição, e após cada ensaio as misturas foram substituídas por misturas novas (partículas não ensaiadas).

5.2.3 ESTUDO DO EFEITO DA CONTAMINAÇÃO ENTRE POLÍMEROS

O estudo da contaminação entre polímeros termoplásticos foi feito empregando o sistema PEAD/PET, nas composições mostradas na Tabela 5.

Estes polímeros pertencem a grupos de polímeros com características químicas distintas, sendo o PEAD um polímero de adição e o PET de condensação. Ambos são empregados em embalagens no formato de frascos e garrafas para diversos usos e a mistura destes durante a reciclagem é comum. O desenvolvimento desta etapa do trabalho seguiu procedimentos de processamento e caracterização dos materiais, os quais são descritos a seguir.

Tabela 5 – Composições da contaminação de PEAD com PET.

Composição	Teor de PEAD (%)	Teor de PET (%)
PEAD100	100	-
PEAD99	99	1
PEAD98	98	2
PEAD97	97	3
PEAD90	90	10
PEAD80	80	20
PET100	-	100
PET99	1	99
PET98	2	98
PET97	3	97
PET93	7	93
PET90	10	90
PET80	20	80

Fonte: Autoria própria

5.2.3.1 EXTRUSÃO

Antes do processamento por extrusão, os materiais foram secos em estufa à temperatura de 110°C durante 4 horas para retirada de umidade. A extrusão das composições de PEAD contaminados com PET foi realizada em extrusora monorroscas da

marca IMACOM com perfil de temperatura de 250, 250, 160 e 100°C e para as composições de PET contaminado com PEAD, o perfil de temperatura utilizado foi 250, 240, 220 e 100°C. As composições foram peletizadas ao final do processo após o resfriamento em água.

5.2.3.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

A moldagem dos corpos de prova foi feita em injetora SPAZIO/DW 130 PLUS com perfil de temperatura 250, 230, 215 e 200°C para o PEAD contaminado com PET e 290, 280, 270 e 250°C para as composições de PET contaminado com PEAD. Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de tração, impacto e MEV.

5.2.3.3 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

Os corpos de prova das diferentes composições de PET e PEAD foram submetidos ao ensaio de tração em equipamento EMIC modelo DL 3000, conforme a norma ASTM D638-10 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2013) utilizando célula de carga de 4900N. Foram submetidos ao ensaio seis corpos de provas de cada composição e a velocidade para a realização do ensaio foi de 20 mm/min.

5.2.3.4 ENSAIO MECÂNICO DE IMPACTO

Os corpos de prova das diferentes composições de PET e PEAD foram submetidos ao ensaio de impacto Izod. Sete corpos de prova de cada composição foram entalhados e submetidos ao ensaio de acordo com a norma ASTM D256 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2002), à temperatura ambiente, em um equipamento TIME TESTING MACHINES modelo XJU-2.75/5.5/11 com um martelo de 2,75 J.

5.2.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras de PEAD contaminadas com PET foram fraturadas em nitrogênio líquido e metalizadas com ouro. A análise foi realizada em alto vácuo em um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO 1450 VP com tensão de 20kV. As imagens foram obtidas através do detector de elétrons secundários com ampliação de 2000x, 5000x e 10000x. Já para as amostras de PET contaminadas com PEAD, as amostras foram metalizadas com prata e o equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca HITACHI TM3000 com sistema de microanálise EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios X). Nesse caso, as imagens foram obtidas com ampliação de 2500x e 5000x. A análise do tamanho das partículas obtidas nas micrografias foi feita utilizando-se o software ImageJ.

5.2.3.6 MEDIDAS DE ÍNDICE DE FLUIDEZ

O índice de fluidez (MFI) foi determinado usando os corpos de prova dos ensaios mecânicos após serem analisados. O material foi triturado em um moinho de facas de bancada da marca MARCONI e posteriormente analisado segundo a norma ASTM D1238 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2014) em um plastômetro de extrusão da marca INSTRON, modelo CEAST MF10, utilizando uma carga de 5 kg. O índice de fluidez foi calculado por meio da média aritmética de 15 corpos de prova para cada composição. A temperatura utilizada para as composições de PEAD contaminado com PET foi de 190°C, enquanto que para as de PET contaminadas com PEAD, a temperatura utilizada foi de 253°C.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 SEPARADOR TRIBOELETROSTÁTICO

Após uma revisão aprofundada na literatura (DODBIBA et al., 2002; AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009; MILOUDI et al 2013; LIU et al., 2013; ZELMAT et al 2013, 2014; PANAT et al, 2014) sobre diferentes sistemas utilizados para a separação triboeletrostática de polímeros, buscando analisar vantagens e desvantagens de cada sistema, um separador triboeletrostático foi projetado e confeccionado, como mostrado nas Figuras 23 e 24.

O separador eletrostático foi desenvolvido em duas unidades principais: a unidade de carregamento e a unidade de separação. A unidade de carregamento é onde ocorre o carregamento elétrico das partículas dos polímeros, e consiste em uma caixa de vidro com tampa (Figura 24a), a qual contém um furo lateral por onde é acoplada uma mangueira fornecedora de ar comprimido e uma abertura na parte inferior para a saída do material após o carregamento. A unidade de separação (Figura 24b) consiste em dois eletrodos de alumínio ligados a uma fonte de tensão de 15 kV, ligada a um regulador de tensão (Figura 24d). Os materiais separados são coletados em uma caixa dividida em duas partes (Figura 24e).

O carregamento elétrico das partículas dos polímeros se dá a partir do atrito destas com a parede do gerador, mediante a movimentação das partículas que ocorre quando o fluxo de ar é aplicado. Uma vez que as partículas se tornam carregadas positivamente ou negativamente, de acordo com as características do polímero e da superfície do revestimento da câmara do gerador, o material sai pela abertura da parte inferior do gerador por ação gravitacional e sobre atração eletrostática imposta pelos eletrodos ocorre deflexão da trajetória das partículas no sentido do eletrodo positivo ou neutro, dependendo da carga elétrica residual previamente formada nas partículas.

Os primeiros ensaios envolvendo o sistema de separação triboeletrostático foram focados em testar e ajustar alguns parâmetros geométricos do dispositivo e diferentes superfícies de revestimento da câmara do gerador de cargas, buscando alcançar um carregamento adequado das partículas e o funcionamento do dispositivo.

