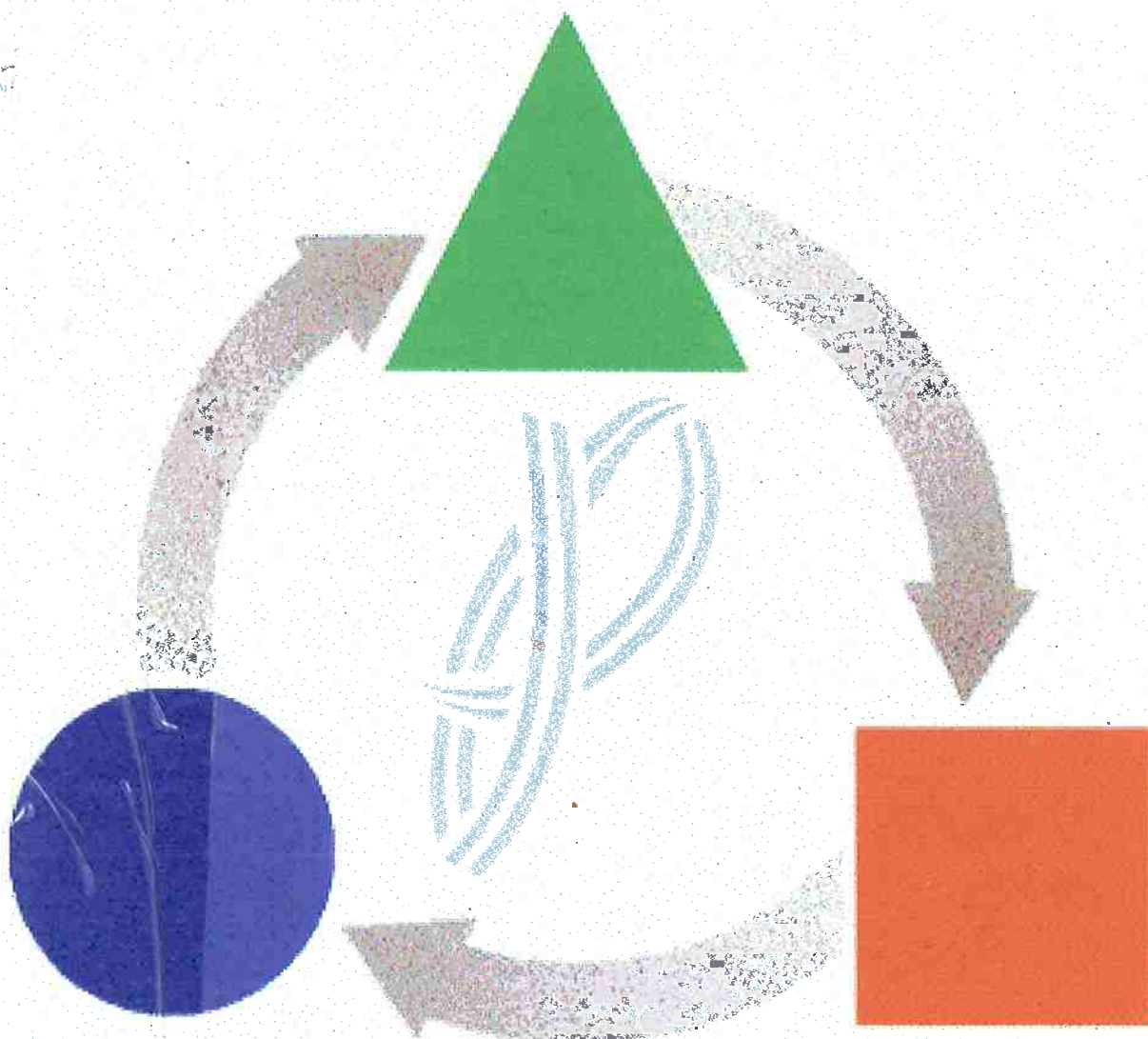


Pedro Rocha de Miranda



**USO DAS TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO
DENSITÁRIA, ELETROSTÁTICA E FLOTAÇÃO
PARA RECICLAGEM DE PET, PVC, PC E PEAD.**

Orientador: Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

ÍNDICE

	Pag.
1 Principais polímeros e características	1
1.1 Polietileno (PE)	1
1.2 Policloreto de Vinila (PVC)	5
1.3 Polipropileno (PP)	6
1.4 Poliamida (PA ou Nylon)	7
1.5 Poli Tereftalato de etileno (PET)	8
1.6 Policarbonato (PC)	9
1.7 Poliestireno (PS)	10
1.8 Co-Polímero Etileno Vinil Álcool (EVOH)	10
1.9 Classificação geral dos Plásticos	11
2 Determinação das temperaturas de transição	12
2.1 Definições	12
3 Princípios básicos sobre a ciência dos polímeros	17
3.1 Forças moleculares e ligações químicas nos polímeros	17

3.2	Peso molecular e sua distribuição	22
3.3	Polímeros amorfos X Polímeros cristalinos	25
3.4	Condutibilidade térmica	26
3.5	Condutibilidade elétrica	27
4	Reciclagem de plásticos de lixos municipais	29
5	Métodos de separação de plásticos	34
5.1	Flotação	34
5.1.1	Introdução	34
5.1.2	Reagentes	40
5.1.2.1	Aspectos gerais do mecanismo de ação de reagentes	41
5.1.3	Molhabilidade	45
5.1.3.1	Molhabilidade em flotação de plásticos	49
5.1.4	Separação de plásticos por flotação utilizando agentes seletivos	51
5.1.4.1	Materiais	52
5.1.4.2	Testes de flotação	53

5.1.4.3	Medições de ângulo de contato	53
5.1.4.4	Resultados e discussões	54
5.1.4.5	Mecanismo de depressão	57
5.1.4.6	Fluxograma desenvolvido	58
5.1.4.7	Conclusões	60
5.2	Separação por densidade	61
5.3	Separação Eletrostática	62
5.3.1	Introdução	62
5.3.2	Carregamento Triboelétrico	63
5.3.3	Comportamento eletrostático de alguns plásticos	64
5.3.4	Separador Triboelétrico	66
6	Desenvolvimento experimental	68
6.1	Objetivos	68
6.2	Materiais	68
6.3	Separação Densitária	71
6.4	Separação Eletrostática	77
6.5	Separação por Flotação	84
7	Conclusão	97

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com a colaboração de diversas pessoas e de modo bastante atuante, e foi bastante prazeroso conhecer e trabalhar com todas elas.

Gostaria de agradecer o Professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório que me orientou e me deu a tranquilidade e incentivo necessários durante o período de trabalho. Agradeço também o Professor Dr. Arthur Chaves do Departamento de Engenharia de Minas pelas orientações, observações científicas e pela disponibilização do LTM – Laboratório de tratamento de minerais e resíduos industriais.

Agradeço aos técnicos do LTM Alfredo e Tico pela atuação, empenho, criatividade e simpatia fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao Sr. Flávio R. Carneiro, Superintendente de Vendas da Empresa Van Leer Embalagens, meus agradecimentos pela disponibilização de amostras e boa receptividade deste projeto.

1- PRINCIPAIS POLÍMEROS E CARACTERÍSTICAS

1.1 POLIETILENO (PE)

Desenvolvido inicialmente em 1940, o polietileno é o plástico mais vendido no mundo atualmente: Isso ocorre, principalmente pela grande versatilidade do material: pode ser quase transparente ou translúcido, rígido ou flexível, natural ou pigmentado. É facilmente processado, não tóxico, não higroscópico, etc. Outro fator importante para o seu elevado consumo é o seu preço bastante reduzido.

Existem, basicamente listados na tabela 1, 4 tipos de polietileno com representatividade comercial:

Tabela1 - tipos de polietileno

Polietileno de baixa densidade	PEBD
Polietileno de alta densidade	PEAD
Polietileno de média densidade	PEMD
Polietileno de baixa densidade linear	PEBDL

Polietileno possui uma das mais simples estruturas de todos os polímeros, pode ser reproduzido através de vários processos que conferem ao polímero características próprias de densidade, peso molecular, distribuição peso molecular e, conseqüentemente, explica-se a sua grande variedade de processos de transformação e de aplicações.

Obtido pela polimerização do monômero gasoso etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) em reator sob determinadas condições de temperatura e pressão. No processo de alta pressão obtém-se o PEBD e alguns tipos de PEMD, caracterizados por um alto grau de ramificações, longas e curtas, ao longo da cadeia principal. O processo de baixa pressão produz o PEAD e outros de PEMD com ramificações de menor número de comprimento.

PEBDL também é polimerizado em baixa pressão.

Processo de baixa pressão obtém-se o PEAD – alto peso molecular, também o PEUBD (polietileno de ultra baixa densidade – não produzido no Brasil) e o PEUAPM (polietileno de ultra alto peso molecular que não pode ser processado por sopro).

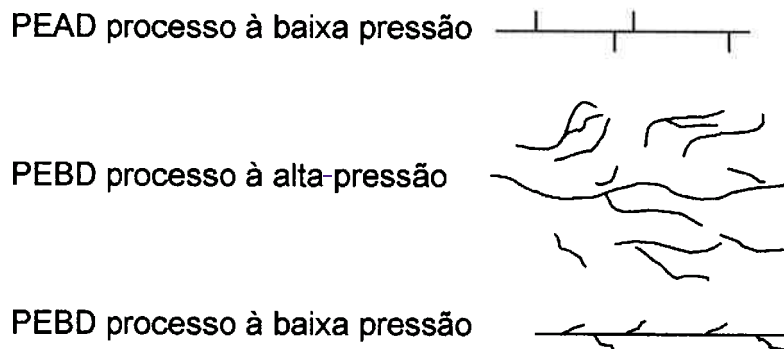


Tabela2 – densidade dos tipos de polietileno¹

TIPO	DENSIDADE (g/cm ³)
PEBD e PEBDL	0,910 – 0,925
PEMB e PEMDL	0,926 – 0,940
PEAD COPOLÍMERO	0,941 – 0,959
PEAD HOMOPOLÍMERO	0,960

Quando as ramificações do PEAD são um pouco maiores, ele desenvolve menor cristalinidade, adquirindo portanto menos rigidez, maior resistência ao stress cracking e maior resistência à queda. Ele é chamado de PEAD-co-polímero.

Quando as ramificações são menores, ele é chamado de PEAD-homopolímero (não possui comonômeros).

No processo de sopro, os polietilenos utilizados possuem índice de fluidez (peso de 2160g) desde 0,001g/10min até 2,0 g/10min.

- **PEBD-propriedades e aplicações:** Como um material flexível, de boa dureza, elevada resistência química, boas propriedades elétricas, facilmente processável, atóxico e inerte, o PEBD encontra um campo de atuação pelo processo de sopro. As principais aplicações são frascos espremíveis, brinquedos, utilidades domésticas, ampolas de sopro, embalagens para produtos medicinais e liner de tambores.
- **PEAD-propriedades e aplicações:** Conjugando elevadas características de rigidez, fluência, abrasão, impacto, fendilhamento sob

tensão ambiental e resistência química, o PEAD encontra aplicações em: frascos e recipientes para detergentes, materiais de limpeza, água, leite, sucos, xaropes, ceras, produtos farmacêuticos, tanques de combustíveis de máquinas pequenas e de motos, peças automotivas, brinquedos, baldes e bombonas para produtos químicos diversos, etc.

- **PEMD-propriedades e aplicações:** O média densidade possui propriedades intermediárias entre o PEAD e o PEBD, atuando portanto numa faixa de mercado situada nas fronteiras do alta densidade e do baixa densidade em aplicações bastante específicas. Geralmente, utiliza-se misturas de PEAD-PEBD nas mais variadas concentrações.
- **PEBDL-propriedades e aplicações:** Quando comparado ao PEBD, tem maior resistência ao stress cracking, maior brilho, maior rigidez e menor permeabilidade a gases para uma mesma densidade. Estes fatores permitem aos fabricantes da resina o desenvolvimento onde a resistência ao stress é crítica e onde a baixa permeabilidade a gases é necessária. É mais barato do que o PEAD e é em processo de polimerização mais econômico do que o PEBD convencional. Tudo isto tem proporcionado uma grande penetração no mercado e ótimas perspectivas para o futuro. Aplicações representativas: liner de tambores de até 200 litros, frascos de cosméticos e medicamentos.

1.2 POLICLORETO DE VINILA (PVC)

A polimerização é realizada a partir do monômero cloreto de vinila que por sua vez é obtido através de um processo de duas etapas: o etileno reage com HCL e O₂ gerando o 1,2-dicloroetano. Este se piroliza a cloreto de vinila e HCL, sendo este último reciclado.

A polimerização em suspensão é o método mais comum de se produzir o PVC, sendo utilizado para moldagem, extrusão e calanfragem. Devido à grande instabilidade ao calor e à luz da ligação C-CL, torna-se variavelmente necessário a utilização de estabilizadores térmicos e plastificantes lubrificantes, dentre outros, para o processamento e utilização material.

Propriedades básicas: excelente resistência ao stress cracking, inércia térmica, resistência à corrosão e à água, rigidez, transparência, isolamento térmica e elétrica. Suas propriedades podem ser melhoradas através de uma ampla gama de formulações, porém o preço pode também aumentar.

O seu processamento é delicado devido a sérios problemas de degradação do material.

Aplicações: frascos para óleo comestível, água, detergente e shampoo, tubos, isolantes para condutores elétricos e outros.

1.3 POLIPROPILENO (PP)

A polimerização do propeno, um subproduto gasoso do petróleo, realiza-se com um catalisador de coordenação de forma essencialmente semelhante ao PEAD. O etileno, o propeno e outras olefinas podem ser polimerizados no mesmo equipamento com apenas algumas poucas modificações, e que permite uma grande flexibilidade de operações,

As condições de operação e os catalisadores são cuidadosamente selecionados a fim de produzir o polipropileno isotático. Também é comercializado em quantidades mínimas na forma atática. O PP isotático, com densidade ao redor de $0,905 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão em torno de 165°C é essencialmente linear e 50 à 60% cristalino.

O PP apresenta boa estabilidade térmica, rigidez, resistência química, resistência ao impacto (exceto em baixas temperaturas), estabilidade dimensional, transparência-translucidez e resistência ao stress cracking.

Aplicações: componentes automobilístico (reservatório de óleo de freio, porta luvas, visor, dutos de ar, pára-choque, etc), armação de cadeiras, reservatório de ferro a vapor, brinquedos, recipientes industriais, embalagem de produtos diversos (farmacêuticos, antibióticos, cosméticos, pesticidas, herbicidas, veterinário, detergente e bebidas), utensílios de hospital, válvulas e etc.

1.4 POLIAMIDA (PA OU NYLON):

Os nylons (nome genérico das poliamidas sintéticas) são representados por um sistema de numeração que indica o número de átomos de carbono das cadeias de monômero.

Os polímeros de aminoácidos são designados por um único número, o nylon 6, para o poliácido ω -amino capróico (policaprolactana). Os nylons de diaminas e ácidos dibásicos são designados por dois números: o nylon 6.6 para o polímero de hexametileno diamina e ácido adípico e o 6.10 para o polímero hexametileno diamina e ácido sebásico. As poliamidas de interesse comercial são: 6.6, 6.9, 6.10, 6.11, 11 e 12.

O material utilizado pelo processo de sopro é a poliamida 6 que possui elevadas resistência mecânica, resistência ao impacto e rigidez, boa transparência, excelente barreira ao O_2 , ausência de toxicidade e grande resistência química. Em contrapartida apresenta um custo bastante alto, processamento difícil se comparado a uma poliolefina e também alta hidroscopticidade.

No mercado interno não há nenhuma participação significativa do nylon no processo de sopro. Existe no entanto, uma boa perspectiva de aplicação quando utilizado em blendas com PEAD, como por exemplo o Selar.

Pela propriedade atóxica e barreira, tem sido bastante utilizado no exterior como camada de barreira em frasco co-extrudados por sopro.

1.5 POLI TEREFTALATO DE ETILENO (PET):

É um polímero de condensação produzido pela reação do dimetil tereftalato com o etileno glicol. Resinas de grande interesse também são as reforçadas, os polímeros designados para envasar bebidas e os copoliésteres.

- a) As reforçadas são conhecidas como plásticos de engenharia com, cargas minerais ou de vidro que podem ser injetados ou extrusadas e necessitam de secagem antes do processamento.
- b) Os co-poliésteres tem cadeia mais irregular com menor tendência à cristalização e precisam de secagem antes do processamento.

Existe o PCTA, preparado a partir do ciclohexano-dimetanol, ácidoxereftálico e outros ácidos dibásicos que são amorfos e utilizados em filmes e chapas para embalagem de alimentos e outros produtos. Há também o PETG que é o PET glicol-modificado com as seguintes características: dureza rigidez, boas resistência química e pode ser processado por sopro, injeção e extrusão. Os frascos podem conter shampoo, detergente, óleo minerais e produtos alimentícios. Devem também ser mencionadas a transparência, a resistência ao impacto e a ausência de toxidade do PETG.

- c) O PET para frascos possui maior peso molecular e viscosidade intrínseca do que os outros PET (co-poliésteres reforçados). São polímeros obtidos por polimerização de sólidos de materiais de peso molecular intermediário. No processamento, o material é orientado de forma a aumentar a rigidez, transparência, propriedades de barreira a gases e resistência ao fendilhamento sob pressão de CO₂. Necessitam

de secagem para o processamento. São moldados por estiramento-sopro e encontram aplicações em embalagens para bebidas gasosas, vinho, água, produtos alimentícios, medicinais e cosméticos. Deve-se mencionar também a sua ampla utilização em co-extrusão-sopro.

PET para sopro será produzido no Brasil nos próximos anos, logo todas as ligações referentes ao mercado externo deverão ser introduzidas gradativamente no país.

1.6 POLICARBONATO (PC):

O policarbonato, grupo de fenóis di-hidratados são obtidos por grupos de carbonatos. Ele é derivado do bisfenol-A, mas para indicação especiais utilizam-se formulações com pequenas concentrações de outros fenóis poli-hidratados.

Entre elas estão as resinas de maior resistência do fundido para os processos de extrusão e sopro. O PC pode ser utilizado em blendas para conjugar propriedades.

O PC é frequentemente processado por extrusão e injeção de chapas, mas também pode ser moldado por sopro. Possui excepcional resistência ao impacto, alta temperatura de deflexão ao calor, resistência à baixa temperatura, boa estabilidade dimensional, excelentes propriedades elétricas, transparência vítrea, propriedades atóxicas e auto-extinção ao fogo.

Encontra aplicações em garrafas reutilizáveis, garrafões de água, mamadeiras, peças técnicas industriais e componentes eletro-eletrônicos.

O PC é produzido no Brasil desde 1985.

1.7 POLIESTIRENO (PS):

Geralmente classificado com cristal ou alto-impacto. Produzido pela polimerização do monômero de estireno a elevadas temperaturas, é um polímero amorfo de baixa resistência ao impacto. Com a incorporação de elastômeros, essa resistência aumenta bastante. Material tradicionalmente injetável e extrusável para termoformagem ou perfis e chapas, pode ser moldado por sopro convencional e também por injeção-sopro. Utilizado em frascos para produtos farmacêuticos e alimentícios.

