



**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO**

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

***SEPARAÇÃO DE PVC E PET PARA
RECICLAGEM***

Gisela Ablas Marques

Orientador: Pof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

ÍNDICE

	Pg.
1. Resumo.....	02
2. Introdução.....	04
3. Coleta e Separação.....	06
4. Tipos de reciclagem.....	09
3.1. Reciclagem Mecânica.....	09
3.2. Reciclagem Química.....	10
3.3 Reciclagem Energética.....	10
4. Os principais polímeros.....	11
4.1. Poli (Tereftalato de Etileno) – PET	11
4.2. Poliolefinas.....	14
4.2.1 Polietileno.....	14
4.2.2 Polipropileno.....	15
4.3. Poli (cloreto de vinila) – PVC	17
4.4. Poliestireno – PS	19
4.5 Termorígidos.....	20
5. Reciclagem de produtos de PVC e PET	21
6. Objetivo.....	23
7. Justificativa.....	23
8. Flotação de Plásticos	24
8.1. Reagentes usados na flotação de plásticos.....	24
8.2. Mecanismos de Umedecimento.....	25
8.3. Cinética da flotação e aderência das bolhas (bubble attachment).....	25
8.4. Molhabilidade de superfícies plásticas.....	26

9. Separação Eletrostática e sua Aplicação Industrial no Processamento de Diferentes Materiais Recicláveis.....	27
9.1. Comportamento da Densidade e da Carga Eletrostática de Alguns Materiais considerados Reutilizáveis.....	27
9.2. Vantagens do Processo Eletrostático.....	30
9.3. Mecanismos de geração de cargas.....	30
10.Procedimento Experimental.....	32
11.1.Flotação	33
11.2. Separação Eletrostática.....	35
11.Resultados e Discussão.....	39
12.1.Flotação.....	39
12.2. Separação Eletrostática.....	45
12.Conclusões.....	48
13.Referências Bibliográficas.....	49

1. RESUMO

A reciclagem é uma atividade importante na minimização de resíduos resultantes das diversas atividades do homem. A idéia de aproveitar resíduos não é nova mas nas últimas décadas tem tido importância por fatores ambientais, econômicos e sociais .

Para que os materiais possam ser reciclados é necessário que sejam separados previamente, primeiro por famílias de produtos e depois, no caso dos polímeros, devem ser separados por tipos de polímeros.

O sistema de reciclagem de plásticos é eficiente, porém possui desafios, visto que os plásticos formam um diverso grupo complexo de compostos químicos e a composição dos rejeitos a serem reciclados não é constante, cada tipo de plástico possui diferentes propriedades dependendo de sua particular composição e uso. Por esse motivo o mercado do plástico reciclado é mais limitado pela eficiência da separação, do que pela demanda de rejeitos.

A aplicação de tecnologia de processamento mineral na separação de diferentes tipos de plásticos vem se mostrando promissora. A idéia de aplicar a técnica de flotação à separação de plásticos foi um passo lógico como pesquisas de separação de minérios tem demonstrado que as propriedades superficiais de diferentes materiais podem ser alteradas seletivamente por adsorção de surfactantes.

A separação eletrostática tem sido usada na indústria mineral para a separação de diferentes minérios e minerais por concentrar uma fração por um longo período. Atualmente este tipo de tecnologia se torna cada vez mais importante na indústria da reciclagem.

O objetivo do presente trabalho é verificar a eficiência de separação entre dois plásticos (PET e PVC) utilizando a flotação e a separação eletrostática, que são duas operações de tecnologia mineral.

Os ensaios de flotação foram feitos variando-se parâmetros como granulometria das amostras, pH da solução utilizada e reagentes.

Os ensaios de separação eletrostática foram feitos utilizando-se carregamento triboelétrico das partículas.

Os resultados obtidos mostraram que os pontos chaves para uma melhor eficiência na separação destes polímeros, utilizando a flotação, são reagentes e tamanho das partículas.

Utilizando-se a separação eletrostática é possível minimizar o conteúdo de PVC em uma amostra de PET.