Figura 23 – Esquema do separador triboeletrostático desenvolvido.

Fonte: Autoria própria

Figura 24 – Separador triboeletrostático desenvolvido: a) detalhe da câmara de carregamento elétrico, b) câmara de carregamento e eletrodo (visão lateral), c) câmara de carregamento e eletrodo (visão frontal), d) visão geral do sistema de separação triboeletrostático desenvolvido e e) caixa coletora.

(d)

(e)

Fonte: Autoria própria

Inicialmente o separador triboeletrostático foi testado com a câmara triboeletrostática de vidro sem revestimento, com a saída da mangueira de ar sem direcionamento específico, e com os eletrodos instalados em posições fixas com separação superior entre os eletrodos de 5 cm e inferior de 35 cm.

Ao testar o carregamento e a separação das partículas, notou-se a necessidade de direcionar o ar com um bico para melhorar a distribuição de ar dentro da câmara. Notou-se também a necessidade de instalar rampas dentro da câmara para direcionar o material até a região de saída do material que levava à unidade de separação e também para melhorar a

circulação das partículas dentro da câmara, aumentando as colisões entre as partículas e entre as partículas e as paredes da câmara. O material escolhido para as rampas foi o poliestireno (PS), com base na série triboeletrostática de Dodbiba et al. (2002):

(Positivo “+”) ABS – PC – PET – PS – PE – PP – PVC (Negativo “-“)

Esta sequência foi utilizada como referência por apresentar em sua composição a maior parte dos materiais utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

Para que não houvesse o atrito entre a mistura binária e os dois materiais que compunham a câmara (paredes de vidro da câmara e material das rampas), que poderia causar a inversão das polaridades das partículas, decidiu-se revestir toda a câmara com o material utilizado nas rampas, PS.

Ao testar novamente o sistema, notou-se a necessidade de melhorar ainda mais a circulação de ar dentro da câmara, e para isso utilizou-se um bico com saída dupla para duas direções e com um pequeno furo em sua base para movimentar todas as partículas presentes dentro da câmara em todas as direções, garantindo que nenhuma partícula ficasse parada dentro da câmara. Mesmo sem o uso de um eletrômetro para medir a carga gerada nas partículas, foi possível notar que o carregamento das partículas foi efetivo nas misturas testadas, pois, após o carregamento, algumas partículas ficaram aderidas na rampa, demonstrando a atração entre o material da rampa e as partículas de polímero.

Ao testar a unidade separadora, notou-se que a distância superior entre os eletrodos estava grande, posicionadas de maneira muito afastada em relação ao local de saída dos materiais, e as partículas de plástico não estavam sendo desviadas para nenhuma direção. Criou-se então um mecanismo que permitiu o ajuste tanto superior como inferior da distância entre os eletrodos, utilizando parafusos de ajuste. Os ensaios foram, então, realizados com os eletrodos posicionados paralelamente a uma distância de 7,5 cm um do outro e o tempo de residência dos materiais na câmara de carregamento foi de 5 minutos. Os primeiros ensaios foram realizados utilizando uma fonte de tensão de 1kV, porém não foi possível obter separação com o equipamento utilizado devido a sua baixa capacidade de tensão. Ao consultar referências que demonstraram o desenvolvimento bem-sucedido de separadores triboeletrostáticos (DODBIBA et al., 2003; CALIN et al., 2008; BUDA et al., 2013; LIU et al., 2013; MILOUDI et al., 2013; ZELMAT et al., 2013, 2014), utilizou-se por fim uma fonte de alta tensão de corrente contínua de tensão 15 kV. Os ensaios foram

realizados em ambiente com temperaturas entre 28 e 33°C e umidade relativa do ar entre 21 e 32%.

Na Tabela 6 são mostrados os resultados obtidos no ensaio preliminar de separação triboeletrostática, no qual os polímeros puros, sem mistura, foram submetidos à separação triboeletrostática. O ensaio foi realizado em triplicata para cada material, com o objetivo de verificar a tendência de atração/repulsão dos materiais em cada eletrodo.

Tabela 6 – Separação de polímeros puros

Material	Massa no Eletrodo Positivo (%)	Massa no Eletrodo Neutro (%)	Massa Perdida no Processo (%)
ABS	34,10	52,15	13,75
	31,35	59,60	9,05
	29,00	61,45	9,55
PVC	78,50	8,35	13,15
	77,00	5,90	17,10
	76,00	5,50	18,50
PET	60,00	34,05	5,95
	81,55	7,70	10,75
	80,00	7,65	12,35
PEAD	29,45	52,90	17,65
	38,30	50,20	11,50
	34,10	57,00	8,90

Fonte: Autoria própria

De acordo com os dados da Tabela 6, pode-se afirmar que o ABS e o PEAD possuem a tendência de adquirir cargas positivas ao serem friccionados contra o PS, uma vez que a maior parte desses materiais foram defletidos em direção ao eletrodo neutro, devido a repulsão que sofreram por ação do eletrodo positivo. Já o PVC e o PET possuem a tendência de adquirir cargas negativas, pois a maior parte desses materiais foi atraída pelo eletrodo positivo. Parte dos materiais submetidos ao ensaio (de 5% a 17%) foi perdida durante o processo de separação triboeletrostática, por ação do fluxo de ar durante o processo de carregamento, uma vez que a câmara de carregamento não foi hermeticamente fechada para alívio da pressão gerada em seu interior pelo fluxo de ar.

A partir dos resultados obtidos na separação de cada polímero puro, a série triboeletrostática a seguir foi construída, diferindo parcialmente da série desenvolvida por Dodbiba et al. (2002).

(Positivo “+”) ABS – PEAD – PS – PET– PVC (Negativo “-“)

Na Tabela 7 são mostrados os resultados dos ensaios de separação triboeletrostática, realizados em triplicata, para mistura de polímeros na proporção 1:1, totalizando uma massa de 20 g. As misturas testadas foram PVC/PET, PVC/ABS, PET/PEAD e ABS/PEAD, ainda tomando como referência a série triboeletrostática desenvolvida por Dodbiba et al. (2002).