1.8 CO-POLÍMERO ETILENO VINIL ÁLCOOL (EVOH):

É um polímero obtido pela hidrólise de um co-polímero de acetato de vinila (EVA) e é utilizado na confecção de filmes, folhas, frascos e tubos multi-camadas. A sua baixa concentração de etileno assegura propriedades de barreira à gases bem próxima ao do extraordinário polivinil álcool (PVAL), não termoplástico, acrescentando a este entretanto as características de uma resina termoplástica. Devido à sua elevada higroscopicidade e ao aumento de permeabilidade com absorção de água, a resina passa por secagem antes do processamento e é preferencialmente processada em multi-camadas onde encontra a proteção de camadas de baixa permeabilidade ao vapor d'água.

Com excelentes propriedades de barreira (superior a PVDC-HB) a gases, odor, sabor e especialmente ao O_2 , encontra um bom campo de atuação em: embalagens para sucos de fruta, leite e derivados, travessas de pré-cozidos, molhos, condimentos, gorduras vegetais e animais, etc.

1.9 CLASSIFICAÇÃO GERAL DOS PLÁSTICOS

Tabela3 – classificação geral dos plástico¹

APLICAÇÃO	GRUPO	PRINCIPAIS PLÁSTICOS	SIGLA
GERAL	TERMOPLÁSTICO	Poliétileno	PE
		Polipropileno	PP
		Poliestireno	PS
		Poliestireno de alto impacto	HIPS
		Copolímero (estireno-acrilonitrila)	SAN
		Copoli (acrilonitrila-butadieno-estireno)	ABS
		Copoli (etileno-acetato de vinila)	EVA
		Poli cloreto de vinila	PVC
		Poli acetato de vinila	PVAC
		Poli acrilonitrila	PAN
		Poli cloreto de vinideno	PVDC
		Poli metacrilato de metila	PMMA
	TERMORÍGIDO	Resina epoxídica	ER
		Resina de fenol-formaldeído	PR
		Resina de uréia formaldeído	UR
		Resina de melamina-formaldeído	MR
		Poliuretanos(pode ser termoplástico)	PU
ENGENHARIA	USO GERAL	Poliétileno de altíssimo peso molec.	UHMWPE
		Poli óxido de metileno	POM
		Poli tereftalato de etileno	PET
		Poli tereftalato de butileno	PBT
		Policarbonato	PC
		Poliâmidas alifáticas	PA
		Poli óxido de fenileno	PPO
		Poli fluoreto de vilideno	PVDF
	USO ESPECIAL	Poli retrafluor-etileno	PTFE
		Poliarilatos	PAR
		Poliésteres líquido-cristalinos	LCP
		Poliâmidas aromáticas	PA
		Poli-imidas	PI
		Poli amida-imida	PAI
		Poli éter-imida	PEI
		Poli éter-cetona	PEK
		Poli éter-éter-cetona	PEEK
		Poli éter-sulfona	PES
		Poli aril-sulfona	PAS
		Poli sulfeto de fenileno	PPS

2- DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO

2.1 DEFINIÇÕES:

- **Transição vítrea-** É a mudança reversível em um polímero amorfo ou em regiões amorfas de um polímero parcialmente cristalino de uma condição viscosa ou elastomérica para uma condição dura ou relativamente frágil e vice-versa. A transição vítrea geralmente ocorre sobre uma faixa de temperaturas relativamente estreita, e obviamente à temperaturas mais baixas que a transição principal.
- **Temperatura de transição vítrea(Tg)-** A temperatura de transição vítrea é geralmente definida como a temperatura abaixo da qual o movimento dos segmentos de cadeia é congelado (bloqueado). Acima dessa temperatura há energia suficiente para permitir movimentos e ondulações nas cadeias dos polímeros.

A Tg pode ser determinada facilmente por observação da temperatura na qual ocorre uma mudança significativa nas propriedades mecânicas, elétricas ou outras propriedades físicas. Esta temperatura de transição é normalmente determinada por meio da variação de volume do material em função da temperatura.

Na transição vítrea a inclinação da curva volume-temperatura varia bruscamente. Resultados similares são obtidos se o índice de refração for plotado em função da temperatura. Capacidade térmica, coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade apresentam saltos, que

vão de uma extremidade à outra, quando é atingida a transição vítrea. A temperatura observada pode variar significativamente, dependendo da propriedade específica escolhida para observação e também dos detalhes da técnica experimental (por exemplo: velocidade de aquecimento e frequência). Portanto, a T_g observada deve ser considerada somente como um valor estimado.

- **Temperatura de fusão cristalina (T_m)-** A temperatura de fusão cristalina é (teoricamente) a temperatura mais alta na qual os polímeros podem existir. A definição dessa temperatura só tem significado para materiais altamente cristalinos, e é obtida com a decomposição da estrutura cristalina. No caso de polímeros com baixo grau de cristalinidade, o processo de fusão se estende sobre uma estreita faixa de temperaturas. Neste caso nós não falamos em temperatura de fusão, mas sim em uma “faixa” ou “intervalo” de fusão.

A temperatura de fusão cristalina pode ser medida por várias técnicas. A curva volume temperatura apresenta um razoável aumento no volume quando é atingida a T_m .

Métodos aceitáveis para a determinação da T_m são: difração de raios X em função da temperatura, medições calorimétricas (análise térmica diferencial) e medição da birrefringência.

- **Dureza-** Está relacionada com T_g e com cristalinidade. Abaixo da T_g os materiais tendem a ser mais duros devido a restrição do movimento

molecular. Porém geralmente acima de T_g os materiais tendem a ser mais moles. No caso dos materiais cristalinos, entretanto, devido ao empacotamento cerrado das cadeias, dureza geralmente é relatada em termos de grau de cristalinidade.

- **Elasticidade-** Depende sobretudo da capacidade dos segmentos de cadeias, ligados desordenadamente, serem endireitados completamente sob a influência de uma força, e está associada com materiais acima de T_g .
- **Resistência ao impacto-** É relatada como absorção de energia. Os materiais abaixo da T_g tem geralmente baixa resistência ao impacto. Esta é uma exceção notável do policarbonato (bisfenol A), o qual tem uma alta resistência ao impacto na temperatura ambiente apesar de Ter uma T_g a cerca de 150°C . Este fenômeno tem sido explicado pela capacidade de absorção de energia associada com a rotação dos grupos fenilênicos em torno da cadeia principal.

Tabela4 - tolerância de contração dos principais plásticos

MATERIAL	TOLERÂNCIA DE CONTRAÇÃO
Acetato de celulose	0,3-0,7
Acetato butirato de celulose	0,2-0,5
Nylon	1,0-2,5
PVC rígido	0,1-0,2
PVC Flexível	0,2-2,0
Metil metacrilato	0,2-0,8
Poliestireno	0,2-0,6
Acrilonitrila butadieno estireno(ABS)	0,3-0,8
Acrilonitrila estireno	0,2-0,5
Polietileno baixa densidade	1,5-3,0
Polietileno alta densidade	1,5-3,0
Polipropileno	1,5-2,5
Polycarbonato	0,5-0,7
Acetal	2,5

* tolerância (%/100)

Tabela5 – Classificação de acordo com a Tg e a cristalinidade

Propriedades predominantes na faixa de temperatura	Grau de cristalinidade			Grau de reticulação	
	Baixo (5-10%)	Moderado (20-60%)	Alto (70-95%)	Baixo	Alto
Acima da Tg	Elastomérico	Coriáceo tenaz	Rígido Duro (frágil)	Elastomérico	Frágil (degradação)
Abaixo da Tg	Vítreo frágil	Corneo Tenaz	Rígido Duro (frágil)	Rígido Frágil	Duro rígido (frágil)

Tabela6 – Valores de Tm e Tg para alguns polímeros

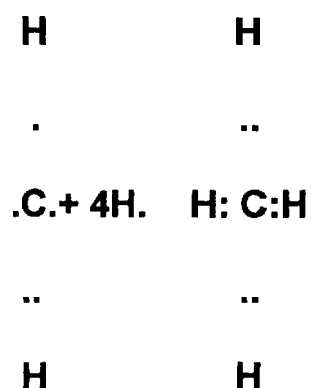
Material	Tm	Tg
Politetrafluoretileno	327	126
Polietileno de baixa densidade	110	120
Polietileno de alta densidade	137	120
Polioximetileno	175	-73
Poliisobutileno	---	-70
Poli (cloreto de vinilideno)	198	-17
Poli (fluoreto de vinilideno)	171	-35
Poli (fluoreto de vinila)	200	-20
Polipropileno (atático)	---	-35
Polipropileno (isotático)	168	-10
Poli (acetato de vinila)	---	29
Poli (alcool vunílico)	---	85
Poliamida 6	225	60
Poliamida 6.6	265	57
Poliamida 6.10	228	50
Poliamida 11	185	---
Poli (cloreto de vinila isotático)	212	87
Poliestireno (isotático)	240	100
Policarbonato (bisfenor A)	---	150

3 PRINCÍPIOS BÁSICOS SOBRE CIÊNCIA DOS POLÍMEROS

3.1 FORÇAS MOLECULARES E LIGAÇÕES QUÍMICAS NOS POLÍMEROS

Tratando-se de forças moleculares, deve-se não só levar em conta as forças moleculares que mantêm um átomo ligado a outro na molécula, mas também as forças intermoleculares que são de particular interesse no caso de polímeros. As primeiras, denominadas *ligações primárias*, são fortes; as segundas, chamadas *ligações secundárias*, ou forças de atração intermolecular, são mais fracas.

Ligações primárias: podem ser do tipo iônicas, coordenadas e covalentes. Nos polímeros, predominam as ligações do tipo covalente as quais são formadas por pares de elétrons, exemplificado abaixo através da configuração do metano.



Na ligação covalente o par eletrônico não é igualmente compartilhado pelos dois átomos. Desta forma, um extremo da ligação terá uma pequena carga negativa e o outro extremo, uma positiva. Uma ligação desta classe se diz do tipo polar e sua intensidade e direção vêm determinadas pela natureza dos átomos que formam a ligação. Pode-se obter uma estimativa da polaridade de uma ligação entre dois átomos em função da escala de eletronegatividade.

Quanto maior é a diferença na eletronegatividade dos átomos que formam a ligação, maior é a polaridade da ligação em questão.

Quando a diferença da eletronegatividade é maior que dois, tem-se, normalmente uma ligação do tipo iônico. Se a diferença é menor que dois tem-se uma ligação covalente de maior ou menor polaridade. Desta forma, resulta que uma ligação carbono-fluor, por exemplo, será mais polar que uma ligação carbono-hidrogênio.

Como resultado de observações diversas sobre a energia de formação e dissociação de moléculas, tem sido possível obter-se energias de um bom número de ligações químicas. A tabela 7 a seguir mostra alguns exemplos:

Tabela7 – Energia de dissociação de algumas ligações

LIGAÇÃO	ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO (Kcal/mol)
O-O	35
C-N	73
C-Cl	81
C-C	83
C-O	86
N-H	93
C-H	99
C-F	103-123
O-H	111
C=C	146
C=O	179
C=N	213

É fácil concluir que as ligações primárias ou forças intramoleculares são as responsáveis pelas propriedades ou variações químicas que um polímero sofre durante seu processamento. Se a quantidade de energia que aplicarmos ao termoplástico durante o processo de moldagem for superior à energia de dissociação, que ocorrerá a quebra da ligação primária, ou seja, a degradação do polímero com a consequente perda das suas propriedades, especialmente mecânica, como, por exemplo, da resistência ao impacto. Além da estabilidade térmica, são outras propriedades dos materiais plásticos diretamente relacionadas

com as ligações primárias: a estabilidade frente às radiações (por exemplo, UV, raioX, etc) e a reatividade química.

Ligações Secundárias: também conhecidas por forças de Van Der Waals, podem ser de quatro tipos:

- Polares
- Indução
- Dispersão
- Ligações ou pontes de hidrogênio

As forças intermoleculares são geralmente inferiores a 10kcal/mol. Em materiais poliméricos, onde não existem pontes de hidrogênio, a força intermolecular de maior intensidade é a de dispersão.

A atração do tipo ponte de hidrogênio constitui a mais importante espécie de ligação secundária, possuindo energia de ligação intermediária entre ligação primária e as outras forças secundárias mencionadas acima.

Em polímeros, a força de atração intermolecular é medida melhor pela energia coesiva específica ou densidade de energia coesiva (DEC), a qual varia com a estrutura molecular (presença de grupos polares, grupos pendentes, anéis aromáticos, por exemplo) e com o aumento da distância intermolecular. Esta energia pode ser definida como sendo a energia total necessária para remover uma molécula do meio onde se encontra para longe de suas vizinhas. Pode ser estimada a partir de dados termodinâmicos, uma vez que é, aproximadamente, igual à energia de vaporização por volume molar.

A DEC é expressa em cal/cm^3 ou MJ/m^3 . Calculando-se a raiz quadrada da DEC, obtém-se o parâmetro de solubilidade do polímero, dado este muito importante quando se deseja estudar a solubilidade de um polímero. É expresso em $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ ou $(\text{MJ/m}^3)^{1/2}$.

A tabela abaixo relaciona a DEC de alguns polímeros típicos, bem como o parâmetro de solubilidade.

Tabela8 – Densidade de energia coesiva e parâmetro de solubilidade dos principais plásticos

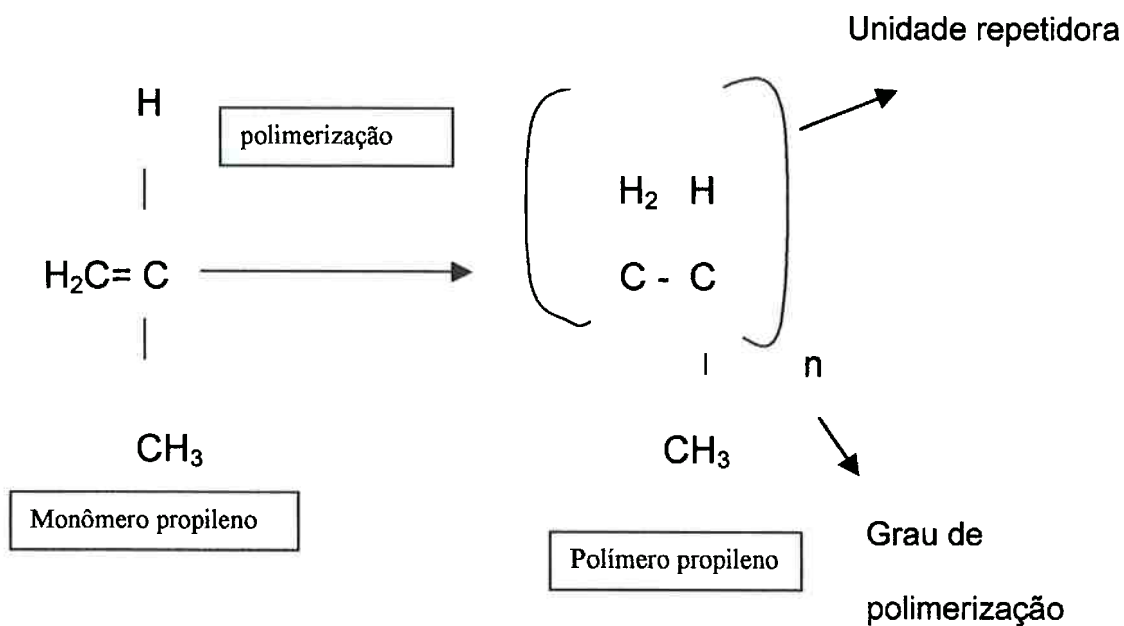
POLÍMERO	DEC (CAL/CM^3)	PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE (CAL/CM^3)^{1/2}
POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)	38	6,2
POLIETILENO (PE)	62	8,0
POLIPROPILENO (PP)	66	8,0
POLIESTIRENO (PS)	83	9,2
POLIMETACRILATO DE METILA (PMMA)	90	9,4
POLICARBONATO (PC)	90	9,4
POLICLORETO DE VINILA (PVC)	94	9,5
POLIBUTILENO TEREFALATO (PBT)	114	10,7
POLIACETAIS (POM)	123	11,1
POLIAMIDA 66 (PA)	185	13,6

Enquanto que as ligações primárias são importantes, quando se considera a estabilidade térmica e reatividade química dos polímeros, as ligações secundárias são responsáveis pelas características de solubilidade, viscosidade, ponto de fusão ou amolecimento, cristalinidade, propriedades mecânicas, etc., dos polímeros.

Se as forças intermoleculares são pequenas e a energia coesiva é baixa, as cadeiras serão relativamente flexíveis, sujeitando-se prontamente à aplicação de tensões. São características dos plásticos típicos DEC um tanto maiores, em alguns casos associadas a grupos laterais volumosos que conferem maior rigidez à cadeia. Se a DEC for ainda maior, o material exibe elevada resistência à tração e boas propriedades mecânicas, principalmente quando a simetria é favorável à formação de regiões cristalinas ordenadas.

3.2 PESO MOLECULAR E SUA DISTRIBUIÇÃO:

O peso molecular (PM) de um polímero, bem como o seu grau de polimerização, são de suma importância, pois estão associados com as propriedades físicas, mecânicas e reológicas dos materiais plásticos. Por grau de polimerização de um polímero entende-se como sendo o número de unidades repetidoras que compõe a cadeia polimérica.



Se o grau de polimerização (n) for igual a 1000, por exemplo, o peso molecular (PM) da cadeia polimérica do PP será:

Peso atômico do carbono = 12

Peso atômico do hidrogênio = 1

$\text{PM} = n \times \text{pm} (\text{monômero})$

$$\text{pm} = 3\text{C} \times 12 = 36$$

$$6\text{H} \times 1 = 6/42$$

$$\text{PM} = 1000 \times 42 = 42000$$

Assim, através do peso molecular ou grau de polimerização, podemos quantificar o tamanho e o comprimento da cadeia de um polímero.