2. INTRODUÇÃO

A indústria do plástico tem experimentado um crescimento fenomenal nas últimas décadas. Hoje, a indústria do plástico gera mais de U\$140 bilhões de dólares por ano – uma indústria maior que a do aço e do alumínio juntasⁱ.

Leve, resistente e prático, o plástico rígido é o material que compõe cerca de 60% das embalagens plásticas no Brasil, como garrafas de refrigerantes, recipientes para produtos de limpeza e higiene e potes de alimentos. É também matéria-prima básica de fibras têxteis, tubos e conexões, calçados, eletrodomésticos, além de baldes, utensílios domésticos e outros produtos. O Brasil consome 1,8 milhão de toneladas de plástico por ano. Dessas, 350 mil toneladas são despejadas anualmente nos aterros sanitários. A degradação dos plásticos em aterros é difícil e lenta, uma saída que ainda não resolve totalmente o problema, tem sido investir na pesquisa de plásticos biodegradáveis, que por enquanto são muito mais caros que resinas petroquímicas.

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

O peso de plásticos no lixo varia muito conforme a cidade. No Rio de Janeiro, por exemplo, o plástico rígido corresponde a 15% do lixo, mas em Curitiba essa porcentagem cai para 6%. Nos últimos 20 anos, o peso médio das embalagens plásticas em geral diminuiu cerca de 50%, reduzindo o impacto de seu descarte em aterros. Com a produção de plástico mais durável e de melhor qualidade, aumentou o índice de reutilização de embalagens usadas.

Os resíduos plásticos são compostos de quatro importantes grupos poliméricos: Poli(Tereftalato) de Etileno (PET), Poli(cloreto) de Vinila (PVC), Polietileno (PE) e Polipropileno (PP). A reciclagem permite que resíduos dos processos industriais sejam re- aproveitados, reduzindo os custos de produção e o problema da disposição de resíduos.

Nos EUA, a reciclagem de plásticos paga de U\$100 a U\$140 por tonelada de PET, tornando-o o segundo mais rentável componente do lixo urbano, perdendo apenas para o alumínio.ⁱⁱⁱ

Embora apresentando muitas vantagens, a decisão da reciclagem de um determinado material deve ser muito bem estudada. A reciclagem requer quatro elementos básicos:

- Lixo disponível
- Separação do material coletado
- Processamento do material separado
- Mercado consumidor do produto

A infra-estrutura de separação, limpeza, processamento e produção de produtos reciclados está crescendo rápido. 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.

2. COLETA E SEPARAÇÃO

Uma das primeiras dificuldades da reciclagem começa com a coleta e separação do material. Nenhum programa de reciclagem pode começar com pouca quantidade de material disponível.

Existem sete diferentes famílias de plásticos, que muitas vezes não são compatíveis quimicamente entre si. Ou seja, a mistura de alguns tipos pode resultar em materiais defeituosos, de baixa qualidade, sem as especificações técnicas necessárias para retornar à produção como matéria-prima. São os seguintes os plásticos rígidos mais comuns no mercado brasileiro:

1. Poli (Tereftalato de Etileno) (PET), usado em garrafas de refrigerantes.
2. Polietileno de alta densidade (PEAD), consumido por fabricantes de engradados de bebidas, baldes, tambores, autopeças e outros produtos.
3. Poli (cloreto de vinila) (PVC), comum em tubos e conexões e embalagens para detergentes líquidos.
4. Polietileno de baixa densidade (PEBD), consumido por fabricantes de embalagens e sacolas de supermercado.
5. Polipropileno (PP), que compõe embalagens de massas e biscoitos, potes de margarina, seringas descartáveis e utilidades domésticas, entre outros.
6. Poliestireno (PS), utilizado na fabricação de eletrodomésticos e copos descartáveis.
7. Outros tipos de plásticos

Os vários tipos de polímeros precisam ser identificados e separados para reciclagem. Algumas resinas são de fácil identificação visual, mas na maioria das vezes a seleção de plásticos é feita pela observação da cor da chama, da fumaça e do odor do material durante a queima. Símbolos padronizados, adotados pelos fabricantes, facilitam a identificação das embalagens (Figura 1).