Ao comparar a separação do PVC e PETp e PETg (Tabela 7), é possível notar que houve maior separação na mistura PVC/PETg, em que a recuperação do PVC chegou a 82,8%, com pureza de 83,3% (Figura 26a) e do PETg 83,4% com pureza de 90,3% (Figura 26b), enquanto que para a mistura PVC/PETp a recuperação máxima de PVC nos ensaios foi de 74,8% (Figura 25a) com pureza de 73,7% e de PETp 65,4% (Figura 25b) com pureza de 96,5%. Essa observação demonstra que há um valor ótimo de área superficial e tamanho de partícula para a separação triboeletrostática. Partículas com área superficial muito pequena não acumulam carga o suficiente no processo de carregamento e não são eficientemente atraídas quando submetidas ao campo elétrico. Porém, partículas de área superficial muito grande consequentemente possuem maior massa e é necessário um campo elétrico de mais alta magnitude para conseguir atrair a partícula (WU; LI; XU, 2013).

Figura 25 – Separação da mistura PVC /PETp a) no eletrodo positivo e b) no eletrodo neutro

Fonte: Autoria própria

Tabela 7 – Separação dos polímeros após mistura

Material	Massa no Eletrodo Positivo (%)			Massa no Eletrodo Neutro (%)			Massa Perdida no Processo (%)	
PVC + PETp*	PVC	PETp	Pureza (%)	PVC	PETp	Pureza (%)	PVC	PETp
	74,5	37,8	66,3	4,5	55,2	92,5	21,0	7
	74,8	26,7	73,7	2,8	62,3	95,7	22,4	11
	73,0	24,0	75,3	2,4	65,4	96,5	24,6	10,6
PVC + PETg*	PVC	PETg	Pureza (%)	PVC	PETg	Pureza (%)	PVC	PETg
	74,4	16,9	81,5	5,8	78,9	93,1	19,8	4,2
	76,6	13,7	84,8	9,0	83,4	90,3	14,4	2,9
	82,8	16,6	83,3	5,8	80,0	93,2	11,4	3,4
PVC + ABS	PVC	ABS	Pureza (%)	PVC	ABS	Pureza (%)	PVC	ABS
	81,7	29,5	73,5	4,7	65,9	93,3	13,6	4,6
	83,7	26,4	76,0	3,8	69,2	94,8	12,5	4,4
	77,7	38,1	67,1	3,0	56,8	95,0	19,3	5,1
PETg+ PEADg*	PETg*	PEADg	Pureza (%)	PETg	PEADg	Pureza (%)	PETg	PEADg
	64,7	60,2	—	33,4	33,0	—	1,9	6,8
	85,1	62,5	—	13,2	29,5	—	1,7	8

continua

conclusão

Material	Massa no Eletrodo Positivo (%)			Massa no Eletrodo Neutro (%)			Massa Perdida no Processo (%)	
	87,5	65,6	—	11,4	26,6	—	1,1	7,8
PETp+ PEADg	PETp	PEADg	Pureza (%)	PETp	PEADg	Pureza (%)	PETp	PEADg
	55,8	70,0	—	34,3	17,6	—	9,9	12,4
	73,8	74,4	—	16,8	17,2	—	9,4	8,4
	71,7	73,8	—	20,4	22,6	—	7,9	3,6
ABS + PEADg	ABS	PEADg	Pureza (%)	ABS	PEADg	Pureza (%)	ABS	PEADg
	30,9	62,3	66,9	66,6	31,2	68,1	2,5	6,5
	21,3	52,5	71,1	73,7	41,7	63,9	5	5,8
	26,4	65,2	71,2	64,2	27,5	70,0	9,4	7,3
ABS + PEADp*	ABS	PEADp	Pureza (%)	ABS	PEADp	Pureza (%)	ABS	PEADp
	28,9	32,6	—	60,1	59,8	—	11	7,6
	30,3	29,4	—	61,4	59,4	—	8,3	11,2
	28,5	31,2	—	62,5	61,0	—	9	7,83

* PETp – tamanho médio de partícula de 3,0 mm; PETg – tamanho médio de partícula de 10,0 mm; PEADp - tamanho médio de partícula de 3,5 mm; PEADg – tamanho de partícula de 6,0 mm.

Fonte: Autoria própria

Figura 26 – Separação da mistura PVC/PETg a) no eletrodo positivo e b) no eletrodo neutro

Fonte: Autoria própria

Ao comparar os resultados de separação do PET puro (Tabela 6) e em mistura, nota-se que sua polaridade varia. Quando submetido puro ao ensaio, foi atraído pelo eletrodo positivo, enquanto que ao ser misturado com PVC foi repelido pelo eletrodo positivo e ao ser misturado com PEAD, foi novamente atraído pelo eletrodo positivo. Ao comparar séries triboeletrostáticas já publicadas (MATSUSHITA et al., 1999), (IUGA et al., 2005), (PARK et al., 2008), (DIAZ; FELIX-NAVARRO, 2004), verifica-se que o PET apresenta posições controversas nas séries, ora tendendo a adquirir cargas positivas, ora cargas negativas. Algumas possíveis explicações encontradas na literatura são as diferentes condições em que os experimentos são realizados e a influência dos aditivos que fazem parte da composição do PET (WU; LI; XU, 2013).

Na mistura PVC/ABS, verificou-se que a recuperação do PVC chegou a atingir 83,7% com pureza de 76,0% (Figura 27a) e o ABS 69,2% com pureza de 94,8% (Figura 27b). Foi comprovada a tendência do PVC em ser carregado negativamente e do ABS em ser carregado positivamente, estando de acordo com a série triboeletrostática utilizada como referência para os ensaios.

Nas misturas ABS/PEADp e PEADg, foi possível apenas a separação da mistura ABS/PEADg (Figura 28), em que a recuperação do ABS atingiu o valor de 73,7% com pureza de 63,9% e a recuperação do PEADg chegou a 65,2% com pureza de 71,2%. Na mistura ABS/PEADp, ambos os materiais foram repelidos em direção ao eletrodo neutro e não foi possível realizar a separação dos materiais, o que reforça a influência e a

importância do tamanho de partícula dos materiais submetidos a separação triboeletrostática.

Figura 27 – Separação da mistura PVC/ABS: a) no eletrodo positivo e b) no eletrodo neutro.

Fonte: Autoria própria

Em relação à mistura PEAD/ PETg e PETp, não foi possível realizar a separação dos materiais. Ambos foram atraídos pelo eletrodo positivo, o que demonstra que para as condições nas quais os experimentos foram realizados, o PS não foi eficiente como material de carregamento para gerar cargas opostas nos materiais.