Tabela9 – Quadro comparativo de algumas características em relação ao peso molecular(PM)¹

CARACTERÍSTICAS	QUANTO MENOR O PM
Cristalinidade	Maior
Transparência	Menor
Rigidez	Maior
Resistência ao impacto	Menor
Ponto de amolecimento (VICAT)	Ligeiramente maior
Temperatura de distorção ao calor	Ligeiramente maior
Resistência à tração	Maior
Viscosidade	Menor
Facilidade de injeção	maior

Tabela10 - Quadro comparativo de algumas propriedades em relação ao grau de cristalinidade¹

Propriedades	Quanto maior o grau de cristalinidade
Transparência	Diminui
Tenacidade	Diminui
Resistência à tração	Aumenta
Resistência ao impacto	Diminui
Rigidez	Aumenta
Estabilidade dimensional	Diminui
Resistência ao creep	Diminui
Contração	Aumenta
Pós-contração	Aumenta
Sensibilidade da carga sobre HDT	Aumenta

3.3 POLÍMEROS AMORFOS X POLÍMEROS CRISTALINOS

Tabela11 - POLÍMEROS AMORFOS X POLÍMEROS CRISTALINOS

POLÍMEROS AMORFOS

POLÍMEROS CRISTALINOS

✓ Estabilidade dimensional	✓ Baixa estabilidade dimensional
✓ Baixa contração	✓ Alta contração
✓ Ótima resistência ao creep	✓ Média-boa resistência ao creep
✓ Temperatura de distorção ao calor varia pouco com a carga	✓ Alta influência da carga sobre temperatura de distorção ao calor
✓ Pobre resistência química	✓ Ótima resistência química
✓ Praticamente não há pós contração	✓ Ocorre a pós contração
✓ Alta viscosidade no estado fundido	✓ Baixa viscosidade no estado fundido

3.4 CONDUTIBILIDADE TÉRMICA¹⁰

Uma medida para avaliar o quanto um material pode transportar calor é sua condutibilidade térmica. A condutibilidade térmica dos plásticos situa-se na faixa de 0,15 a 0,5 W/mK. Este é um valor muito baixo. Na tabela abaixo (3.41) estão apresentados os valores de condutibilidade térmica para outros materiais em comparação com o plástico.

Tabela12 – Condutibilidade térmica de diferentes materiais.¹⁰

Material	Condut. Térmica λ [W/mK]
Plásticos	0,15 – 0,5
PE	0,32 – 0,4
PA	0,23 – 0,29
Aço	17 – 50
Cobre	370 – 390
Ar	0,005
Alumínio	211

Um motivo para a baixa condutibilidade térmica dos plásticos é a falta de elétrons livres no material. Como os metais possuem estes elétrons, eles conduzem bem tanto energia elétrica como calor.

Uma desvantagem da péssima condutibilidade térmica dos plásticos está no processamento destes. O calor necessário para o processamento só pode ser introduzido lentamente no plástico e no final do processamento, também é novamente de difícil remoção. Todavia, o que se mostra como desvantagem no processamento, pode ser uma vantagem no uso diário. Por exemplo, os plásticos são usados como pegadores, pois ao aquecer uma panela eles não esquentam tão rapidamente quanto os metais, permitindo que se retire a panela do fogão sem se queimar os dedos.

3.5 CONDUTIBILIDADE ELÉTRICA¹⁰

Em geral, os plásticos conduzem muito mal a energia elétrica. Eles tem elevada resistência e com isso baixa condutibilidade em comparação com outros metais (ver tabela 3.51). A resistência elétrica dos plásticos é dependente da temperatura. Ela cai com o aumento da temperatura e o plástico conduz melhor.

Um motivo para a baixa condutibilidade elétrica dos plásticos é, também, devido a falta de elétrons livres, como os encontrados nos metais. Pode-se melhorar a condutibilidade elétrica através da adição de pó metálico.

Tabela13 – Condutibilidade elétrica¹⁰

Material	Condut. Elétrica S [m/Ohm.mm²]
PVC	10 ⁻¹⁵ (até cerca de 60° Celsius)
Aço	5,6
Alumínio	38,5
Cobre	58,5

4-Reciclagem de plásticos de lixos municipais

Reciclagem, a grosso modo, significa que nós iremos tentar vender nosso “lixo” para alguém. O problema é que o lixo tem muito pouco valor. De fato, se ele fosse extremamente valioso, ele seria vítima de furtos. O que não acontece.

Consequentemente, muito trabalho deve ser realizado para que o lixo se transforme em produtos viáveis comercialmente. Este trabalho é o processamento do lixo em materiais puros que serão transformados em produtos e vendido nos mercados. Faz-se assim um ciclo.

Reciclagem requer quatro elementos básicos:

- Lixo disponível
- Separação de material para transformação
- Processamento do material separado
- Mercado consumidor do produto

Os seguintes materiais são viáveis para reciclagem em termos tecnológicos e econômicos⁴:

- Jornais
- Alumínio e latas de aço
- Garrafas e vasilhames de vidro

- Garrafas plásticas de bebidas e produtos plásticos em geral

O plástico representa um resíduo de grande aceitação para ser submetido ao processo de reciclagem. Tanto o plástico⁹ filme (sacos plásticos), como o plástico duro encontram hoje, tecnologias disponíveis para o reaproveitamento.

Por suas vantagens de durabilidade, plasticidade, resistência, impermeabilidade, segurança, a matéria plástica é atualmente em centenas de tipos e formatos diferentes de embalagens, vindo a representar uma porcentagem significativa da quantidade de resíduos produzidos diariamente pela população.

Quanto maior o nível sócio-econômico e o poder aquisitivo da população e a disponibilidade e indução ao uso de descartáveis estiverem presentes, maior será a geração de material plástico no lixo (principalmente embalagens).

Hoje, no Brasil, estamos na era do descartável, onde o plástico se apresenta como o principal destes resíduos.

É interessante ressaltar que, retirando o alumínio e as latas de aço, o volume de garrafas de plástico corresponde a 1/3 dos recicláveis de hoje⁵. Mais ainda, é fácil e economicamente viável coletar garrafas plásticas para recuperar os polímeros contidos nela. Estes polímeros são o polietileno teraftalato (PET), polietileno de alta densidade (HDPE) e policloreto de vinila (PVC). O mercado para estes 3 produtos recuperados existe em uma proporção muito maior que para os outros polímeros usados em garrafas ou vasilhames de plástico.

A infra-estrutura de separação, limpeza, processamento e produção de produtos está crescendo rápido. Já há um número considerável de empresas de grande porte envolvidas neste negócio, e a lista está crescendo.

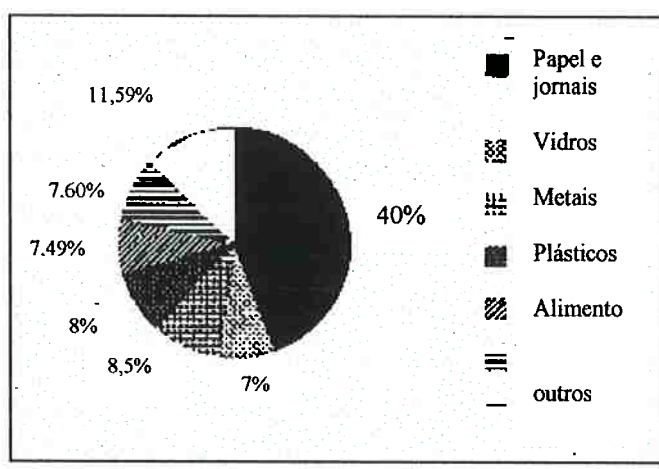


Figura1 - Materiais processados(EUA) -milhões de toneladas- 1988

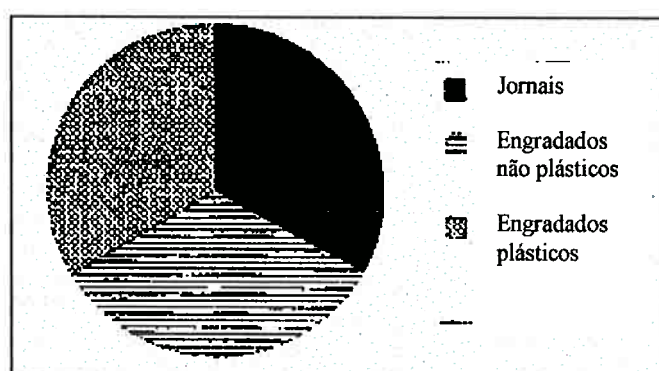


Figura2 - 1991 ' Reciclagem por volume

É tecnicamente possível reciclar, recuperar e reutilizar todas as embalagens descartadas de plástico, mas com exceção das garrafas de bebidas, fatores econômicos limitam a reciclagem destes materiais. Quem coleta estes materiais recicláveis é a comunidade, e esta vende os materiais coletados para as

empresas que irão reciclar. Não há entusiasmo em coletar materiais se o seu custo de separação (facilidade de separação) for maior .

O custo de quem coleta recicláveis inclui:

- Custo para coletar recicláveis
- Custo para separar recicláveis

A soma destes itens representa o custo para a comunidade. A comunidade pode recuperar o seu custo através da venda dos recicláveis. O preço que eles precisam vender para cobrir o custo total é o preço teórico que as empresas deveriam pagar pelo material separado.

O custo das empresas que processam este material é o seguinte:

- Material separado (comunidade)
- Custo de processamento
- Despesas de mercado e variações
- Lucro e retorno do investimento

A soma de todos estes custos é o preço mínimo necessário para que esta atividade se torne atrativa. Uma questão que é sempre colocada é se o preço do material reciclado é maior ou menor que o preço do material virgem. As tecnologias de processamento de hoje são boas o suficiente para produzir materiais em igualdade de qualidade com os virgens. Entretanto, em uma situação

de mercado livre, o produtor insistirá num desconto para poder utilizar um material que é dito “inferior” ao virgem, ou seja, reaproveitado do virgem.

Em suma, o estudo da viabilidade econômica da reciclagem de plásticos depende de⁹:

- Existência de demanda de mercado para o resíduo;
- Proximidade local de geração ao local de recuperação do resíduo;
- Volume de resíduo gerado disponível para reciclar;
- Custo da separação, coleta, transporte, armazenamento e preparação do resíduo antes do processamento;
- Existência de demanda de mercado para o produto resultante da reciclagem;
- Existência de tecnologia (processo) para efetuar a transformação do resíduo;
- Custo de processamento e transformação do resíduo em novo produto;
- Características e aplicabilidade do produto resultante.

5 – MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE PLÁSTICOS

5.1 FLOTAÇÃO

5.1.1 INTRODUÇÃO

No âmbito da tecnologia mineral, flotação é um processo de separação de minerais que faz uso de diferenças entre suas propriedades interfaciais. Tal processo pode ser usado tanto para concentrar espécies minerais existentes em um determinado minério como também eliminar contaminantes mineralógicos indesejáveis com o intuito de satisfazer especificações de mercado. De qualquer modo, o mecanismo fundamental de separação entre partículas de duas diferentes espécies minerais ou não por flotação obedece ao seguinte princípio lógico:

Seja uma mistura de partículas **p** e **q** tais que⁶:

- i. Partículas **p** apresentam propriedades interfaciais capazes de lhes conferir intensa afinidade por uma determinada fase A e aversão a fase B;
- ii. Partículas **q** apresentam propriedades interfaciais capazes de lhes conferir intensa afinidade por uma determinada fase B e aversão a fase ;

Se tais partículas **p** e **q** estiverem suspensas na fase A e criarmos uma interface A/B neste meio, as partículas **p** permanecerão preferencialmente na fase A, enquanto que as partículas **q** apresentarão tendência de se concentrar na interface A/B; efetivando-se, por conseguinte, a separação das partículas **p** e **q**.

Se a fase A for a água, as partículas **p** serão chamadas de hidrofílicas (do grego “Hydros” = água e “Phylos” = amigo) enquanto que as partículas **q** serão chamadas de hidrofóbicas (“Phobos” = aversão, medo).

Por conseguinte, o conceito de hidrofilicidade de uma partícula está associado a sua maior ou menor tendência de ser “molhada” pela água. Partículas mais hidrofílicas são mais ávidas por água, enquanto que partículas hidrofóbicas apresentam tendência de repelir água de sua superfície e, por outro lado, sentem afinidade por substâncias apolares como óleos, graxas, gorduras e ar.

No que diz respeito à polaridade, os compostos químicos podem ser classificados como polares e apolares em função de apresentarem ou não um dipolo permanente. A importância disto se traduz no fato que sempre existirá afinidade entre substâncias apolares entre si e polares entre si, nunca havendo, geralmente, afinidade entre substâncias polares e apolares. Uma substância hidrofóbica, por esta razão, pode ser melhor caracterizada como aquela cuja superfície apresenta caráter essencialmente apolar, tendo maior afinidade pelo ar que pela água. Por outro lado, substância hidrofílica é aquela cuja superfície é essencialmente polar, indicando maior afinidade pela água que pelo ar.

Desde seus primórdios, a flotação tem utilizado as interfaces água/ar, predominantemente, e água/óleo para efetuar diversas separações mineralógicas em escala industrial. Tem sido desenvolvido trabalhos com interfaces água+álcool/ar e água/plástico de incontestável valor científico. A interface que se utiliza para realizar o processo de flotação é aquela que dá nome ao processo⁶:

- a) **Flotação Gama**, do inglês “Gamma Flotation” utiliza misturas água/álcool para inibir a molhabilidade das partículas que se quer flotar (que vão interagir com as bolhas de ar e flutuar) e favorecer a molhabilidade das partículas que não se deseja flotar (que permanecerão em suspensão e vão afundar). Tal controle se dá efetivamente através da modulação da tensão superficial da solução água/álcool. Trata-se de uma técnica muito interessante sob o ponto de vista acadêmico-científico.
- b) **Flotação por espumas**, do inglês “Froth Flotation”, faz uso de bolhas de ar (interface água/ar) para efetuar a separação entre duas substâncias. Trata-se da modalidade de flotação mais largamente difundida na tecnologia mineral moderna e, por esta razão, conhecida genericamente pelo termo flotação. Neste processo, as partículas minerais são suspensas em meio aquoso através do qual percorrem bolhas de ar. Partículas hidrofóbicas interagem com as bolhas de ar e flutuam, sendo então transportadas para um leito de espuma de onde são removidas mecanicamente ou por transbordo. Partículas hidrofílicas afundam e acompanham a trajetória preferencial da água para fora do sistema.
- c) **Flotação em película**, do inglês “Ski flotation”, promove a separação através de uma interface água/óleo constituída por uma fina película de óleo que se forma na superfície da água. Nesse processo, as partículas sólidas são despejadas cuidadosamente na superfície da água, onde se forma a película de óleo. As partículas hidrofílicas não se molham pelo óleo com facilidade e, deste modo, vencem a resistência da película e

afundam rapidamente; enquanto que as partículas hidrofóbicas facilmente se molham pelo óleo, permanecendo no seio da película pelo tempo suficiente para transbordarem através de um vertedouro.

- d) Flotação em óleo**, do inglês :“Bulk oil Flotation”, promove a separação das partículas através da interface água/óleo. Nesta modalidade as partículas são agitadas em uma mistura de óleo em água. As partículas hidrofílicas permanecem na fase aquosa e afundam, enquanto que as partículas hidrofóbicas se concentram na interface água/óleo. Deixando-se posteriormente o sistema em repouso, ocorrerá a separação das fases água e óleo, com o que ocorrerá a separação das partículas hidrofóbicas e hidrofílicas. Este processo foi muito importante nos primórdios da flotação, perdendo sua importância com o advento da flotação em espumas.
- e) Flotação Carreadora**, do inglês “Carrier Flotation”, se refere a um processo de flotação utilizado para recuperar partículas ultra finas. Para tal, usam-se partículas mais grosseiras (naturalmente hidrofóbicas ou previamente hidrofobizadas) que se agrega as partículas hidrofóbicas mais finas, viabilizando sua interação com as bolhas de ar e consequente flotação.
- f) Eletroflotação**, é uma variante da tradicional flotação em espumas na qual eletrodos são inseridos na polpa com o objetivo de gerar bolhas de gás por decomposição da água. Neste caso, as bolhas são precipitadas na superfície das partículas hidrofóbicas.

g) “**Floc Flotation**” é um tipo de flotação aplicado à recuperação de partículas finas onde estas são primeiramente submetidas a uma agregação seletiva, seguida de flotação do aglomerado.

Levando-se em consideração apenas a flotação em espumas, veremos que, dependendo da estratégia adotada pelo processo para se concentrar um determinado bem (mineral ou não), algumas denominações são utilizadas pelo jargão técnico para caracterizar com clareza como a flotação está sendo conduzida:

- **Flotação direta** - é aquela onde as partículas da espécie de interesse econômico devem interagir com as bolhas de ar e flutuar, sendo então admitidas em uma camada de espuma que será removida do sistema através de transbordo ou através de pás mecânicas denominadas “espumadeiras”.
- **Flotação coletiva** – ou Bulk Flotation é um tipo de flotação onde várias substâncias com características comuns são flotadas em conjunto.
- **Flotação seletiva** – é um tipo de flotação onde apenas uma substância é desejada que se flote.

A importância da flotação em espumas (“froth flotation”) na indústria moderna pode ser avaliada através de alguns números bastante impressionantes⁶:

- i. Em 1962, quando se editou nos EUA um volume comemorativo referente aos 50 anos de aplicação industrial do processo de flotação no país, reportou-se que mais de um milhão de toneladas de minério eram processadas diariamente nos EUA por flotação.
- ii. Em 1991 foram consumidos em todo o mundo 84.200 toneladas de agentes coletores e 30.500 toneladas de agentes espumantes, sinalizando um mercado consumidor da ordem de 300 milhões de dólares americanos.

Fora da tecnologia mineral, o processo de flotação tem encontrado várias aplicações:

- i. No tratamento de efluentes e na purificação de líquidos, onde a flotação é utilizada tanto para remoção de dejetos orgânicos como para recuperação de íons de metais pesados;
- ii. Na indústria alimentícia, utiliza-se flotação para remoção de substâncias corantes e impurezas sólidas das caldas de açúcar e também dos sucos de fruta;
- iii. Na indústria de papel, executa-se a flotação de fibras de celulose e ainda se removem as tintas do papel reciclado por flotação;
- iv. Na reciclagem de resíduos industriais, recupera-se vidro e papel por flotação. A Kodak recupera prata metálica de resíduos fotográficos utilizando técnicas de flotação.

- v. *Na indústria de plástico, pode-se separar variados tipos de plástico em função da sua molhabilidade. O exemplo mais típico é a recuperação de cloreto de polivinila.*

5.1.2 – REAGENTES

De acordo com a sua função específica em um sistema de flotação os reagentes podem ser divididos em coletores e espumantes.

Coletores e espumantes são substâncias orgânicas empregadas geralmente em quantidades¹¹ entre 0,5 e 1000g/ton de alimentação. Quimicamente são classificadas como surfactantes. A palavra surfactante é um neologismo, a partir do inglês “surfactant”, e designa uma molécula de caráter duplo, consistindo de um grupo não-polar e um grupo polar. O grupo não-polar não possui um dipolo permanente e representa a porção hidrofóbica da molécula, sendo geralmente um hidrocarboneto. O grupo polar possui um momento de dipolo permanente e representa a porção hidrofílica da molécula.

Surfactantes exercem dois papéis principais em flotação. Primeiro, adsorvendo na interface sólido/líquido, tornam hidrofóbica a superfície de certos minerais, agindo assim como coletores. Segundo, influem na cinética da ligação bolha/mineral, agindo como espumantes.

Os surfactantes utilizados em flotação são supridos às interfaces através de uma fase aquosa. Desta maneira, somente aqueles reagentes que apresentam alguma solubilidade em água podem ser empregados. Em alguns casos,

hidrocarbonetos insolúveis ou óleos são usados, mas é necessário que sejam previamente dispersos em água, na forma de emulsões. Estas emulsões são estabilizadas com o auxílio de surfactantes solúveis.