Figura 28 – Separação da mistura ABS/PEADg a) no eletrodo positivo e b) no eletrodo neutro

Fonte: Autoria própria

As perdas de massa ocorridas nos ensaios de separação triboeletrostática se deram durante a etapa de carregamento, onde algumas partículas dos materiais foram arremessadas para fora da câmara triboeletrostática pela ação do fluxo de ar comprimido,

já que a câmara não foi hermeticamente fechada para alívio da pressão gerada em seu interior e também na etapa de separação, na qual parte dos materiais separados foi defletida para fora da caixa coletora.

É importante salientar que os resultados foram obtidos ensaiando as misturas em triplicata, porém sem reensaiar as misturas já separadas. É possível que a porcentagem de recuperação e o grau de pureza dos materiais submetidos à separação aumentem caso seja feito o reciclo dos materiais separados.

6.2 ESTUDO DO EFEITO DA CONTAMINAÇÃO ENTRE POLÍMEROS

6.2.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

A Figura 29 apresenta os resultados de resistência à tração do resíduo de PEAD com quantidades variadas de PET como contaminante. É possível notar que a contaminação de até 10% de PET no PEAD não provocou mudanças significativas na propriedade de resistência à tração do material. Porém, para teores de PET maiores que 10% é possível notar uma tendência à diminuição nos valores desta propriedade. Desta maneira, em relação, à propriedade de resistência à tração, pode-se considerar o teor de 10% de PET como sendo o limite máximo de contaminação do material. A tendência na diminuição da resistência à tração com o aumento do teor de PET se confirma no estudo realizado por Chen et al (2015).

Em relação ao módulo de Young (Figura 30), levando-se em conta o desvio padrão das medidas, é possível inferir que a propriedade se manteve praticamente constante até o teor de PET de 10%, havendo uma leve tendência ao aumento da propriedade a partir deste valor. O reprocessamento do PET durante a reciclagem causa aumento de sua cristalinidade, o que leva ao aumento do Módulo de Young (ÁVILA, 2001).

Figura 29 – Resistência à tração do PEAD em presença de PET.

Fonte: Autoria própria

A Figura 31 mostra que a partir do teor de PET de 3%, ocorre uma redução brusca no alongamento na ruptura. O aumento da cristalinidade do PET no processo de reciclagem é resultado da redução da massa molar, que também está relacionado a drásticas reduções no alongamento na ruptura (LA MANTIA; GARDETTE, 2002).

Figura 30 – Módulo de Young do PEAD em presença de PET.

Fonte: Autoria própria

Figura 31– Alongamento na ruptura do PEAD em presença de PET.

Fonte: Autoria própria

A Figura 32 apresenta os resultados de resistência à tração do resíduo de PET com quantidades variadas de PEAD como contaminante. Levando-se em conta os desvios das medidas, é possível verificar uma flutuação nos valores da propriedade até o teor de 10 % de PEAD e a partir deste valor há uma tendência de diminuição conforme o teor de PEAD aumenta. Esse comportamento está relacionado à morfologia das composições, conforme será mostrado na seção 6.2.4. Conforme o teor de PEAD aumenta na composição, devido ao fenômeno da coalescência (processo de colisão e recombinação das partículas), há o aumento do tamanho dos domínios de PEAD na matriz de PET, levando a uma pobre adesão interfacial, resultando na baixa resistência à tração (YAO; BEATTY, 1999).

Figura 32– Resistência à tração do PET em presença de PEAD.

Fonte: Autoria própria

Em relação ao módulo de Young (Figura 33), considerando os desvios padrões das medidas, houve pouca variação na propriedade.

Figura 33 – Módulo de Young do PET em presença de PEAD.

Fonte: Autoria própria

A Figura 34 apresenta os resultados do alongamento na ruptura. Apesar dos grandes desvios das medidas, nota-se a tendência de diminuição na propriedade de alongamento na ruptura conforme o teor de PEAD aumenta. Esse comportamento também está diretamente relacionado à morfologia das composições a partir da contaminação do PET com 10 % de PEAD, devido ao aumento de tamanho da fase dispersa, causando a baixa adesão interfacial entre PET e PEAD (YAO; BEATTY, 1999).

Figura 34— Alongamento na ruptura do PET em presença de PEAD.

Fonte: Autoria própria

6.2.2 ENSAIO DE IMPACTO

O ensaio de impacto (Figura 35) corrobora com os resultados encontrados nos ensaios de tração, principalmente em relação ao alongamento na ruptura, mostrando que a partir do teor de PET de 3% começa a haver redução na resistência ao impacto do material. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos apresentaram comportamento próximo aos encontrados na literatura (CHEN et al., 2015).

Figura 35 – Resistência ao impacto da contaminação de PEAD com PET.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 36 são mostrados os resultados de resistência ao impacto do PET contaminado com PEAD. De maneira geral, nota-se que a adição de PEAD ao PET, provoca melhoria na resistência ao impacto comparado ao PET puro. Porém, a partir do teor de PEAD de 3 % há uma tendência da diminuição nos valores dessa propriedade.

Figura 36 – Resistência ao impacto da contaminação de PET com PEAD.

Fonte: Autoria própria

O PEAD possui maior resistência ao impacto que o PET (Figura 35 e 36), portanto sua adição ao PET melhora a resistência ao impacto da mistura. Porém, sem a adição de um compatibilizante, à medida que o teor de PEAD aumenta, a adesão entre os dois materiais diminui, e por consequência, diminui a resistência ao impacto (YAO; BEATTY, 1999).

6.2.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Os resultados obtidos no ensaio de índice de fluidez (MFI – melt flow index) são mostrados nas Figuras 37 e 38.

Figura 37 – Índice de fluidez da contaminação de PEAD com PET.

Fonte: Autoria própria

A propriedade de índice de fluidez é inversamente proporcional à viscosidade do material. Desta maneira, quanto maior o índice de fluidez, menor a viscosidade do material.

Conforme mostrado na Figura 37, há uma tendência de aumento de viscosidade nas misturas de PEAD contaminado com PET, à medida que se aumenta a proporção de PET na mistura. Esse comportamento pode ser explicado devido à diferença entre os pontos de fusão do PEAD (110 - 115°C) e do PET ($\approx 260^{\circ}\text{C}$). Como o ensaio foi realizado à

temperatura de 190°C, a fase dispersa de PET não fundiu completamente, causando o aumento da viscosidade da mistura conforme o aumento de seu teor nas composições.