5.1.2.1 – Aspectos gerais do mecanismo de ação de reagentes

A flotação é um processo que envolve o estudo das propriedades das interfaces. Uma interface¹¹ é uma região não-homogênea entre duas fases. Em geral a espessura de uma interface envolvendo um sólido é da ordem de alguns diâmetros moleculares ou atômicos.

Um dos modos de se caracterizar uma interface é pela medida da adsorção. A adsorção pode ser entendida como sendo a concentração de uma entidade química (íons ou moléculas) em uma interface. É a medida do excesso (positivo ou negativo) da entidade considerada, na região interfacial em relação a uma das fases. Usualmente é expressa em moles ou moléculas de adsorvido por área de interface. É um fenômeno espontâneo.

É comum a classificação da adsorção, com base na natureza da interação adsorvido/adsorvente, em adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física é resultante das ligações químicas secundárias ou residuais (tipo ligação de Van der Waals), caracterizando-se por baixo calor de

ligação, nenhuma ou quase nenhuma ação de seleção entre o adsorvente e o adsorvido, sendo possível a formação de multicamadas.

A adsorção química é devida a ligações químicas primárias (por exemplo, covalentes) entre o adsorvente e o adsorvido. Existe seletividade, sendo formado compostos de superfície. Uma característica importante dos compostos de superfícies é que suas propriedades físicas e químicas muitas vezes não coincidem com propriedades de compostos existentes na química clássica. Apenas uma camada pode ser quimissorvida.

A adsorção pode ainda ser caracterizada em relação a especificidade entre adsorvido e adsorvente. Adsorção não específica ocorre em resposta à atração puramente eletrostática. É rápida e rapidamente reversível, não podendo reverter o sinal da carga original do adsorvente. Já na adsorção específica, a contribuição eletrostática pode ser irrelevante e espécies adsorvidas especificamente podem aumentar, reduzir, anular ou reverter a carga original do adsorvente. É relativamente lenta e irreversível.

A carga elétrica dos sólidos suspensos numa polpa aquosa atrai uma atmosfera de íons de carga contrária. Parte da atmosfera é difusa, como mostra a figura 3 e a carga de superfície, em conjunto com a carga difusa, constituem a dupla camada elétrica.

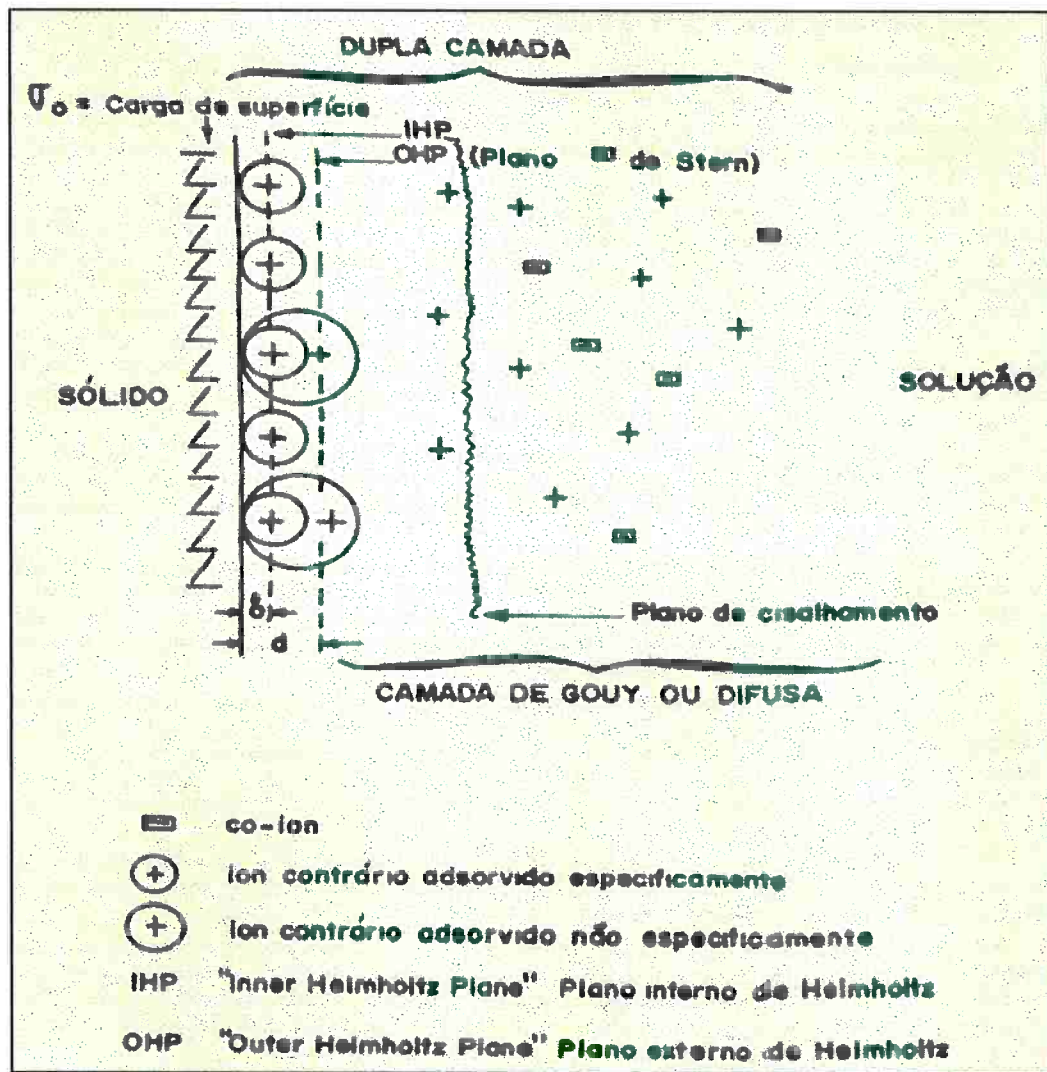


Figura3 - Dupla camada elétrica¹¹

Na dupla camada elétrica, ilustrada na figura acima, distingue-se as seguintes zonas:

- Carga superficial (limitada ou fixada a superfície)

- A camada de Stern (constituída pelos íons contrários mais próximos ou em contato com a superfície)
- Camada de Gouy ou difusa (constituída de íons na fase aquosa próxima à superfície, seguindo a distribuição de Boltzmann com relação a distância da superfície)
- Fase líquida.

A adsorção não específica na camada de Gouy segue, numa primeira aproximação, a teoria de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica. As concentrações de íons contrários e co-íons mudam com a distância ao plano externo de Helmholtz seguindo a equação:

$$C_{xi} = C_{bi} \cdot \text{EXP} \frac{-Z_i F \Psi_x}{R.T}$$

Onde,

X= distância a partir de OHP

C_{xi}= concentração do íon i na distância x

C_{bi}= concentração do íon i no interior da solução (Bulk)

Z_i= Carga iônica das espécies i

F= constante de Faraday (96500 coulombs/equivalente)

Ψ_x= potencial na camada de Gouy na distância x

5.1.3 – MOLHABILIDADE

Molhabilidade⁷ é o fenômeno chave em muitas áreas da tecnologia moderna. Colagem, lavagem e pintura são alguns poucos exemplos de situações práticas onde um bom contato entre um líquido e um sólido é necessário. Entretanto existem muitas outras aplicações técnicas onde este contato não é desejado, e é necessário algum tipo de proteção contra uma interação líquido-sólido muito forte: Produtos a prova d'água e anti-aderente são provavelmente os exemplos mais conhecidos.

Existem vários tipos de definições para molhabilidade ao longo das diversas áreas em que este fenômeno é estudado. Adamson define que “molhado” significa que o ângulo de contato entre um líquido e o sólido é 0° , ou tão próximo de 0° que o líquido se espalhe pela superfície do sólido com facilidade; enquanto que “não molhado” significa que o ângulo entre o líquido e o sólido é maior que 90° , ou seja, o líquido tende a uma esfera e “correr facilmente sobre a superfície do sólido. Do ponto de vista de energia de superfície, o problema é frequentemente discutido partindo da equação de Young, com a conclusão que para promover a molhabilidade, deve-se abaixar tanto a tensão superficial do líquido quanto a tensão interfacial sólido-líquido. O melhor modo de se fazer isto é adicionar um surfactante (também conhecido como agente de molhabilidade) na fase líquida.

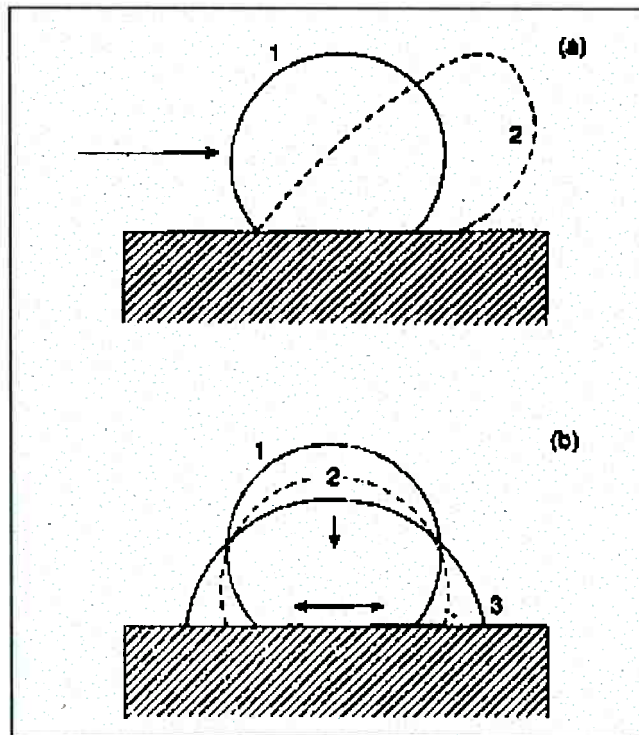


Figura4 – (a) ângulo maior que 90 (B) ângulo menor que 90
setas indicam a direção da força aplicada. Os números se referem a tempos sucessivos.

Em geral, o estudo da molhabilidade pode ser dividido em ângulo de contato e o fenômeno de capilaridade. No primeiro, o estudo se baseia nas energias interfaciais e nas teorias de ângulo de contato. Entretanto, em superfícies porosas ou entrelaçadas, ações capilares junto com o ângulo de contato interfere no mecanismo de molhabilidade.

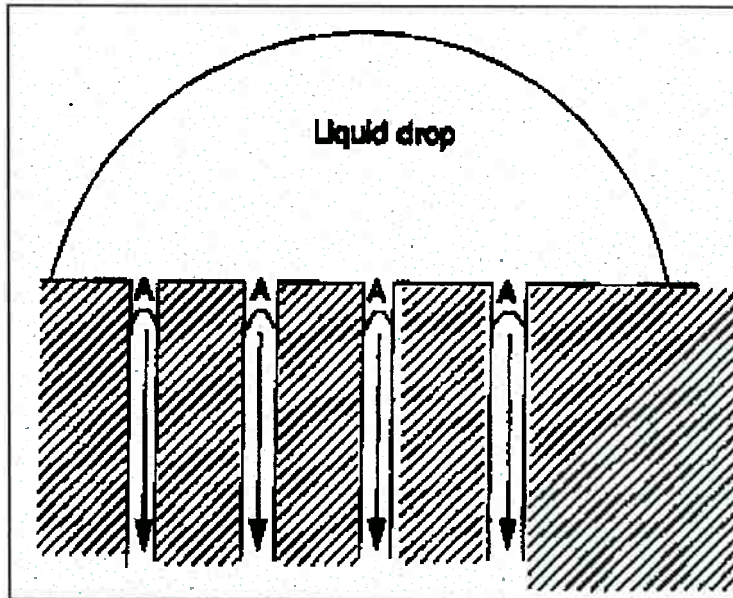


Figura5 - Gota de líquido em uma superfície porosa. O líquido em A está em uma pressão menor que o líquido da gota devido a interface curva causada pelo contato de ângulo agudo e pelos pequenos diâmetros dos poros. As setas indicam o sentido do líquido devido à diferença de pressão.⁷

Uma diferença de pressão existe ao longo da superfície curva do menisco, descrito pela equação de Laplace. O lado convexo está a uma pressão mais baixa que o lado côncavo. Como mostrado na figura acima, o líquido da solução, que está em equilíbrio com a atmosfera circundante, está com uma pressão maior que a do líquido perto da interface curva imposta por um ângulo agudo (ponto A), dando a força necessária para a penetração no capilar. Caso o ângulo de contato seja obtuso, a pressão não permite que líquido entre nos poros. É importante salientar que o formato dos poros interfere bastante neste fenômeno.

Existe dois modos de modificar o comportamento de molhabilidade de um determinado material. O primeiro modo envolve uma modificação da composição química da superfície do material, de modo a explorar melhor o fenômeno do ângulo de contato. O segundo modo envolve uma modificação macroscópica da estrutura física da superfície. Iremos adiante discutir a interação de superfícies de polímeros com água, ou de acordo com o jargão utilizado, hidrofobização e hidrofiliação de superfícies poliméricas. Água é com certeza o solvente mais utilizado em operações tecnológicas, de modo que um grande número de trabalhos tem sido feito referente a este tópico. A necessidade de tratamento superficial de polímeros é mostrado na figura abaixo onde as tensões superficiais dos polímeros mais comuns estão representadas junto com a tensão superficial da água.

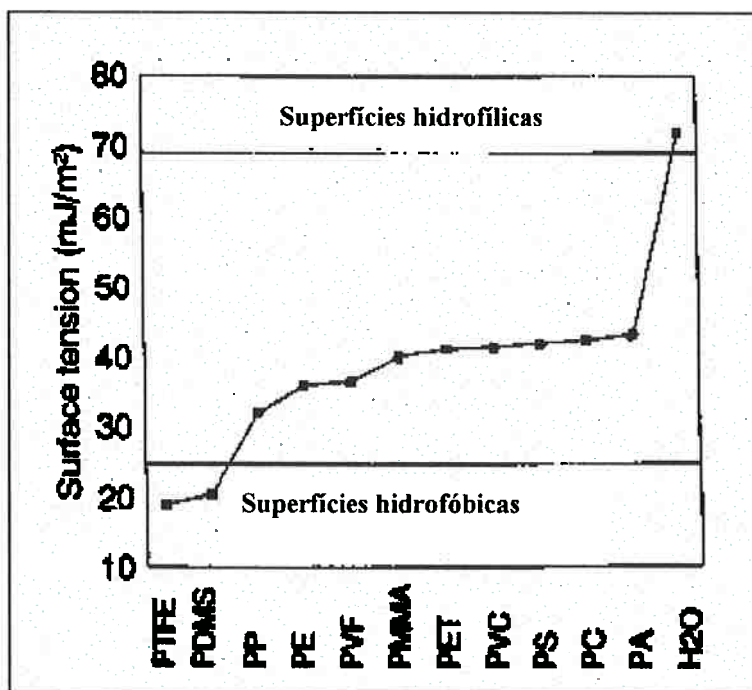


Figura6 - Tensão superficial dos polímeros mais comuns e água⁷

Está claro que a maioria dos polímeros caem na região entre forte hidrofobicidade (PTFE e PDMS) e forte hidrofilicidade (H_2O).

A figura mostra que a maioria dos polímeros não é nem hidrofóbicos, nem hidrofílicos o suficiente para as diversas aplicações envolvendo tanto rolamento quanto espalhamento de gotas de água. O objetivo das técnicas de modificação de superfície neste contexto é “jogar” os polímeros do meio para o extremo do gráfico mostrado acima. O melhor modo de melhorar a hidrofilicidade é permitir que a água faça suas interações preferenciais com o sólido: hidratação rápida, ácido-base, interações com hidrogênio. Isto pode ser feito com técnicas de modificação de superfície que introduzem grupos hidrofílicos na superfície do substrato. Quando se trata da hidrofobicidade, não somente estas interações devem ser prevenidas, também as interações residuais de Van der Waals devem ser minimizadas. Isto é feito de modo bastante eficiente através da introdução de grupos methyl ou fluorinated.

5.1.3.1 – Molhabilidade em flotação de plásticos

Flotação seletiva de plásticos necessita de molhabilidade seletiva de um dos componentes para que haja uma separação. Atualmente, apesar dos muitos estudos sobre a ação de surfactantes neste tipo de flotação, a prática ainda se mostra muito ligada aos surfactantes conhecidos da separação de minérios.

A separação por flotação é baseada na “colagem” seletiva de bolhas nas partículas a serem separadas. No seu estado natural, a maioria dos plásticos

tendem a um caráter hidrofóbico, como já mostrado, ou seja, eles são flotáveis. Devido a esta característica, para que haja flotação é necessário o aumento da molhabilidade de um dos plásticos. Isto pode ser alcançado através da utilização de uma das seguintes técnicas¹²:

- i. **Controle da tensão superficial líquido/vapor-** Caso exista uma diferença suficiente entre as tensões superficiais críticas, F_{crit} , de dois materiais hidrofóbicos (F_{crit} é a tensão superficial de um líquido no qual o ângulo de contato entre uma gota deste líquido e a superfície em questão é zero), molhabilidade seletiva ocorrerá caso a tensão superficial do líquido, F_{lg} seja intermediária entre as tensões superficiais dos dois materiais. As bolhas de ar irão aderir nas partículas cujo $F_{crit} < F_{lg}$, promovendo a flotação. Este método é chamado de Flotação Gamma, ou do Inglês, Gamma Flotation.
- ii. **Molhabilidade baseada em adsorção-** A molhabilidade de superfícies hidrofóbicas pode ser alcançada através da ação de surfactantes ou depressores utilizados na flotação de minérios. Entretanto, o mecanismo de adsorção pode diferenciar profundamente dos mecanismo conhecidos para minérios, já que estes possuem superfícies de alta energia. Estes reagentes quando utilizados em condições apropriadas, influenciam a favor de uma afinidade seletiva de bolhas de ar por um determinado tipo de plástico. Mas é importante ressaltar que isto não ocorre usualmente.

iii. **Molhabilidade através de modificação de superfície-** A molhabilidade das superfícies dos plásticos podem ser aumentadas através da inserção de grupos hidrofílicos tais como $=O$, $-OH$, $-COOH$, etc., nas cadeias superficiais dos polímeros. Isto pode ser alcançado via tratamento por plasma no qual a superfície fica exposta a um plasma oxidante. Outros tratamentos utilizam bombardeamento por efeito corona.

Como já mostrado, apesar de todos os plásticos serem hidrofóbicos, eles possuem diferentes graus de hidrofobicidade. A molhabilidade intrínseca de um tipo de plástico é determinada pelas partes polares de sua cadeia polimérica.

Superfícies de baixa energia (hidrofóbicas) podem se tornar molháveis através da adsorção do surfactante adequado. **Molhabilidade baseada em adsorção** necessita de adsorção na interface sólido/líquido em determinada quantidade. Além do mais, a camada adsorvida de moléculas de surfactante deve ser forte o suficiente para não se “desfazer” durante a interação(colisão) com as bolhas. O surfactante deve ser hidrofílico o suficiente para promover a molhabilidade. Entretanto, sabemos que quanto maior a hidrofilicidade do surfactante, menor a sua adsorção em uma superfície hidrofóbica.

Adsorção em superfícies hidrofóbicas em soluções aquosas é predominantemente dirigida por fisissorção, ou seja, por interações hidrofóbicas e forças eletrostáticas.

5.1.4 – SEPARAÇÃO DE PLÁSTICOS POR FLOTAÇÃO UTILIZANDO AGENTES SELETIVOS⁸

Este trabalho que será descrito a seguir⁸ serviu como base para a parte experimental, realizada nos Departamentos de Metalurgia e Minas da Escola Politécnica da USP, descrita no capítulo 6.

Quatro plásticos importantes, sendo eles,

- **PVC**
- **PC**
- **POM**
- **PPE**

Foram separados com sucesso de suas misturas sintéticas usando agentes comuns de molhabilidade como o *sodium ligninsulfonate*, *tannic acid*, *aerosol OT* e *saponin*. A eficiente separação por flotação destes polímeros hidrofóbicos pode ser atribuída a redução seletiva na hidrofobicidade como consequência da absorção do surfactante. A ordem de flotabilidade medida com o auxílio de experimentos de flotação na presença de vários agentes (depressantes) selecionados para este estudo foi: PPE > POM > PC > PVC, uma tendência consistente com os valores de tensão superficial crítica determinados para estes sólidos com a exceção do PPE. Um “fluxograma de operações” foi desenvolvido com base nos resultados obtidos. Foi possível quase que uma perfeita separação .

5.1.4.1 Materiais

As amostras de 4 diferentes tipos de plásticos (PVC, PC, POM e PPE) foram obtidas da Mitsubishi Engineering Plastics Corporation, Japão. Algumas das propriedades físicas e econômicas destas amostras estão mostradas na tabela 14 abaixo:

Tabela 14 – Propriedades dos materiais utilizados no experimento

Propriedade	PVC	PC	POM	PPE
Densidade (g/cm³)	1.3	1.2	1.41	1.05
Cor	vermelho	Incolor	branco	Preto
Custo (Yen/Kg)	300	1000	750	750

Cada amostra foi moída a um tamanho entre $-4+2\text{mm}$ ($-5+9$ mesh). Este foi o tamanho utilizado no experimento. As amostras moídas foram misturadas em proporções pré estabelecidas e feito a flotação seletiva. Como as amostras eram de cores diferentes e de tamanho suficientemente grande para uma boa manipulação e visualização, a eficiência pode ser analisado manualmente no final do experimento.

Para medições de ângulo de contato, a amostra de plástico incolor foi utilizada.

Os surfactantes utilizados para a flotação seletiva foram tannic acid, polyoxyethylene lauryl ether, sorbitan monolaurate, Aerosol OT, polyvinyl alcohol, e saponin da Wako Pure Chemical Industry, Japão e sodium ligninsulfonate da

Tokyo Chemical Industry, Japão. Pine oil frother obtido da Nippon Koryo Yakuhin Kaisha Ltda, Japão. Estes foram utilizados em todos os experimentos de flotação.

Vários solventes utilizados para determinar a tensão superficial crítica das amostras de plásticos foram: água, glicerol, formamide, methylene iodide, ethylene glycol, triethylene glycol e tricresylphosphate com as seguintes tensões superficiais (dynes/cm): 72,0; 63,4; 58,2; 50,8; 47,4; 45,0; e 40,9 respectivamente.

5.1.4.2 – Testes de flotação

Os testes de flotação foram feitos em uma coluna de 3 litros de volume (100 mm de diâmetro e 400mm de altura) com um sistema de injeção de gás nitrogênio. 10 gramas de cada amostra de plástico foi utilizada para a flotação. A taxa de vazão de nitrogênio, o tempo de reação e o tempo de flotação foram mantidos 12 ml/min; 10 min e 3 min respectivamente. A dosagem de óleo foi sempre mantida em 0,05 g/l ; isto foi determinado com base em um teste preliminar.

A recuperação de cada componente no final do teste de flotação foi determinada pela contagem manual das partículas de cada plástico coletada no concentrado. A porcentagem de recuperação representa a média de 5 testes.

5.1.4.3 - Medições de ângulos de contato

O ângulo de contato de vários líquidos no plástico foram medidos com o auxílio de um Kyowa Kaimenkagaku contact angle goniometer. Uma gota do

líquido era colocada em um disco plástico e depois o ângulo de equilíbrio de contato era medido. As medições representam uma média de 5 medições.

5.1.4.4 – Resultados e discussões

Todos os plásticos selecionados são naturalmente flotáveis. É entretanto necessário o uso de um agente (depressante) adequado para chegar a uma separação. A porcentagem de recuperação por flotação de cada plástico de uma mistura sintética dos 4 plásticos analisados na presença de 3 diferentes agentes (depressantes é a seguinte:

Tannic acid PPE >> POM > PVC = PC

Lignin sulfonate PPE = POM > PC >> PVC
(LIGNOSSULFONATOS)

ÓLEO DE PINHO (POE) PPE > POM = PC >> PVC

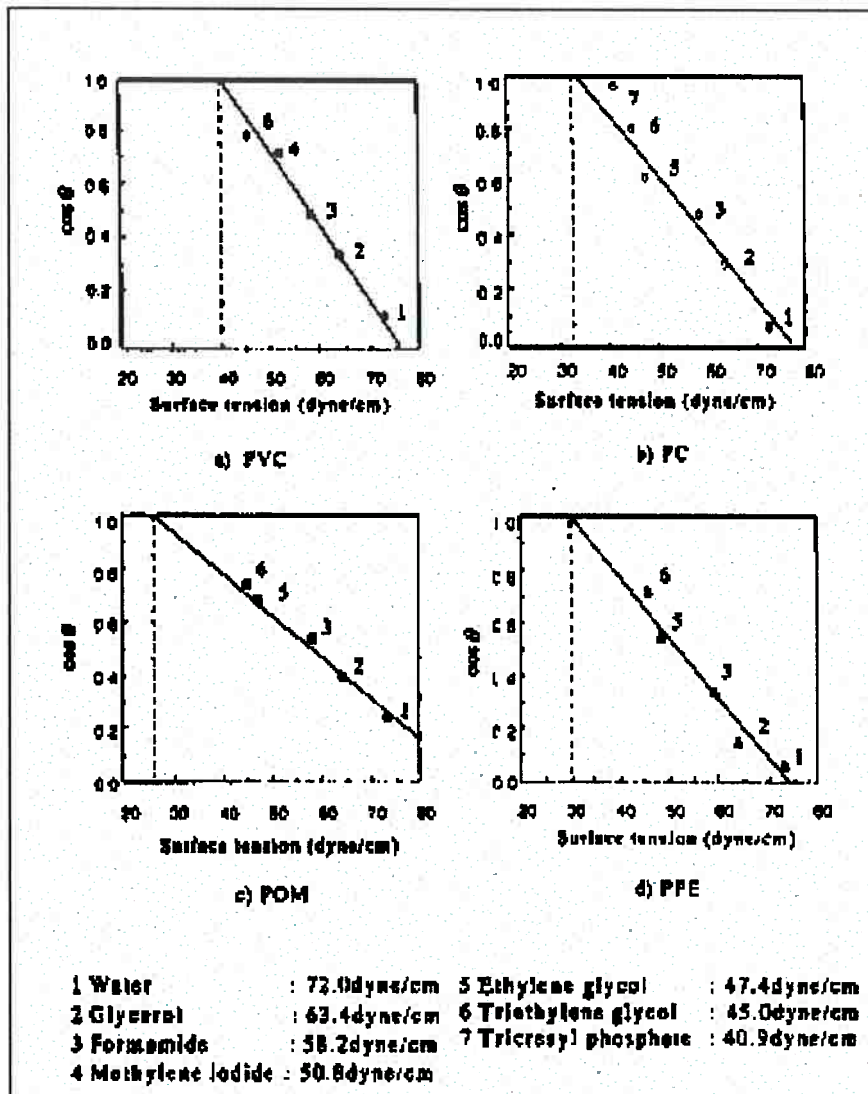


Figura7 - Tensão superficial crítica para PVC, PC, POM e PPE

Os valores de tensão superficial crítica, determinado por medições de ângulos de contato entre líquidos de várias tensões superficiais são decrescentes na seguinte ordem:

POM (26dyna/cm) > PPE (30 dyna/cm) > PC (33 dyna/cm) > PVC (40,2 dyna/cm).

Exceto para o PPE, a ordem de recuperação observada nestas investigações foram consistentes com tensão superficial crítica.

Não há nenhum efeito significativo do pH na faixa de 5 – 12 durante a flotação de plásticos com os reagentes utilizados no estudo. Todos os experimentos foram feitos em pH natural entre 5 e 6.

A tabela 15 abaixo mostra os resultados obtidos em teste com misturas binárias utilizando os agentes (depressantes) mais efetivos(para cada teste)

Tabela15 – Resultados de experimentos com duplas de plásticos de acordo com o depressor

<i>Mistura</i>	<i>Depressante</i>	<i>Recuperação(%)</i>	
PVC/PC	Lignin sulfonate 500 mg/l	PC	74
		PVC	99.6
PVC/POM	Lignin sulfonate 500 mg/l	POM	96.7
		PVC	90.2
PVC/PPE	Lignin sulfonate 300 mg/l	PPE	87.4
		PVC	95
PC/POM	Saponin 200 mg/l AOT 50 mg/l	POM	99.5
		PC	86.3
PC/PPE	Tannic acid 500 mg/l	PPE	85.5
		PC	99
POM/PPE	Sorbitan 200 mg/l	PPE	73.4
		POM	98

Todos os surfactantes selecionados para este estudo foram investigados devido ao seu comportamento depressivo durante os testes de flotação com misturas binárias. O depressante mais efetivo para cada combinação binária foi assim estabelecido. Os resultados de separação indicam o sucesso do experimento.

5.1.4.5 – Mecanismo de depressão

O ângulo de contato dos plásticos em soluções aquosas foram medidos em torno de 90° , uma característica de materiais sólidos hidrofóbicos. De modo a estabelecer uma separação seletiva, depressantes foram selecionados para conferir uma ou mais superfícies hidrofílicas. Como ilustrado na figura abaixo:

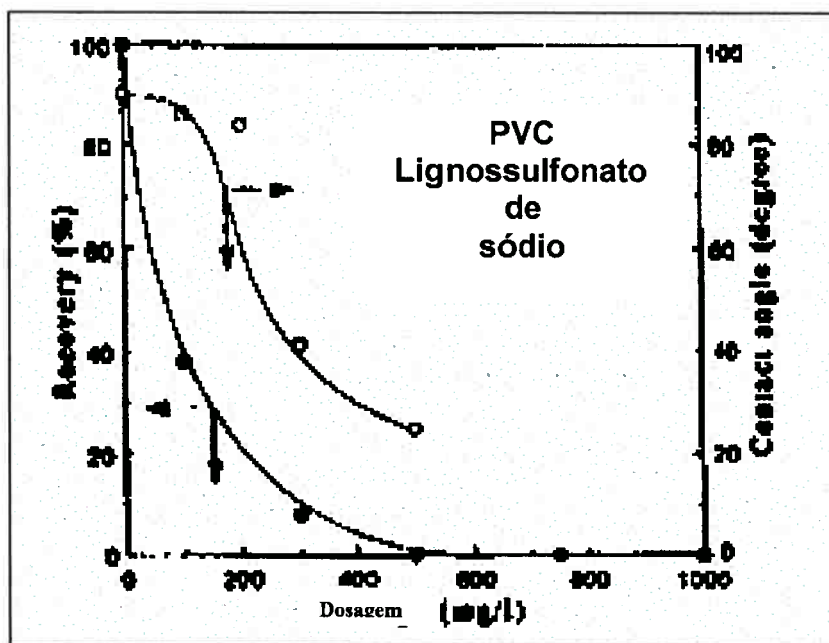


Figura8 – hidrofilição do PVC pelo lignossulfonato de sódio

Para a combinação PVC/ lignin sulfonate, o ângulo de contato pode ser reduzido para 20° com a adição de lignin sulfonate. Consequentemente, como o esperado, a flotabilidade do PVC também baixou. Flotação seletiva foi possível com uma dosagem apropriada do depressante.

5.1.4.6 – “Fluxograma” desenvolvido

Baseado nos teste de flotação, um fluxograma, apresentado na figura 9, de processo foi desenvolvido para produzir concentrados separados dos 4 plásticos de uma mistura sintética. Como o PPE é o mais leve e tem uma densidade significativamente diferente das dos outros 3 plásticos, seria apropriado separar este dos demais utilizando uma densidade média de separação. Primeiro, isto vai reduzir o “peso” do processo de flotação. Segundo, PVC, PC e POM podem ser separados por processo de flotação com um depressante ou uma mistura de depressantes que ajude na separação.

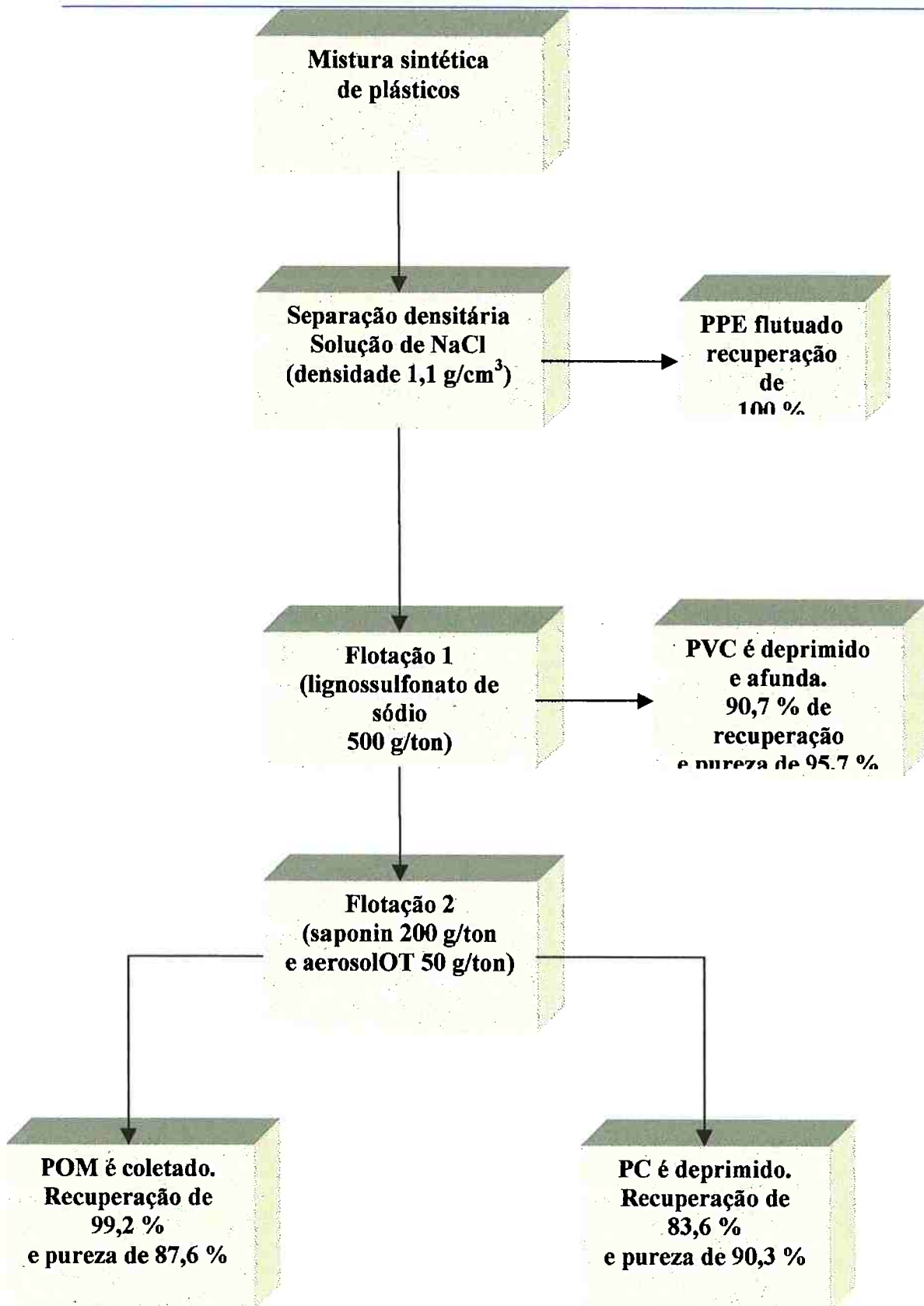


Figura9 – fluxograma desenvolvido e seguido pela experiência

5.1.4.7 – Conclusões

Os 4 plásticos utilizados neste estudo são bastante hidrofóbicos. Foi entretanto possível separa-los com a ajuda dos agentes de “molhabilidade” apropriados. Entre a grande variedade de surfactantes testados neste experimento, lignin sulfonate foi o melhor depressante para o PVC. PPE, o plástico mais flotável, também era o plástico de mais baixa densidade e pode ser separado através da utilização de um líquido de densidade média. A combinação Saponin/Aerosol OT foi a mais efetiva na depressão do PC. Notavelmente, a ordem de flotabilidade na presença de diferentes depressantes foi PPE > POM > PC > PVC, mais ou menos consistente com a ordem de seus correspondentes valores de tensões superficiais críticas.

5.2 SEPARAÇÃO POR DENSIDADE

A densidade pode ser utilizada para a identificação de plásticos, bem como para eliminar contaminantes ou como técnica de separação de resinas.

Várias soluções podem ser preparadas: para densidades abaixo de 1, utilizamos álcool etílico e água; para soluções com densidade acima de 1, utilizamos sal de cozinha (NaCl) ou Cloreto de Cálcio (CaCl_2) e água. Para o preparo das soluções, podemos consultar a tabela 16 abaixo:

Tabela 16⁹ - Densidade de soluções aquosas e álcool etílico ou cloreto de cálcio ou cloreto de sódio a 20° Celsius

Etanol (% peso)	Densidade (g/cm ³)	NaCl (% peso)	Densidade (g/cm ³)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (% peso)	Densidade (g/cm ³)
11	0.98	1	1.004	7.5	1.06
24	0.96	2	1.001	12.0	1.10
36	0.94	4	1.025	17.0	1.15
48	0.92	8	1.054	22.0	1.20
58	0.90	12	1.083	28.0	1.26
66	0.88	16	1.114	32.0	1.30
74	0.86	20	1.145	36.0	1.35
82	0.84	24	1.177	40.0	1.40
		26	1.194		

* As confirmações das densidades podem ser feitas com densímetro (para densidades acima de 1) e com alcoômetro (para densidades abaixo de 1).

5.3 SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

5.3.1 INTRODUÇÃO:

A separação eletrostática¹¹ vem sendo utilizada na indústria mineral já a algum tempo para a separação de diferentes minérios e minerais. Hoje em dia , esta tecnologia está se tornando dia após dia mais importante na indústria de reciclagem.