Figura 38 – Índice de fluidez da contaminação de PET com PEAD.

Fonte: Autoria própria

Durante os ensaios para determinação do índice de fluidez do PET contaminado com PEAD, foi difícil realizar a medição da propriedade devido à variação apresentada para os diferentes corpos de prova em uma mesma composição, ora os materiais apresentavam viscosidade mais baixa e fluíam mais rapidamente, ora apresentavam viscosidade mais alta e fluíam com maior dificuldade. Essa variação pode ser verificada na Figura 38, onde é possível notar a flutuação e os desvios apresentados nas medidas nos diferentes teores de PEAD no PET.

Verifica-se que a adição do PEAD ao PET, levou à diminuição da viscosidade do sistema, quando comparado ao PET puro, e a partir do teor de 20%, há uma tendência do aumento da viscosidade do sistema (Figura 38). A temperatura de realização do ensaio foi de 253°C, havendo a completa fusão de ambos os componentes, porém, devido à baixa adesão interfacial da fase dispersa de PEAD na matriz de PET, inicialmente houve queda na viscosidade do sistema, e à medida que o teor de PEAD aumentou na mistura, a viscosidade do PEAD passou a prevalecer sobre viscosidade da mistura, já que a

viscosidade do PEAD (MFI $\approx$ 1,18 g/10 min) é maior que a viscosidade do PET (MFI $\approx$ 3,3 g/10 min).

6.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

CONTAMINAÇÃO DE PEAD COM PET

As microestruturas das composições de PEAD e PET foram estudadas por meio da microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia dos materiais após o processo de reciclagem.

Na Figura 39 são mostradas as micrografias da composição PEAD99. Percebe-se a existência de pequenos domínios de PET dispersos ao longo da matriz de PEAD. Na Figura 40 é mostrada a micrografia da mesma composição com ampliação de 10000x, na qual é possível verificar uma variação pequena na área das partículas de PET, de $0,04 \mu\text{m}^2$ a $0,41 \mu\text{m}^2$.

Figura 39 – Micrografias da composição PEAD99 com ampliações de: a) 2000x e b) 5000x.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 41 e 42 mostram as micrografias da composição PEAD98. Na Figura 33, com ampliação de 10000x, é possível observar que a área das partículas de PET varia de $0,14 \mu\text{m}^2$ a $0,86 \mu\text{m}^2$, apresentando partículas com área um pouco maior que as da composição anterior.

Figura 40 – Micrografia da composição PEAD99 com ampliação de 10000x.

Fonte: Autoria próprio

Figura 41 – Micrografias da composição PEAD98 com ampliações de: a) 2000x e b) 5000x.

Fonte: Autoria própria

Figura 42 - Micrografia da composição PEAD98 com ampliação de 10000x.

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 43 e 44 são mostradas as micrografias da composição PEAD97. Na Figura 35, com ampliação de 10000x, verifica-se que a área das partículas de PET varia de $0,17 \mu\text{m}^2$ a $0,95 \mu\text{m}^2$, o que demonstra a tendência do aumento da área dos domínios de PET na matriz de PEAD conforme o teor de PET na composição aumenta. É possível também verificar uma mudança na morfologia da matriz de PEAD. Com base nos resultados obtidos nos ensaios mecânicos aliados a morfologia da composição, pode-se inferir que o valor de 3% representa o limite de solubilidade/dispersão nanométrica do PET no PEAD. Acima deste valor, a presença de partículas nanométricas de PET compromete a resistência ao impacto e alongamento na ruptura do sistema.

Figura 43 – Micrografias da composição PEAD97 com ampliações de: a) 2000x e b) 5000x.

Fonte: Autoria própria

Figura 44 - Micrografia da composição PEAD97 com ampliação de 10000x.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 45 e 46 mostram as micrografias da composição PEAD90. Na Figura 46 é possível notar a presença de grandes domínios de PET, com área variando de $0,13 \mu\text{m}^2$ a $8,9 \mu\text{m}^2$, apresentando uma maior distribuição no tamanho das partículas de PET. Neste caso, nota-se que a variação na morfologia desta composição pode explicar a variação nos

resultados dos ensaios mecânicos, em que houve redução considerável da maior parte das propriedades do material com teor de PET a partir de 10%.

Figura 45 – Micrografias da composição PEAD90 com ampliações de: a) 2000x e b) 5000x.

Fonte: Autoria própria

Figura 46 - Micrografia da composição PEAD 90 com ampliação de 10000x.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 47 e 48 mostram as micrografias da composição PEAD80. A tendência no aumento da área das partículas de PET se mantém, de forma que a área dos domínios varia de $0,19 \mu\text{m}^2$ a $11,27 \mu\text{m}^2$, havendo maior distribuição nos tamanhos das partículas de PET. Conforme a fração da fase dispersa aumenta, há o aumento do tamanho das partículas devido ao fenômeno da coalescência (ÁVILA; DUARTE, 2003).

Figura 47 – Micrografias da composição PEAD80 com ampliações de: a) 2000x e b) 5000x.

Fonte: Autoria própria

Figura 48 - Micrografia da composição PEAD80 com ampliação de 10000x.

Fonte: Autoria própria

O PET e PEAD são imiscíveis no estado líquido e há a falta de adesão entre os materiais no estado sólido. A incompatibilidade entre esses dois polímeros é responsável por uma morfologia deficiente e pela falta de adesão entre as fases, o que resulta no baixo desempenho em relação às propriedades mecânicas e comportamento quebradiço (FASCE et al., 2005).

CONTAMINAÇÃO DE PET COM PEAD

Na Figura 49 é mostrada a micrografia da composição PET99. É possível verificar na matriz de PET a existência de domínios de PEAD em formatos esféricos, com grande distribuição de tamanho e a presença de vazios esféricos, características típicas de interação interfacial pobre (baixa adesão interfacial). A área dos domínios de PEAD varia de 0,65 a 176,10 μm^2 .

Figura 49 – MEV da composição PET99 com ampliação 5000x

Fonte: Autoria própria

Na Figura 50 é mostrada a micrografia da composição PET98, com a área dos domínios variando de 0,32 a 14,60 μm^2 .

Figura 50 - Micrografia da composição PET98 com ampliação de 5000x

Fonte: Autoria própria

Na Figura 51 é mostrada a micrografia da composição PET97. A área dos domínios da imagem variou de 0,68 a 20,98 μm^2 e há presença de maior número de vazios na matriz de PET.