A separação eletrostática de partículas misturadas utilizando um mecanismo de alta voltagem é conhecido a 100 anos. O separador eletrostático mais utilizado para a separação na indústria mineral é sem dúvida o separador por tambor rotativo Corona. O princípio de carregamento triboelétrico, já conhecido pelos antigos Gregos, é utilizado no caso de separação de plásticos distintos (dois materiais não condutores diferentes). A diferença básica entre o separador Corona e o método triboelétrico consiste apenas no modo de carregamento das partículas. Diferença esta que torna possível a separação de plásticos pelo método de carregamento triboelétrico . *Neste trabalho será descrito somente o método triboelétrico, pois este trata de separação de plásticos e não de separação de condutores e não condutores para o qual o separador Corona é utilizado.*

5.3.2 CARREGAMENTO TRIBOELÉTRICO

Se dois materiais diferentes e não condutores entram em contato, elétrons são transferidos de um para o outro. Se a conexão se dá de modo muito rápido, a distribuição elétrica é "congelada". O resultado é que um se carrega positivamente e o outro se carrega negativamente. Sendo o material não condutor, esta carga permanecerá na superfície do material por algum tempo.

O mecanismo de transferência elétrica por fricção é bastante complexo. As primeiras regras para a polaridade das partículas depois de carregadas foi definida por Coehn em 1898, ou seja, a exatamente 100 anos. A partícula com maior constante dielétrica é carregada positivamente em relação a de menor constante dielétrica.

O carregamento das partículas se dá por fricção. Existem alguns modos de se fazer este carregamento, porém, o mais fácil é através de um tambor rotativo. Caso o material Ter que ser secado ou condicionado, pode-se utilizar também leito fluidizado.

A carga resultante da partícula é dado pelo produto da densidade de carga σ e a superfície A^{11} :

$$Q = \sigma \cdot A$$

A densidade relativa de carga é dada de acordo com as seguintes equações:

$$\sigma_r = \sigma / \sigma_{\max} \quad \text{com} \quad \sigma_{\max} = \epsilon_o \cdot E_D$$

A constante de campo elétrico ϵ_0 é igual a $8,85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm e a força do campo E_D depende muito dos parâmetros raio e dureza da superfície, umidade e etc. Para ar bastante seco e partículas planas, $E_D = 3 \cdot 10^6$ V/m. A densidade de carga resultante é de $2,64 \cdot 10^{-5}$ C/m². Para partículas reais, a densidade de cargas é bem mais baixa. O valor aproximado para plásticos é da ordem de $\sigma_r = 30\%$.

5.3.3 COMPORTAMENTO ELETROSTÁTICO DE ALGUNS PLÁSTICOS

O processo de separação eletrostática de plásticos tem a vantagem de que materiais que não podem ser separados por diferença de densidade como por exemplo, os pares PVC-PET, PP-PE e PS-PA, podem ser separados por separação eletrostática.

A figura 10 seguinte¹⁴ mostra as séries triboelétricas de plásticos.

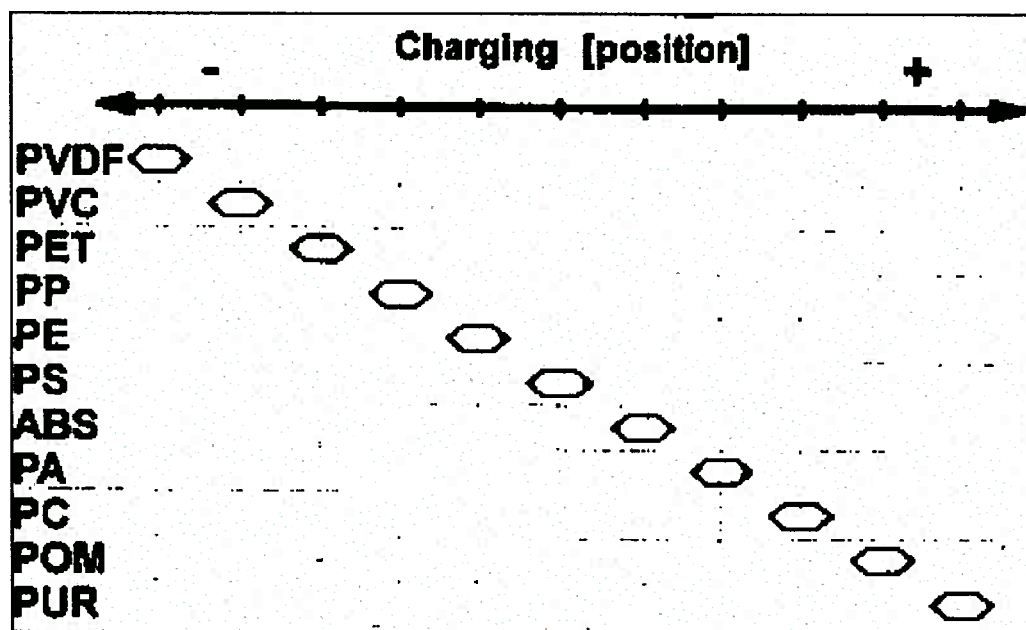


Figura10 – Série triboelétrica dos principais plásticos

Esta figura é para ser interpretada do seguinte modo:

- ❑ No caso de contato entre 2 plásticos, o que estiver a esquerda na figura se carregará negativamente e outro positivamente;
- ❑ O mais distante eles se encontrem na figura, o mais fácil se dá este carregamento seletivo;
- ❑ No caso de contato entre o PVC e PET, o PVC ficará negativo e o PET positivo.

A separação eletrostática é mais utilizada para a separação entre duas espécies de plásticos, mas pode-se separar mais de um tipo de plástico. Um exemplo disto é que o PVC se carrega negativamente em relação a quase todos os outros plásticos.

5.3.4 SEPARADOR TRIBOELÉTRICO:

Se diferentes materiais são carregados por fricção, as suas partículas podem ser separadas de acordo com a sua polaridade em um campo de alta voltagem. O modo mais simples é o separador de queda livre (free-fall separator) que consiste de dois eletrodos. A grande desvantagem deste sistema é a falta de controle da força gravitacional. Se as partículas forem muito pequenas ou a carga muito baixa, a separação entre os eletrodos tem que ser muito grande. Grande separação entre os eletrodos é resultado disto.

Para evitar este problema¹⁵ hamos GmbH desenvolveu um tambor equipado com separador eletrostático como mostra a figura 11 abaixo.

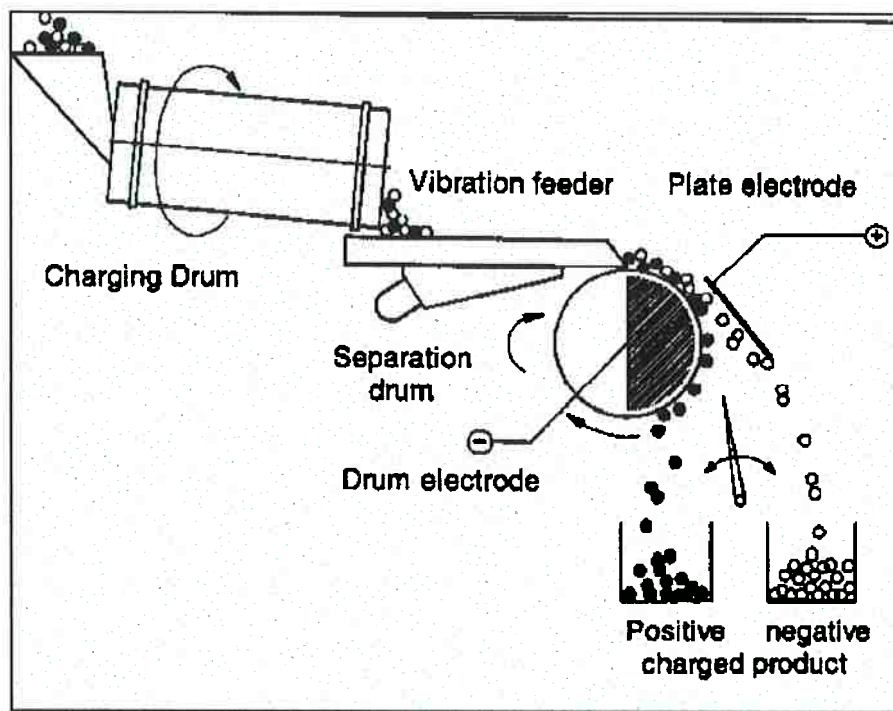


Figura11 _ *Princípio de um separador eletrostático¹⁵

A figura 12 a seguir ilustra um típico separador eletrostático (Corona) por tambor rotativo

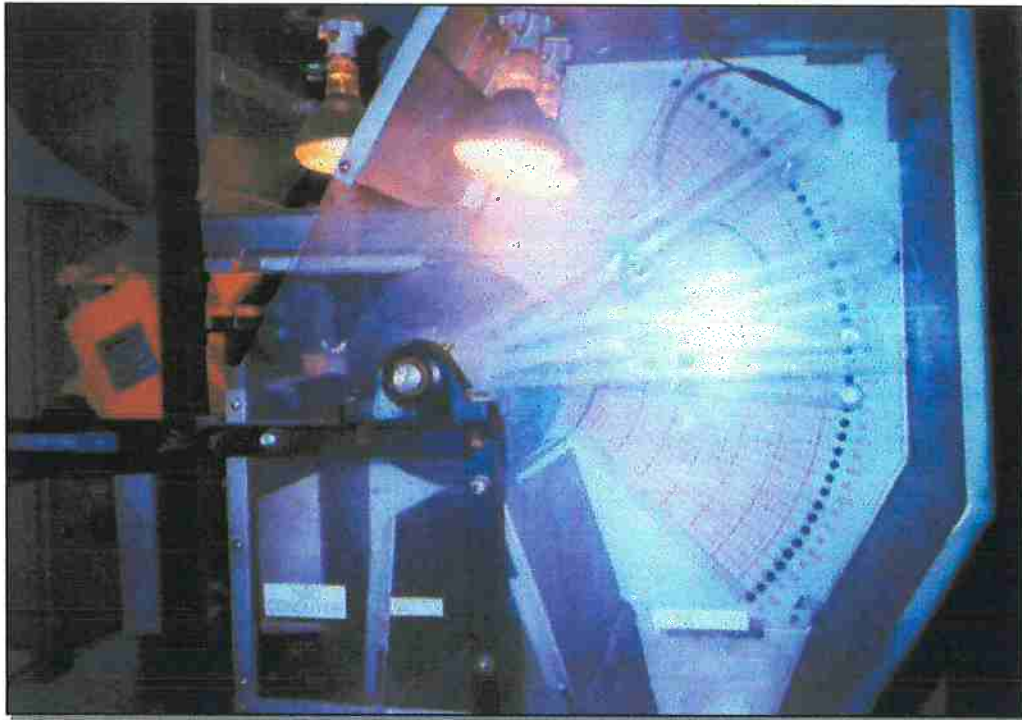


Figura 12 - Separador eletrostático Corona do laboratório de Tratamento de Minérios e Efluentes Industriais da Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP

O separador eletrostático de tambor pode separar muitos materiais diferentes, se um carregamento triboelétrico seletivo for possível. Especialmente para misturas de dois tipos de plásticos diferentes, este processo é bastante eficiente. Normalmente somente misturas de dois plásticos podem ser separadas com bom resultados.

6 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa é alcançar a melhor separação possível dos seguintes plásticos: Policarbonato (PC), Policloreto de Vinila (PVC), Polietileno de alta densidade (PEAD) e Poli Tereftalato de etileno (PET), partindo de misturas iguais de cada. Foram utilizados somente métodos físicos de separação (densidade, eletrostático e flotação), visando com isso um menor custo. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP.

Para alcançar os objetivos propostos foram testadas as seguintes técnicas:

- Separação por densidade
- Separação eletrostática
- Separação por flotação

6.2 – MATERIAIS

As amostras dos 4 plásticos foram obtidas do seguinte modo:

PC	Garrações de água para uso geral
PVC	Tubos de conexão
PEAD	Galões de combustível
PET	Garrafas de refrigerantes

Estes plásticos foram moídos em um moinho de facas (figura 13) e classificados em um classificador de peneiras em uma granulometria determinada. A tabela 17 ilustra as propriedades das amostras e a granulometria empregada:

Tabela17 – Propriedades dos plásticos utilizados em todos os experimentos

Propriedade	PC	PVC	PEAD	PET
Densidade (g/cm ³)	1,20	1,30	0,95	1,30
Cor	Azul	Preto	branco	transparente
Granulometria (mm)	3,0-3,6	3,0-3,6	3,0-3,6	3,0-3,6

Esta faixa de granulometria foi escolhida devido, entre outras coisas, a facilidade de manuseio, pois a eficiência da separação foi calculada manualmente através da contagem amostral das partículas. Isto foi possível, também devido a diferença de cor de cada plástico. As figuras 14, 15, 16 e 17 mostram os plásticos utilizados. A cor da legenda é a cor característica de cada plástico.

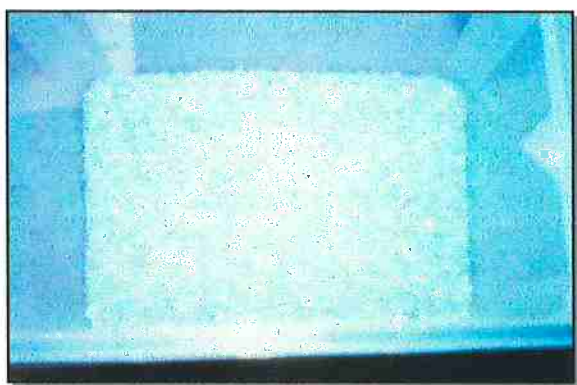


Figura14 - PC



Figura13 – Moinho de facas utilizado para moer os plásticos



Figura15 – Aspecto do tubo de PVC preto após a moagem



Figura16 –Aspecto do PEAD proveniente de galões brancos de combustível após a moagem

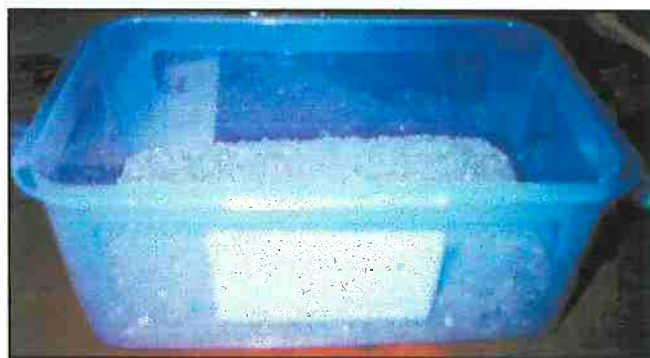


Figura17 –Aspecto da PET de garrafas de refrigerante após moagem

É importante ressaltar que o plástico é difícil de ser moído em granulometrias na faixa de 1 mm por se tratar de um material bastante dúctil e pouco quebradiço. No caso desta pesquisa, o moinho de facas utilizado não permitia a obtenção de amostras 100% puras de cada plástico moído, pois quando um plástico era moído, as facas deste moinho ficavam contaminadas com este tipo de plástico e isto afetava a pureza da amostra seguinte a ser moída. As amostras utilizadas apresentaram, de acordo com a tabela 18 o seguinte grau de pureza:

Tabela 18 – Pureza das amostras utilizadas nos experimentos

Amostras	% PET	% PVC	% PEAD	% PC
PET	95,24	---	4,76	---
PVC	---	100	---	---
PEAD	1,32	6,58	92,11	---
PC	---	---	---	100

* Esta pureza foi calculada manualmente através de contagem amostral. Coletava-se 100 partículas de cada material verificava-se o número de partículas contaminantes. Este resultado representa a média de 3 medidas. O PC foi obtido já moído e o PVC foi o primeiro a ser moído no moinho, por isso não apresentavam contaminação.

6.3 –SEPARAÇÃO DENSITÁRIA

Na separação densitária procurou-se separar totalmente o PEAD e o PC de uma amostra contendo uma mistura dos 4 plásticos. O PET e o PVC não podem ser separados por este método devido as suas densidades serem próximas.

Nesta etapa, o mais importante é a preparação de uma solução de densidade intermediária entre os plásticos que se deseja separar. Para isto, tomou-se como base a tabela 19:

Tabela19 – Densidade das misturas de água e diferentes adições⁹

Etanol (% peso)	Densidade (g/cm³)	NaCl (%peso)	Densidade (g/cm³)	CaCl₂.2H₂O (%peso)	Densidade (g/cm³)
11	0.98	1	1.004	7.5	1.06
24	0.96	2	1.001	12.0	1.10
36	0.94	4	1.025	17.0	1.15
48	0.92	8	1.054	22.0	1.20
58	0.90	12	1.083	28.0	1.26
66	0.88	16	1.114	32.0	1.30
74	0.86	20	1.145	36.0	1.35
82	0.84	24	1.177	40.0	1.40
		26	1.194		

Uma amostra contendo massas iguais de cada um dos 4 plásticos foi preparada e misturada para a utilização deste método.

A sequência utilizada obedece ao fluxograma da figura 17 na página seguinte:

Para o experimento ilustrado de separação densitária, utilizou-se os plásticos conforme as tabelas 17 e 18. Pesou-se 10g de cada plástico conforme as figuras 19 e 21, estes foram misturados em um mesmo recipiente e seguido os procedimentos do fluxograma.