Na Figura 52 é mostrada a micrografia da composição PET93. Nota-se uma distribuição ainda maior no tamanho dos domínios de PEAD na matriz de PET, com áreas variando de 0,25 a 39,07 μm^2 com um vazio que sugere um domínio de aproximadamente 42,65 μm^2 . Na imagem, é possível observar um maior número de vazios na matriz de PET quando comparada às composições anteriores, indicando uma adesão ainda menor entre a fase dispersa e a matriz.

Figura 51 - Micrografia da composição PET97 com ampliação de 5000x

Fonte: Autoria própria

Figura 52 - Micrografia da composição PET93 com ampliação de 5000x

Fonte: Autoria própria

Na Figura 53 é mostrada a micrografia da composição PET90. Há a presença de domínios de PEAD com áreas que variam de 1,93 a 81,71 μm^2 .

Figura 53 - Micrografia da composição PET90 com ampliação de 5000x

Fonte: Autoria própria

Na Figura 54 é mostrada a micrografia da composição PET80. Verifica-se que há uma variação ainda maior na distribuição de tamanhos da fase dispersa, com áreas entre 0,25 a 64,82 μm^2 , com a presença de um vazio que sugere um domínio com área de 184 μm^2 , corroborando os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

A imiscibilidade entre PET e PEAD ocorre devido às diferenças em estrutura molecular, polaridade e comportamento de cristalização. As interações desfavoráveis entre as cadeias moleculares desses materiais levam a grande tensão interfacial no estado fundido, tornando difícil dispersar os componentes durante o processamento. Essas interações desfavoráveis levam a uma morfologia instável e com pobre adesão interfacial, resultando em propriedades mecânicas inferiores (YAO; BEATTY, 1999).

Figura 54 – Micrografia da composição PET80 com ampliação de 5000x

Fonte: Autoria própria

Comparando-se as micrografias das contaminações, verifica-se que quando o PET é fase dispersa, ocorrem pequenos incrementos no tamanho dos domínios conforme o teor de PET aumenta na composição. Porém, quando o PEAD é a fase dispersa, o tamanho dos domínios formados é muito maior que os do PET. Essa diferença está relacionada à razão de viscosidade (p) da mistura, definida como a razão entre a viscosidade da fase dispersa η_d , e a viscosidade da matriz η_m (Equação 1) (MACOSKO, 2000).

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1)$$

Nas amostras testadas, o PEAD puro apresentou MFI de aproximadamente 1,18 g/10 min, enquanto para o PET o valor de 3,3 g/10 min, ou seja, o PEAD é mais viscoso que o PET. Devido a essa diferença de viscosidade, quando o PET é a fase dispersa ($p < 1$) e o PEAD é a matriz, o cisalhamento durante o processamento mecânico da mistura cominui mais facilmente o PET, ocorrendo uma melhor quebra e distribuição de tamanhos

dos domínios de PET. Já quando o PEAD é a fase dispersa ($p > 1$), por ser mais viscoso que a matriz de PET, a deformação das partículas se torna mais difícil, gerando domínios maiores e mais esféricos. Quando não há compatibilidade química entre os componentes da mistura, o tamanho da partícula da fase dispersa torna-se maior conforme p aumenta (INIGUEZ et al.; 2000; MAKOSCO, 2000).

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho consistiu no estudo de métodos de separação de resíduos de polímeros termoplásticos pós-consumo, com ênfase na separação triboeletrostática, além da avaliação do efeito do teor de contaminação entre PET e PEAD nas propriedades do material, a fim de determinar um limite de contaminação aceitável nos processos de reciclagem mecânica secundária de polímeros termoplásticos.

O dispositivo projetado e construído em escala de laboratório para a separação triboeletrostática de resíduos poliméricos pós-consumos se mostrou efetivo na separação das composições PVC/PETp, PVC/PETg, PVC/ABS e ABS/PEADg. O revestimento de PS utilizado na câmara de carregamento não se mostrou adequado para a separação das composições PEAD/PETp e PEAD/PETg, pois não gerou cargas de polaridades opostas nos materiais e não foi possível realizar a separação.

Com os resultados obtidos nos ensaios de separação triboeletrostática, variando-se o tamanho das partículas de PET e PEAD, comprovou-se a importância e a influência do tamanho dos materiais na efetividade da separação triboeletrostática. Materiais com tamanho muito pequeno não são adequadamente carregados e consequentemente não sofrem separação.

Das misturas submetidas aos ensaios de separação triboeletrostática, foi possível atingir altas porcentagens de recuperação nas misturas contendo PVC, quando sua recuperação chegou a atingir o valor de 83,7% e os maiores graus de pureza foram alcançados nas misturas contendo PET e ABS, sendo a pureza na recuperação desses materiais maior que 93%.

Avaliando-se as propriedades mecânicas das blendas de PEAD contaminadas com PET, o limite máximo para contaminação é de 3%, pois acima desse valor há grande perda de performance nos ensaios mecânicos. Essa perda nas propriedades mecânicas está relacionada à morfologia obtida nessas composições, onde para os teores de PET maiores que 3% houve maior variação no tamanho dos domínios de PET na matriz de PEAD, diminuindo-se assim a adesão interfacial entre esses materiais. Em relação ao comportamento reológico dessas composições, verificou-se que conforme o teor de PET no PEAD aumenta, há aumento da viscosidade da mistura, devido a diferença na temperatura de fusão desses materiais.

Nos ensaios mecânicos realizados nas composições de PET contaminadas com PEAD, houve grande flutuação nos resultados obtidos. A morfologia dessas composições apresentou grande variação no tamanho dos domínios de PEAD na matriz de PET, mesmo em teores de apenas 1% de PEAD. Esta grande de distribuição no tamanho dos domínios deve ser responsável pela grande variação (flutuação) nos resultados dos ensaios mecânicos realizados, não tornando possível neste trabalho a determinação do limite de contaminação do PEAD no PET. Em relação à reologia dessas composições, há uma tendência de diminuição de viscosidade da mistura quando comparado ao PET puro, possivelmente devido ao tamanho dos domínios de PEAD ao longo da matriz de PET causarem uma baixa interação intermolecular entre os componentes, porém a partir do teor de 20% há tendência do aumento da viscosidade, pois a partir desse valor a viscosidade do sistema passa a ser influenciada pela viscosidade do PEAD puro (maior que a do PET puro).