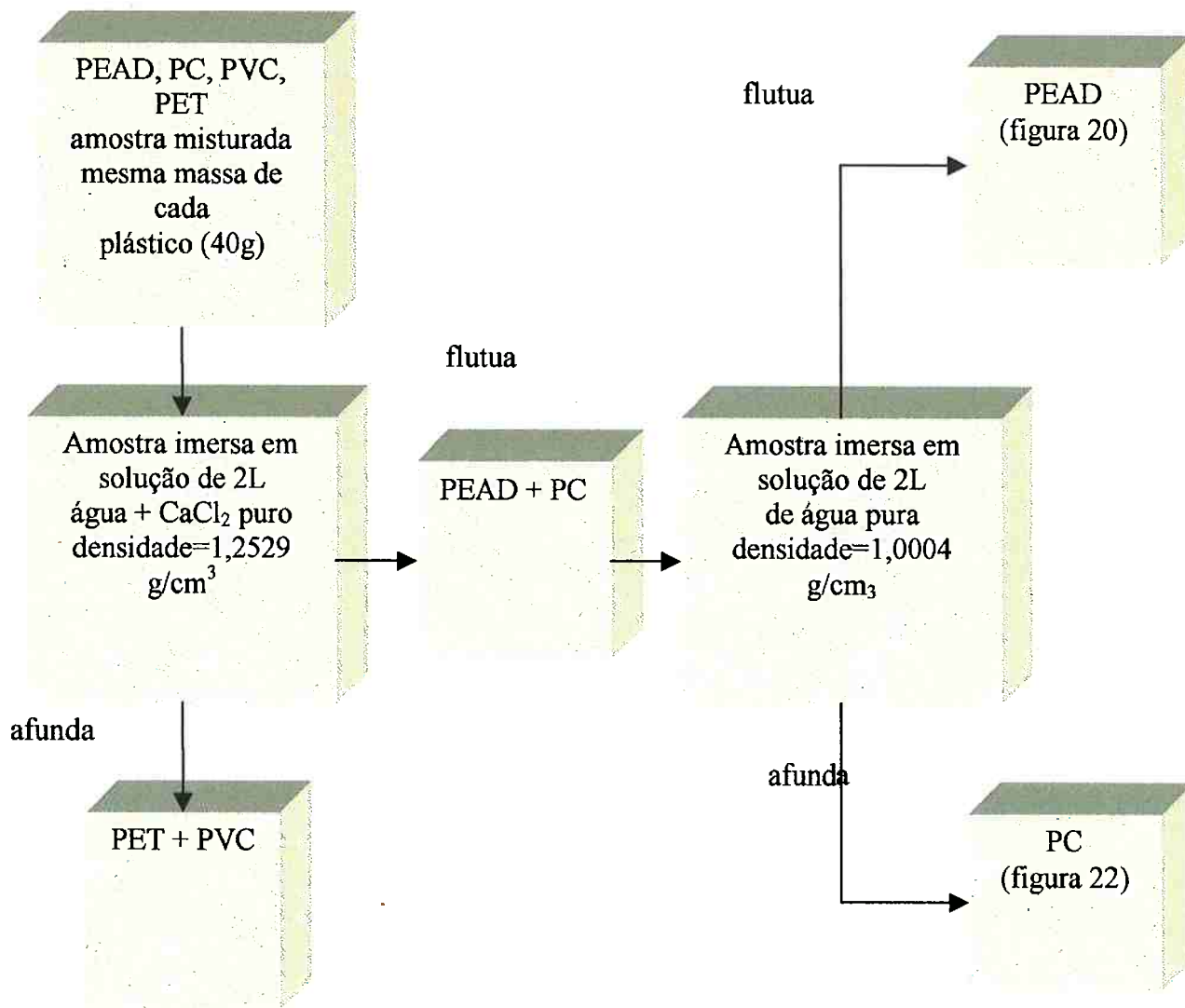


Figura18 – Fluxograma experimental utilizada na separação densitária no laboratório de Tratamento de Minérios e resíduos Industriais da Escola de Engenharia de Minas (LTM).



Figura19 - Amostras de massa iguais antes de serem misturadas e béquer contendo CaCl_2 (puro)

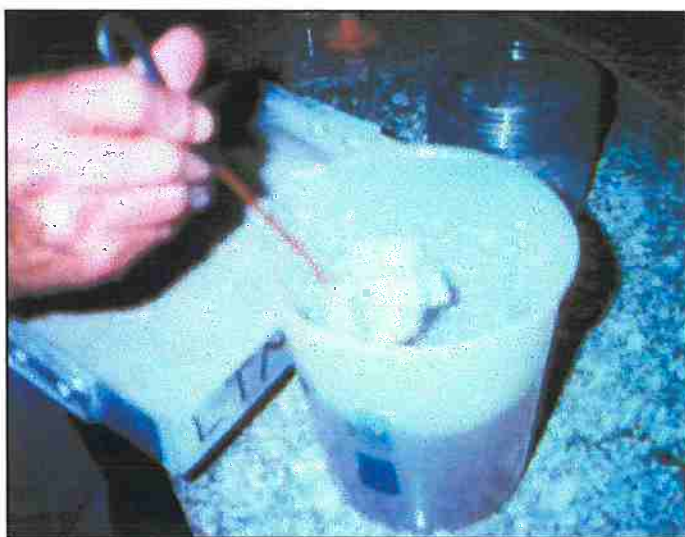


Figura20 -Coleta do flutuado (PEAD)



Figura21 – Utensílios, amostras, Béquer c/ água e recipiente de CaCl_2 puro.

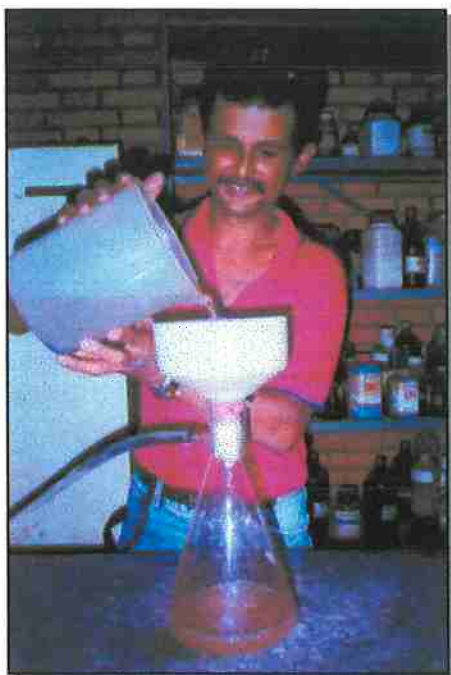


Figura22 - Coleta do afundado (PC)

Na preparação da solução de água + CaCl_2 (puro) a dificuldade estava no acerto da densidade. O acerto foi alcançado através de sucessivas pesagens do béquer para o cálculo da densidade e adições de CaCl_2 (puro).

Não é possível a utilização de Cloreto de sódio (NaCl) como substância para este aumento de densidade de solução, pois antes de atingir $1,2 \text{ g/cm}^3$, a solução de água + NaCl fica saturada (na temperatura de 25°C).

A reação do CaCl_2 (puro) com a água é bastante exotérmica, podendo a solução atingir temperaturas maiores que 60°C .

A recuperação do PC e do PEAD foi máxima, 100%. Este método mostrou ser o mais eficiente, rápido e fácil para a separação deste dois plásticos. Recuperou-se o PEAD que estava como contaminante do PET.

A solução preparada, após a filtragem do afundado(PET e PVC), pode ser reutilizada para uma nova separação.

A separação por densidade do PET e PVC não é possível devido a estreitíssima diferença de densidade destes dois plásticos.

6.4 –SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

A separação eletrostática desta pesquisa foi baseada no carregamento triboelétrico e na regra de Coehn¹¹ que diz que em um carregamento elétrico por fricção, ou seja, atrito entre as partículas não condutoras, a partícula de maior constante dielétrica será carregada positivamente em relação a de menor constante dielétrica.

A separação eletrostática é uma proposta interessante quando se trata principalmente de plástico de densidades próximas, como no caso do PVC e do PET que não podem ser separados pelo método densitário. De acordo com a série triboelétrica mostrada no item 5.3 deste trabalho, num eventual carregamento triboelétrico entre o PVC e o PET, O PVC ficará com uma carga negativa em relação ao PET.

O maior interesse deste trabalho era evidenciar uma possível separação eletrostática entre o PVC e o PET.

O separador base utilizado para os testes de separação foi um separador eletrostático de tambor rotativo Corona. Ligado a este separador estava uma fonte de alta tensão de corrente contínua, ilustrada na figura 23 que pode aplicar um potencial entre 0 e 45 KV.



Figura23 - Fonte de alta tensão e controles de alimentação, rotação do tambor e potencial

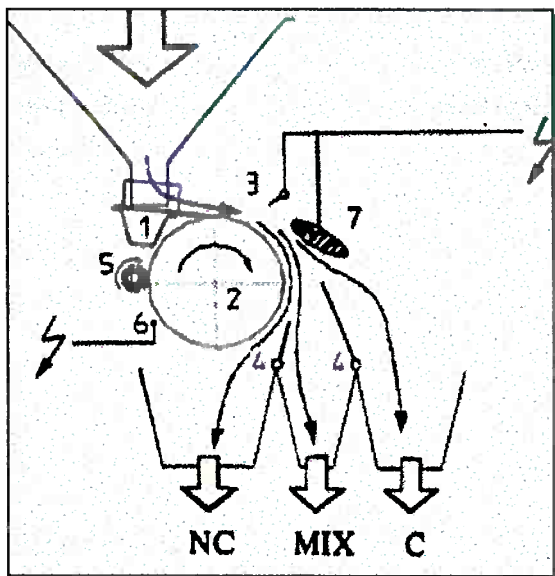


Figura24 - Esquema de um separador Corona. Pode-se ver o tambor rotativo, eletrodo Corona(3), eletrodo estático(7) e carregamento (1).

Este equipamento é utilizado para a separação de materiais não condutores de materiais condutores. O eletrodo Corona (bombardeamento iônico devido a aplicação de alta tensão em um eletrodo de pequenas dimensões) carrega todas

as partículas negativamente durante o carregamento. As partículas condutoras ao colidirem com o tambor rotativo, que é de metal e está aterrado, perdem a carga e praticamente não sofrem influência do eletrodo estático e seguem a sua trajetória normal. Já as partículas condutoras não se descarregam ao tocar no tambor e portanto sofrem influência do eletrodo estático e permanecem grudadas no tambor rotativo.

Para a separação seletiva de dois plásticos, esta configuração não se mostrou eficiente. Vários testes foram realizados a fim de tornar este separador apto para uma separação de não condutores.

O carregamento triboelétrico foi realizado em um vibrador de peneiras. Sempre se utilizou somente duas espécies de plástico e um tempo de vibração da ordem de 15 minutos. Foi utilizado dois tipos de recipientes para este carregamento notando-se os seguintes acontecimentos:

- **Recipiente de plástico (figura 25)**- após o tempo de fricção notava-se que o material particulado que estava dentro do recipiente, ou seja, as duas espécies de plástico haviam se carregado com mesma carga e o recipiente com uma carga contrária.
- **Recipiente de cobre (figura 26)**-Após o tempo de fricção notava-se um carregamento diferenciado entre as duas espécies de plástico. Não havia carga no recipiente.

É importante ressaltar que ambos os recipiente estavam isolados da máquina por hastes não condutoras de madeira.



Figura25 – Mistura de PVC e PEAD sendo carregadas triboeletricamente em um recipiente de plástico.



Figura26 – Mistura de PVC e PEAD sendo carregadas triboeletricamente em um recipiente de cobre.

O vibrador de peneiras como visto nas figuras 25 e 26 acima não ficava acoplado ao equipamento de separação eletrostática. Logo era necessário após o carregamento levar o recipiente até o separador eletrostático e despejar o material particulado no sistema de alimentação do equipamento.

Os plásticos utilizados para estes testes seguem as especificações da tabela 17. Por motivo de melhores propriedades de separação, os testes foram realizados com misturas de PVC e PEAD, pois estes se encontram mais distanciados que o PET e o PVC na série triboelétrica dos plásticos, conforme a

figura 10. É lógico que estes testes visavam uma posterior separação de PVC e PET uma vez que o PEAD e o PVC podem ser perfeitamente separados por densidade. Em todos os testes utilizou-se misturas iguais de PVC e PEAD, 20g de cada

O primeiro teste foi realizado no separador eletrostático da figura 12 com os plásticos provenientes do carregamento por fricção no recipiente de cobre, conforme figura 26 e percebeu-se que todo material particulado (PVC e PEAD) ficava preso ao tambor rotativo e portanto, não houve nenhuma seletividade na separação. Durante a separação variou-se a tensão entre 2KV e 45KV a fim de se visualizar alguma separação, entretanto o aumento da tensão somente servia para aumentar o efeito de colagem de todas as partículas no tambor rotativo. Esta variação era possível pois podia-se controlar a vazão de material na alimentação por um sistema de prato vibratório. O tempo de separação era de 5 minutos e portanto a vazão de material era de aproximadamente 8g por minuto. Conclui-se então que o carregamento triboelétrico é sutil e o bombardeamento iônico por efeito corona forte o suficiente para que a carga adquirida por efeito triboelétrico seja totalmente desfeita quando o material particulado entra no campo de ação do bombardeamento iônico. Logo este separador, quando o eletrodo que causa o efeito corona estava ligado, não distingue materiais não condutores. Todos ficam carregados igualmente.

O segundo teste foi feito neste mesmo equipamento. Utilizou-se a mesma mistura, a mesma granulometria conforme tabela 17, mesma vazão e mesma variação de tensão ao longo do teste. A fim de se chegar o mais próximo possível de um separador eletrostático por efeito triboelétrico que está ilustrado na figura

11 do item 5.3.4, desligou-se o eletrodo responsável pelo bombardeamento iônico e trabalhou-se somente com o eletrodo eletrostático situado logo abaixo deste a fim de evitar a anulação da carga adquirida no vibrador de peneiras e o carregamento não seletivo por parte do eletrodo corona. Durante o teste visualizou-se justamente o contrário do teste anterior, a grande maioria das partículas estavam sendo arremessadas e pareciam ignorar a existência de um campo eletrostático (que durante o experimento era variado de 2 KV até 45 KV). Percebeu-se entretanto que algumas partículas de granulometria bem menor da utilizada estavam sofrendo alguma ação seletiva (teste realizados com PEAD e PVC pelo motivo de serem distantes na série triboelétrica) nesta separação. Esta pequena ação seletiva não chegou a representar uma seletividade no resultado do segundo teste e a separação continuou não sendo visualizada.

Estes dois testes realizados foram repetidos segundo os mesmos parâmetros só que os plásticos utilizados foram lavados por 10 minutos em uma célula de flotação dotada de rotor com água e detergente e depois foram secados em uma estufa a 80° C. Nenhuma diferença com os resultados obtidos anteriormente foram observadas.

Não conseguiu-se evidenciar uma separação seletiva de plásticos com o tipo de equipamento utilizado e nem com algumas variações de suas configurações. Porém vários fatores, descritos a seguir, foram levantados como sendo necessários para que esta separação possa ocorrer.

A granulometria que estava sendo utilizada era inadequada para tal tipo de separação, pois quanto maior a partícula, maior o efeito da força gravitacional e centrífuga e portanto menor o efeito da força elétrica.

Não se conseguiu medir o quanto que o fato de o sistema de vibração de partículas não acoplado ao separador eletrostático influenciava no processo, pois acredita-se que a carga das partículas se perdia em parte devido ao atraso do carregamento no separador e ao manuseio (utilizou-se luvas de borracha para minimizar o descarregamento durante o transporte das partículas).

O carregamento triboelétrico é sutil e é devido a isto que se utiliza campos eletrostáticos de elevado potencial (entre 2KV e 45 KV) para que se possa atrair as partículas. O eletrodo utilizado possuía uma pequena superfície e portanto as partículas sofriam ação deste campo somente em uma faixa estreita. Deve-se portanto utilizar eletrodos de grande superfície a fim de aumentar a exposição das partículas no campo e promover uma maior diferença de trajetória, possibilitando a separação.

6.5 – SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO

A etapa de flotação desta pesquisa tem como um dos objetivos principais a separação seletiva do PVC e do PET através da ação de surfactantes que neste caso foram dois: o lignossulfonato de sódio e lignossulfonato de cálcio. Estes dois surfactantes foram obtidos da Clariant em São Paulo e foram utilizados devido a citação destes como depressores do PVC e do PET respectivamente^{4,13}

A literatura¹³ indica que este tipo de flotação deve ser realizado em uma coluna, ou seja, se trata se uma flotação por coluna. Porém, Os primeiros experimentos foram realizados em células de flotação dotadas de um rotor para uma centrifugação e de um sistema de aeração vinculado ao rotor (Figura 27).



Figura27 – Primeira célula de flotação utilizada

Os surfactantes (figura 28) foram utilizados sempre na concentração de 500 g/ton e utilizava-se óleo de pinho como espumante (figura 29).

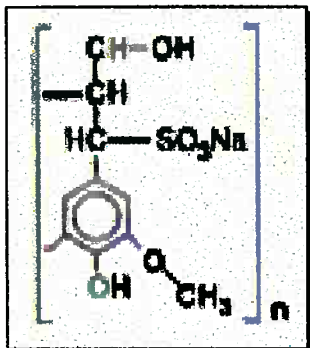


Figura28 - Lignossulfato de sódio

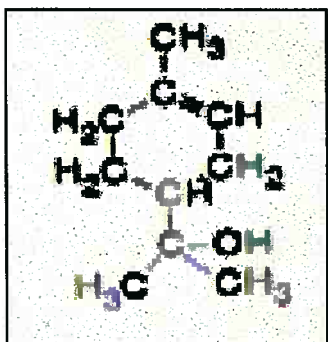


Figura29 - Óleo de pinho

O óleo de pinho tem um forte caráter hidrofóbico, portanto ele somente ajuda a retirar as substância hidrofóbicas da solução. Este espumante é ionizável em solução.

A célula utilizada neste primeiro teste apresentava o inconveniente de não ser possível uma diminuição abaixo de 700 rpm na agitação da solução (figura 30), pois tratando-se de materiais leves e de uma célula de pouca altura, todas as



Figura30 - Célula de flotação em atividade. Note a pequena altura possível do recipiente e a espuma devido ao óleo de pinho. O lignossulfato de sódio está sendo utilizado como depressor do PVC

partículas entrariam em suspensão dificultando a seletividade.

Neste primeiro teste tentou-se separar PVC e PET. O material utilizado segue as propriedades da tabela 17. As misturas utilizadas pesavam 20 gramas, sendo 10 gramas de PVC e 10 gramas de PET. Este material, após misturado, era colocado em um Béquer com capacidade para 2 litros de solução, como o da figura 30 da página anterior, e adicionava-se 2 litros de solução de água + lignossulfonato de cálcio 500g/ton. Três gotas do espumante óleo de pinho eram utilizadas para facilitar a coleta.

O lignossulfato de sódio é um conhecido depressor do PVC¹². E no caso de uma flotação de uma mistura PVC e PC, este surfactante age seletivamente no PVC e o PC flutua⁸. Entretanto, no primeiro teste não foi observado uma eficiente flotação quando utilizado PVC e PET e este mesmo surfactante. A figura 31 mostra o resultado deste teste; a esquerda está o PVC (preto) que foi deprimido pelo surfactante, e a direita está o PET (tendência transparente) que foi coletado na espuma. Nota-se nesta figura uma contaminação tanto de um lado como de outro e o rendimento deste primeiro teste não superou 70%. O motivo desta não eficiência pode ser devido a suspensão de partículas de PET na solução já que estas são planas e possuem maior superfície de contato com o banho e também devido a uma possível depressão do PET por parte deste surfactante, ou seja, ele deprimiria os dois plásticos simultaneamente.

É importante salientar que tanto o PET quanto o PVC não podem possuir contaminações em sua aplicações. O material reciclado para ter algum valor a deve apresentar uma pureza acima de 99%.