8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade ao projeto, pode-se trabalhar no aperfeiçoamento do dispositivo de separação triboeletrostática desenvolvido, além da realização de ensaios adicionais variando-se a distância entre os eletrodos, pressão do ar comprimido, massa das misturas submetidas à separação a fim de se melhorar a performance do dispositivo.

Será necessário, também, avaliar se outros ciclos de separação das misturas inicialmente ensaiadas causam um aumento na recuperação e grau de pureza dos materiais. A utilização de uma fonte bipolar ao invés de unipolar também pode ser verificada para melhoria da separação no sistema.

Recomenda-se também que outros revestimentos sejam testados na câmara de carregamento, uma vez que o PS não foi eficiente na separação da mistura PET/PEAD.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO - ABIPLAST. **Perfil 2015**. São Paulo, 2015. Disponível em <http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015_ok.pdf>. Acesso em 01 fev. 2016.

ASSOCIATION OF CITIES AND REGIONS FOR RECYCLING - ACRR. **Good practice guide on waste plastics recycling: a guide by and for local and regional authorities**. Belgium, 2004. Disponível em <<http://www.pvc.org/upload/documents/ACRRReport.pdf>>. Acesso em 01 fev. 2016.

AL-SALEM, S. M. Establishing an integrated databank for plastic manufacturers and converters in Kuwait. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 479–484, 2009.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, 2009.

_____. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 1, p. 103–129, 2010.

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **Plastic Packaging Resins**. Disponível em: <<https://plastics.americanchemistry.com/Plastic-Resin-Codes-PDF>>. Acesso em 21 abr. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D1238 – 13**: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. West Conshohocken, 2014.

_____. **ASTM D 256 – 03A**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2002.

_____. **ASTM D638 – 10**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2013.

ÁVILA, A. F. Modeling Recycled Polymeric Matrix Composites: a Social-Environmental Solution. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 40, n. 4, p. 407–421, 2001.

ÁVILA, A. F.; DUARTE, M. V. A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 2, p. 373–382, 2003.

BARKOULA, N. M. et al. Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2008.

BEDEKOVIĆ, G.; SALOPEK, B.; SOBOTA, I. Electrostatic separation of PET/PVC mixture. **Tehnički vjesnik**, v. 18, n. 2, p. 261–266, 2011.

BLANCO, A. Polyolefins 2000: Mergers & Acquisitions Define the Future. **Society of Plastic Engineers**, v. 56, n. 5, p. 40-42, 2000.

BRITISH PLASTICS FEDERATION. **Plastics Recycling**. Disponível em <http://www.bpf.co.uk/sustainability/plastics_recycling.aspx> Acesso em: 01 set. 2017.

BREMS, A. et al. Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. **Natural Science**, v. 5, n. 6, p. 695–704, 2013.

BRASIL. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília.

BUDA, G. et al. Set point identification of a tribocharging process for mixed granular solids. **Journal of Electrostatics**, v. 71, p. 407–412, 2013.

CALIN, L. et al. Tribocharging of granular plastic mixtures in view of electrostatic separation. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. 44, n. 4, p. 1045–1051, 2008.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM - CEMPRE. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. São Paulo, SP, 2010. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/artigos>>. Acesso em: 9 fev. 2016.

_____. **Review 2015**. São Paulo, SP, 2015. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/artigos>>. Acesso em: 9 fev. 2016.

CHEN, R. S. et al. Effects of compatibilizer, compounding method, extrusion parameters, and nanofiller loading in clay-reinforced recycled HDPE/PET nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 29, p. 1–9, 2015.

COUTINHO, F.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 1, 2003.

DIAZ, A. F.; FELIX-NAVARRO, R. M. A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: The influence of chemical structure and properties. **Journal of Electrostatics**, v. 62, n. 4, p. 277–290, 2004.

DOBROVSZKY, K.; RONKAY, F. Alternative polymer separation technology by centrifugal force in a melted state. **Waste Management**, v. 34, p. 2104–2112, 2014.

DODBIBA, G. et al. Electrostatic Separation of the Shredded Plastic Mixtures Using A Tribo-Cyclone. **Magnetic and Electrical Separation**, v. 11, n. 1, p. 63–92, 2002.

_____. Triboelectrostatic Separation of ABS, PS and PP Plastic Mixture. **Materials Transactions**, v. 44, n. 1, p. 161–166, 2003.

DODBIBA, G.; FUJITA, T. Progress in Separating Plastic Materials for Recycling. **Physical Separation in Science and Engineering**, v. 13, n. 3–4, p. 165–182, 2004.

DUH, Y. S. et al. Study on exothermic oxidation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin powder with application to ABS processing safety. **Polymers**, v. 2, n. 3, p. 174–187, 2010.

EUROPEAN FEDERATION OF BOTTLED WATERS - EFBW. **The Facts about PET**. Belgium, 2013. Disponível em: <<http://www.efbw.eu/index.php?id=126>>. Acesso em: 21 abr. 2016.

ENGELMANN, B. Thermal treatment. **Umweltbundesamt**. Germany, 2015. Disponível em: <<https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/waste-resources/waste-disposal/thermal-treatment#textpart-1>>. Acesso em: 02 maio 2016.

FASCE, L. et al. Mechanical and fracture characterization of 50:50 HDPE/PET blends presenting different phase morphologies. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, n. 3, p. 354–363, 2005.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - FIESP. **Perguntas frequentes sobre Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. São Paulo, SP, 2012.

FRAUNHOLCZ, N. Separation of waste plastics by froth flotation - A review, part I. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 2, p. 261–268, 2004.

GABRIEL, L. H. History and Physical Chemistry of HDPE. **Ohio, USA: Ohio University**, 1998.

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

HASHIM, S.; YEN, A. H. C. S. **Mechanical, Chemical and Flammability Properties of ABS/PVC Blends**, 2010.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2115–2126, 2009.

INIGUEZ, C. G. et al. Morphological stability of postconsumer PET/HDPE blends. **Polymer Bulletin**, v. 45, n. 3, p. 295–302, 2000.

INTERNATIONAL LIFE SCIENCES INSTITUTE - ILSI . **Report on Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications**. Brussels , 2000. Disponível em: <http://ilsi.eu/wp-content/uploads/sites/3/2016/06/R2000Pac_Mat1.pdf> Acesso 05 de agosto de 2016.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasília, 2012. Disponível em: < http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf>. Acesso em : 05 de abril de 2016.