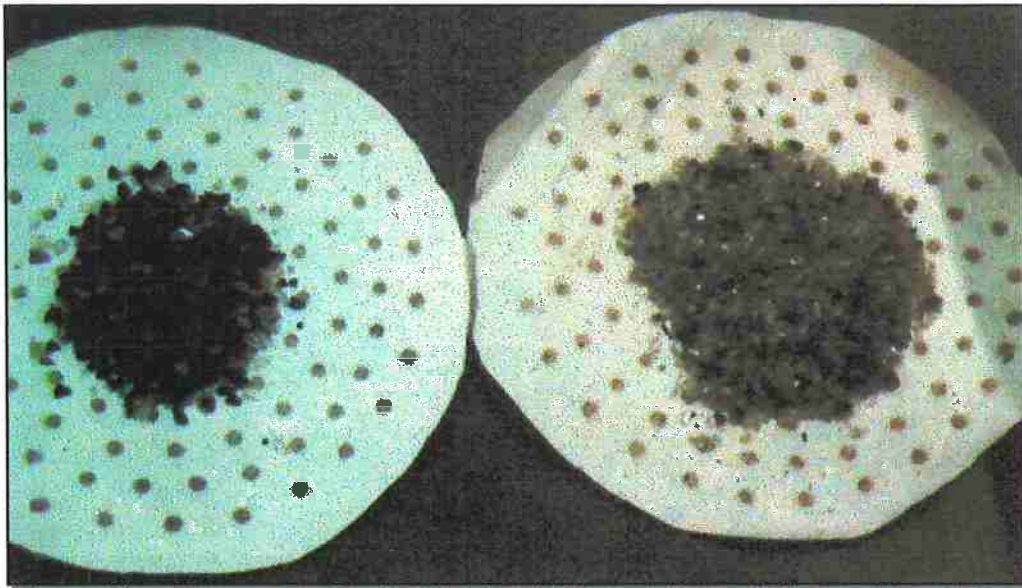


Figura31 – Recuperação de PET e PVC na célula da figura 29

Para melhorar os resultados obtidos até o momento foi necessário as seguintes melhorias nos experimentos:

- Diminuir a agitação da solução dificultando a suspensão de partículas hidrofílicas;
- Aumentar a altura do recipiente de forma a dificultar a presença do plástico hidrofilizado no flotado, aumentando assim a seletividade;
- Determinar um tamanho de partícula tal que as bolhas tenham capacidade de arrastar as partículas hidrofóbicas até a superfície e mante-las por lá;

- Estruturar um sistema de injeção de ar capaz de emitir bolhas por igual na solução e que estas tenham um tamanho reduzido, de acordo com as partículas para que a adesão destas seja maximizada.
- Utilizar um surfactante eficiente para o caso de separação seletiva de PET e PVC.

Existem surfactantes que são aplicados ao caso de separação de PVC e PET na literatura¹³. O lignossulfonato de Cálcio (bivalente) é um eficiente surfactante para este caso¹³, pois deprime o PET e flota o PVC. Este surfactante também foi obtido junto a empresa Clariant em São Paulo.

Construi-se assim um primeiro tubo para um segundo teste, de acordo com a figura 33, dotado de 40 cm de altura com um sistema de injeção de ar na base (figura 32). O fundo do tubo é um filtro poroso que foi colado a base do tubo e é capaz de distribuir por igual na secção transversal do tubo um volume de bolhas de ar de diâmetro da ordem de 1 mm. O controle do fluxo de ar, através de uma válvula, permite controlar a formação de espumas (figura 34) e acompanhar a sistema de adesão de bolhas na superfície do plástico hidrofóbico, que no caso é o PVC (figura 35). A coleta do material flotado é feita por transbordamento da espuma. Óleo de pinho pode ser utilizado como agente espumante. É interessante ressaltar que este surfactante já produz bastante espuma quando comparado com o lignossulfato de sódio. As partículas utilizadas seguem as propriedades da tabela 17 e o ensaio foi feito de modo similar ao primeiro teste sendo que neste tubo a própria injeção de ar já servia como agitação da solução.



Figura32 – Placa porosa colada ao tubo e bolhas sendo formadas pelo sistema de injeção de ar



Figura33 – Primeiro tubo construído. Corpo de garrafa de PET e placa porosa na base



Figura34 – Partículas capturadas pela espuma. 3 gotas de óleo de pinho foram utilizadas neste 2º teste.



Figura35 – Partículas de PVC capturadas pelas bolhas de ar. No segundo teste também foram utilizadas partículas de 3 mm.

Os resultados deste 2º teste estão mostradas na tabela 20 abaixo:

Tabela20 – Resultados do segundo teste utilizando o primeiro tubo construído.

Amostras	Peso	Peso do material recuperado	Pureza do material recuperado
PVC	10 gramas	5,7 gramas	85 %
PET	10 gramas	14,3 gramas	60 %

Após os testes no primeiro tubo e a comprovação da possibilidade de flotação neste caso, construi-se um segundo tubo de vidro com base no primeiro. Este tubo possui algumas diferenças em relação ao anterior:

- Maior comprimento de tubo e menor diâmetro (100 mm). Possibilidade de se atingir 1 metro de solução. O maior comprimento visa justamente uma maior seletividade na flotação uma vez que, o plástico deprimido terá uma maior distância da superfície.
- Melhor sistema de captação de espuma. Uma calha transporta a espuma coletada no transbordamento para um recipiente ao lado de modo que o material flotado é coletado por uma peneira e a solução é recuperada. Ver figura 35.
- Este tubo é composto de 2 partes: sistema de injeção de ar/ placa porosa (figura 37) e o tubo propriamente dito dotado de três saídas para espuma (figura 36). Uma a 40 cm do fundo da solução com 2 cm de diâmetro, outra a 60 cm com 2 cm de diâmetro e a última a 80 cm com 5 cm de diâmetro. Estas saídas foram feitas para possibilitar uma maior

liberdade no conduzir das experiências, possibilitando operar com diferentes níveis de solução. Quando utilizado um nível mais alto de solução, tampava-se as saídas a baixo com uma rolha de borracha.

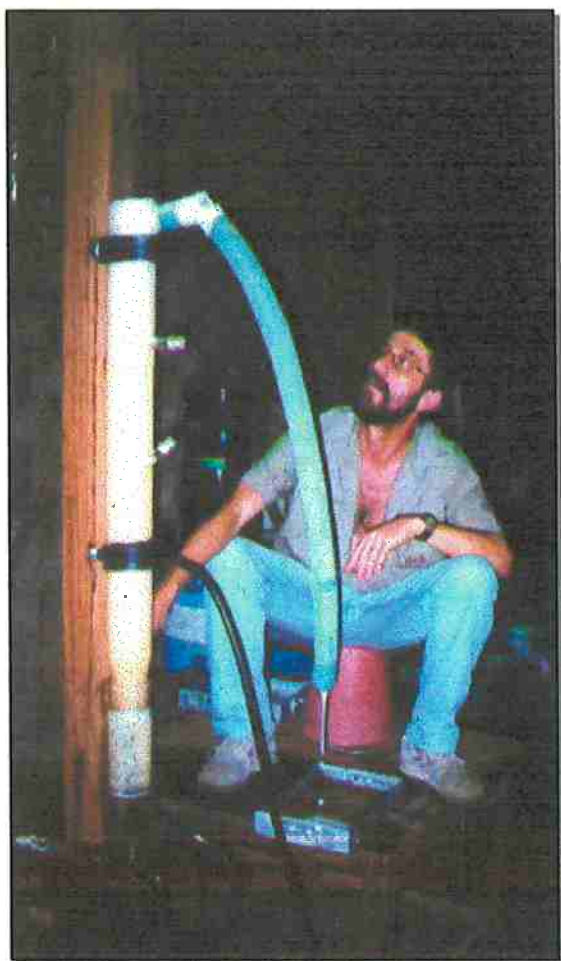


Figura36 – Segundo tubo construído. Diâmetro de 100 mm e altura de 1 metro a partir da placa porosa.



Figura37 – Parte de cima do segundo tubo construído. Notar os três furos e o local para o encaixe da parte de baixo que contém a placa porosa e o sistema de injeção de ar.

- Este tubo é composto de 2 partes: sistema de injeção de ar/ placa porosa (figura 38) e o tubo propriamente dito dotado de três saídas para espuma (figura 37). Uma a 40 cm do fundo da solução, outra a 60 cm e a última a 80 cm. Estas saídas foram feitas para possibilitar uma maior liberdade no conduzir das experiências, possibilitando operar com diferentes níveis de solução. Quando utilizado um nível mais alto de solução, tampava-se as saídas a baixo com uma rolha de borracha (figura 39).



Figura38 – Parte de baixo do tubo. Esta parte se encaixa no tubo da figura 36. Notar placa porosa e bocal para a injeção de ar.

- A placa porosa era mais fina que a do tubo piloto, que era a base de sílica, enquanto que esta era de pó de vidro (pó de vidro permite a obtenção de uma malha mais fina). Com isso obteve-se bolhas de menores dimensões (da ordem 0,3 mm possibilitando uma maior interação com as partículas de plástico.
- Melhor manuseio do experimento. A válvula de entrada de ar está integrada ao sistema do tubo e mesa, como mostra a figura e 40.



Figura39 – Bancada preparada com suportes presos a mesa e com outro suporte de segurança dotado de um trilho para a parte de baixo do tubo

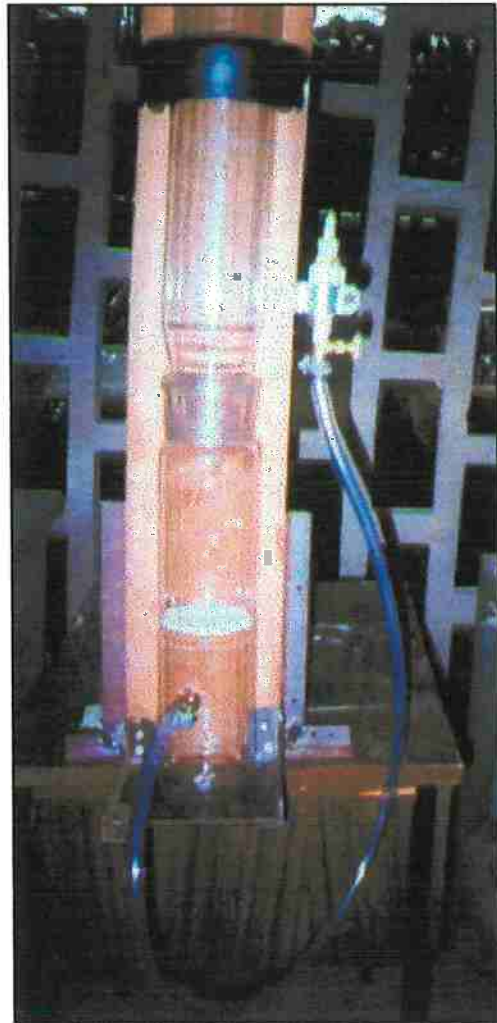


Figura40 – Sistema de injeção de ar e válvula de controle de vazão acoplada ao tubo

Dois teste foram realizados com este segundo tubo. Os resultados estão mostrados na tabela 21:

Tabela21 – Resultado dos testes realizados no segundo tubo construído

Amostras	Peso inicial	Granulometria	Peso do material recuperado	Pureza do material recuperado
PVC	10 gramas	Tabela 17	4 gramas	90 %
PET	10 gramas	Tabela17	16 gramas	60%
PVC	10 gramas	1 mm	11 gramas	62 %
PET	10 gramas	1 mm	9 gramas	61 %

* Primeira experiência com o material de acordo com a tabela 17

* Segunda experiência com um material mais particulado

* Solução 500g/ton de lignossulfato de cálcio, sendo 4,5 o pH utilizado¹³

A separação seletiva de PVC e PET após a construção do tubo e da utilização de lignossulfato de cálcio se mostrou bastante satisfatória e com grandes possibilidades de melhorias. Vê-se claramente a adesão de bolhas as partículas de PVC e a depressão de partículas de PET. Nota-se também a formação de algumas micelas de PVC e PET que pode ser explicada por uma possível “ponte” formada pelos íons positivos bivalentes de Cálcio na solução, uma vez que o PET e o PVC se carregam negativamente devido ao seu caráter negativo de acordo com série elétrica dos plásticos.

A formação de cargas na solução devia ser minimizada as dos plásticos e as do depressor, (lignossulfato de cálcio) para que não houvesse problemas na reação. A utilização de óleo de pinho como espumante induz carga na solução e portanto pode prejudicar uma busca de melhores resultados. O espumante MIBC

("Metil Isobutil carbinol") não é ionizável e portanto não insere cargas na solução e além disso produz uma espuma mais fina e prolongada.

Percebeu-se que na granulometria que estava sendo utilizada (por volta de 3mm), partículas maiores apresentavam claramente bolhas aderidas em sua superfície, porém estas não conseguiam levar todas estas até a superfície devido ao peso da partícula. Logo, o coletado representava uma porção na faixa de 20% do peso de PVC da mistura carregada no tubo. No coletado, notava-se a seletividade do processo e, obtinha-se PVC com contaminação entre 10 % e 15 % de PET. Aumentado-se a vazão de ar na base do tubo, havia uma maior turbulência no sistema e uma maior captura de partículas pela espuma, entretanto a contaminação com PET aumentava. Quando se utilizava partículas menores que 1 mm, a aeração era melhor e não se observava partículas retidas no fundo do tubo, porém a seletividade da flotação era extremamente prejudicada, não se notando nenhuma ação seletiva nas partículas coletadas.

Os pontos chave para uma maior eficiência da flotação são com certeza reagentes e granulometria, e ainda há uma busca por reagentes mais eficientes neste tipo de separação. Todo o estudo se baseia em fenômenos de superfície, principalmente o de adsorção, pois é a adsorção diferenciada de uma espécie na superfície de um plástico que pode promover maior molhabilidade. No caso do lignossulfato de Cálcio, acredita-se¹² que o cálcio forma uma espécie de ponte para que o enxofre presente na solução seja adsorvido seletivamente na superfície do PET. Ou seja, a flotação se dá devido a fenômenos elétricos presentes na solução. A diferença entre os possíveis reagentes se dá também no que se refere a tempo de reação.

7 – CONCLUSÃO

Os resultados atingidos por este trabalho mostram que este campo de separação de materiais poliméricos ainda está em desenvolvimento e conta atualmente com várias frentes de pesquisa nas universidades brasileiras e estrangeiras.

Para os materiais estudados e os materiais plásticos em geral, vê-se claramente que quando lidamos com diferenças de densidade maiores que $0,2 \text{ g/cm}^3$, a separação densitária é sem dúvida a mais rápida, barata e eficiente pois, a solução preparada para a separação pode ser reaproveitada em outra.

Para plásticos com densidade próximas, como no caso do PVC e do PET, a separação densitária é difícil de ser efetuada, e torna-se necessário recorrer a outros processos de separação, como a separação por flotação e separação eletrostática.

De acordo com a série triboelétrica dos plásticos é possível, por friccionamento, carregar dois plásticos ficando um com carga oposta ao outro. Entretanto a sutileza deste carregamento torna necessário o uso de um equipamento de separação adequado para esta natureza de separação já que a maioria dos separadores eletrostáticos visa a separação de um material não condutor de um material condutor, como no caso do separador eletrostático por efeito Corona. É necessário fazer um sistema integrado de vibração das partículas para o carregamento triboelétrico e alimentação no separador. O eletrodo gerador do campo elétrico deve ter uma superfície grande o suficiente para que as partículas tenham o máximo contato com o campo ao longo de suas trajetórias. A granulometria das partículas deve ser menor que a granulometria utilizada (3 mm)

para que a força elétrica gerada pelo campo nas partículas vença com facilidade a força gravitacional.

A separação eletrostática de materiais não condutores como os plásticos possui sem dúvida uma boa perspectiva de aplicação neste tipo de mercado, uma vez que ela é mais rápida, barata e simples que a flotação.

A separação por flotação de materiais poliméricos vem sendo tema de diversos trabalhos publicados no exterior atualmente. Este tipo de separação está ainda bastante baseado na flotação de minérios. O estudo de melhores reagentes para esta aplicação se faz necessário.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que plásticos de granulometrias menores que 3 mm apresentam um maior arraste pelas bolhas de ar injetadas na base do tubo, entretanto a contaminação do material coletado com o material deprimido aumenta. Aumentando-se o tamanho das partículas, melhora-se a seletividade do coletado, mas a recuperação pode ser bastante baixa, como ao redor dos 20% encontrado neste trabalho. De acordo com a literatura¹³ os resultados obtidos neste tipo de separação mostraram-se similares quanto a pureza do coletado apesar das diferenças nas aparelhagens de flotação. O maior comprimento do tubo aumenta a seletividade da separação, mas diminui a recuperação. O mecanismo de flotação de plásticos se baseia em fenômenos de superfície, principalmente o de adsorção, pois é a adsorção diferenciada de uma espécie na superfície de um plástico que pode promover maior molhabilidade. No caso do lignossulfato de Cálcio, acredita-se¹² que o cálcio forma uma espécie de ponte para que o enxofre presente na solução seja adsorvido seletivamente na

superfície do PET. Ou seja, a flotação se dá devido a fenômenos elétricos presentes na solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1-Apostila: "Fabricação de embalagem de plástico"

Prof. Dr Hélio Wiebeck – Depto de Eng^a Química – POLI – USP

2-Apostila:"Tecnologia do processo de injeção do Plástico (avançado)"

Prof. Dr Hélio Wiebeck – Depto de Eng^a Química – POLI – USP

3-Apostila:"Tecnologia do processo de injeção do Plástico(básico)"

Prof. Dr Hélio Wiebeck – Depto de Eng^a Química – POLI – USP

4- "An Introduction to Plastics" – Hans-George Elias – Ed. VCH

5- " Symposium Emerging Technologies in Plastics Recycling" – June 3–5,1991

(pagina 1-15)

6-Apostila de PMI-722 – Concentração por Flotação

Convênio CVRD/EPUSP – São Paulo, dezembro de 1995

Prof. Laurindo de Salles Leal Filho

(Capítulo 1, página 1-17)

7-"Polymer Surfaces – From Physics to Technology" – 1994

Fábio Garbassi – Marco Morra – Ernesto Occhiello

(Capítulo 9 – Wettability – página 301 – 329)

8- International Journal of Mineral Processing. 48 (1996) pag 127-134

“Flotation separation of plastics using selective depressants”

J. Shibata, S. Matsumoto, H. Yamamoto, E. Kusaka, Pradip

9-Apostila: “Reciclagem do plástico e suas aplicações industriais”

Prof. Dr Hélio Wiebeck – Depto de Eng^a Química – POLI – USP

10-“Tecnologia dos plásticos” – 1995

Michaeli / Greif / Kaufmann / Vosseburguer

(Capítulo 8 – Propriedades físicas – pag 66-70)

11-“Tratamento de minérios e hidrometalurgia”

“In memoriam Professor Paulo Abib Andery”

Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco – 1980

Capítulos 2 e 3

12 -XX International Mineral Processing Congress

Aachen, Germany – September 21 – 26, 1997

“Wetting mechanisms in the flotation of plastics”

Norbert Fraunholz and Wijnand L. Dalmijn

13- XX International Mineral Processing Congress

Aachen, Germany – September 21 – 26, 1997

"Physico-Chemical separation (flotation) of plastic waste before recycling"

Cécile Le Guern, Pirre Conil and Robert Houot

14- Artigo "Sorting of plastics using electrostatic separation process"

Ingo Stahl and Peter M. Beier

15- Artigo "Electrostatic separation and its industrial application for the processing of different mixtures of recycling materials"

Martin Botsch and Rainer Köhnlechner