IUGA, Alexandru et al. Tribocharging of plastics granulates in a fluidized bed device. **Journal of Electrostatics**, v. 63, n. 6, p. 937-942, 2005.

IZUMI, Sumio; TANAKA, Hiroshi. **Flotation method of separation of mixture of plastics**. U.S. Patent n. 3,926,791, 16 dez. 1975.

LA MANTIA, F. P.; GARDETTE, J. L. Improvement of the mechanical properties of photo-oxidized films after recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, n. 1, p. 1–7, 2002.

LIU, L; OXENHAM, W ; SEYAM A. M. Contact eletrification of polymeric surfaces. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 38, p. 265-269, 2013.

NUNES, L. R.; RODOLFO, A. Jr.; ORMANJI, W.,. **Tecnologia do PVC**. São Paulo; ProEditores/Braskem, São Paulo, 2006.

MICHAELS, T.; SHIANG, I. 2016 directory of waste-to-energy facilities. **Energy Recovery Council**, 2016. Disponível em: < <http://energyrecoverycouncil.org/wp-content/uploads/2016/06/ERC-2016-directory.pdf>>

MACOSKO, C. W. Morphology Development and Control in Immiscible Polymer Blends. **Macromolecular Symposia**. WILEY-VCH Verlag, 2000. p. 171-184.

MASOUMI, H.; SAFAVI, S.; KHANI, Z. Identification and Classification of Plastic Resins using Near Infrared Reflectance. **Waset.Ac.Nz**, v. 6, n. 5, p. 213–220, 2012.

MATSUSAKA, S. et al. Triboelectric charging of powders: A review. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 22, p. 5781–5807, 2010.

MATSUSHITA, Y.; MORI, N.; SOMETANI, T. Electrostatic separation of plastics by friction mixer with rotary blades. **Electrical Engineering in Japan**, v. 127, n. 3, p. 33–40, 1999.

MILOUDI, M. et al. Modeling and optimization of a propeller-type tribocharger for granular materials. **Journal of Electrostatics**, v. 69, n. 6, p. 631–637, 2011.

_____. Tribo-aero-electrostatic separator for coarse granular insulating materials. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 20, n. 5, p. 1510–1515, 2013.

MORRIS, J. Recycling versus Incineration: an Energy Conservation Analysis. **Journal of Hazardous Materials**, n. 47, p. 277-293, 1996.

PACI, M.; LA MANTIA, F. . Influence of small amounts of polyvinylchloride on the

recycling of polyethyleneterephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, n. 1, p. 11–14, 1999.

PANAT, R.; WANG, J.; PARKS, E. Effects of triboelectrostatic charging between polymer surfaces in manufacturing and test of integrated circuit packages. **IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology**, v. 4, n. 5, p. 943–946, 2014.

PARK, C. H. et al. Application of electrostatic separation to the recycling of plastic wastes: Separation of PVC, PEL and ABS. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 249–255, 2008.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PLASTICSEUROPE. **Plastics - the facts 2017: An analysis of European plastics production, demand and waste data**. Disponível em <https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf>. Acesso em 30 mar. 2018.

PVC. What is PVC?. Disponível em <<http://www.pvc.org>>. Acesso em 10 abr. 2017.

RICHARD, G. M. et al. Optimization of the recovery of plastics for recycling by density media separation cyclones. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 4, p. 472–482, fev. 2011.

RUJ, B. et al. Sorting of plastic waste for effective recycling. **International Journal of Applied Science and Engineering Research**, v. 4, n. 4, p. 564–571, 2015.

RUTKOWSKI, J. V; LEVINT, B. C. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymers (ABS): Pyrolysis and Combustion Products and their Toxicity-A Review of the Literature. **Fire and Materials**, v. 10, n. 3-4, p. 93–105, 1986.

RYSZARD, W. Energy recovery from waste plastics. **Chemik**, n. 5, p. 441–445, 2013.
SAISINCHAI, S. Separation of PVC from PET/PVC mixtures using flotation by calcium lignosulfonate depressant. **Engineering Journal**, v. 18, n. 1, p. 45–53, 2014.

SASSE, F.; EMIG, G. Chemical Recycling of Polymer Materials. **Chemical Engineering Technology**, v. 21, n. 10, pp. 777–789, 1998

SCHWARZ, L. B. Reciclagem: vida longa para plásticos. **Polímeros - Ciência e Tecnologia**, 1995.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS - SINIR. **Acordo setorial de embalagens em geral**. Disponível em <<http://www.sinir.gov.br/web/guest/embalagens-em-geral>>. Acesso em 12 fev. 2016.

SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. A tecnologia de Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, v.28, n.1, p. 65-72, 2005.

TACHWALI, Y.; AL-ASSAF, Y.; AL-ALI, A. R. Automatic multistage classification system for plastic bottles recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 2, p. 266–285, 2007.

TALL, S. **Recycling of Mixed Plastic Waste – Is Separation Worthwhile?**. Doctoral Thesis. 2000.70f. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden 2000.

TILMATINE, A. et al. Roll-type versus free-fall electrostatic separation of tribocharged plastic particles. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. 46, n. 4, p. 1564–1569, 2010.

VENKATACHALAM, S.; NAYAK, S.; LABDE, J. Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). **Polyester**, 2012.

WANG, C. et al. Interfacial interactions between plastic particles in plastics flotation. **Waste Management**, v. 46, p. 56-61, 2015a.

_____. Flotation separation of waste plastics for recycling—A review. **Waste Management**, v. 41, p. 28–38, 2015b.

WOISHNIS, W. A. *Plastics Design Library. Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition)*, p. 379, 2006.

WU, G.; LI, J.; XU, Z. Triboelectrostatic separation for granular plastic waste recycling: A review. **Waste Management**, v. 33, n. 3, p. 585–597, 2013.

YAO, L.; BEATTY, C. The *in situ* compatibilization of HDPE/PET blends. In: POURDEYHIMI, B. **Imaging and Image Analysis Applications for Plastics**. William Andrew, 1999. p. 89-95.

ZELMAT, M. E. M. et al. Experimental comparative study of different tribocharging devices for triboelectric separation of insulating particles. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. 49, n. 3, p. 1113–1118, 2013.

_____. Experimental Analysis of a Vibrating Tribocharging Device of Plastic Particles for a Free-Fall Electrostatic Separator. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. 50, n. c, p. 4228–4232, 2014.