Figura 1: Símbolos utilizados para identificação de plásticos

O sistema de reciclagem de plásticos é eficiente, porém, possui desafios, pois os plásticos formam um diverso grupo complexo de compostos químicos e a composição dos rejeitos a serem reciclados não é constante, cada tipo de plástico possui diferentes propriedades dependendo de sua particular composição e uso, por isso o mercado do plástico reciclado é mais limitado pela eficiência da separação, do que pela demanda de rejeitos.ⁱⁱⁱ

O uso crescente de plásticos de engenharia em aplicações industriais tais como na indústria automobilística, eletrônica e mecânica de precisão fez necessário encontrar meios de separar o PVC dos outros plásticos, que durante a queima leva à geração de gás clorídrico, prejudicial ao ambiente. Além disso, os plásticos de engenharia são relativamente mais caros do que outros plásticos. Assim, há a necessidade de se desenvolver técnicas de separação seletiva entre os vários tipos de plásticos.

O desenvolvimento de tecnologias aplicadas a reciclagem de plásticos tem como objetivos produzir um novo material substituto para o plástico virgem além de diminuir a poluição e minimizar o impacto ambiental causado pela disposição inapropriada do lixo.

Uma grande parcela do custo de reciclagem reside principalmente na separação dos materiais. Os principais métodos de separação de polímeros são:^{iv}

- Separação manual pelo tipo de resina e cor do plástico,

- dissolução seletiva,
- separação de acordo com a densidade,
- flotação,
- separação de acordo com características magnéticas, e
- separação de acordo com características elétricas

Além da coleta e da separação, para o reprocessamento, o plástico deve estar limpo, isto é, livre de contaminações. Os principais contaminantes do plástico rígido são gordura, restos orgânicos, alças metálicas, grampos e etiquetas. Impurezas deste tipo reduzem o preço de venda e exigem maior cuidado na lavagem antes do processamento.

A qualidade do material depende da fonte de separação: o plástico que provém da coleta seletiva é mais limpo do que o separado nas usinas ou em lixões. Devido a essas barreiras, o plástico reciclado normalmente não compõe embalagens que ficam em contato direto com alimentos ou remédios, nem brinquedos e peças de segurança que exigem determinadas especificações técnicas.

Após a seleção, separação e pré-reprocessamento do material, a reciclagem pode ocorrer de três formas: reciclagem mecânica, reciclagem química e reciclagem energética.

3. TIPOS DE RECICLAGEM

3.1. RECICLAGEM MECÂNICA

A reciclagem mecânica pressupõe duas etapas iniciais: coleta seletiva e separação.

A coleta seletiva (triagem do lixo gerado nos domicílios) é considerada primordial para a reciclagem do plástico porque desperta consciência ambiental e participação do consumidor.^v

Um esquema ideal de reciclagem baseado na coleta seletiva começa pela separação do lixo em *resíduos secos* (plásticos, papel, alumínio, metais e vidro), *resíduos úmidos* (restos de alimentos) e *outros resíduos* (papel higiênico, guardanapos de papel, papel carbono, pilhas, louças, porcelanas, madeira, lâmpadas, cristais e filmes plásticos).^v

Depois de coletados, os resíduos secos vão para o centro de triagem e passam por esteiras para separação por famílias de produtos: PVC, polietileno, polipropileno, poliestireno, papel, alumínio, vidros, latas etc. A seguir, esses resíduos são acondicionados conforme sua futura comercialização. Depois, são mandados para as linhas de reciclagem para serem transformados em novos produtos, retornando ao mercado. ^v

Para facilitar e incrementar a produção de reciclados, a indústria internacional do plástico adota uma codificação para sete tipos de matérias-primas. Ela vem sendo gravada numa quantidade cada vez maior de produtos para facilitar a sua identificação. Isso está acontecendo com mais frequência em artefatos de ciclo de vida curto, como as embalagens.^v

A sucata limpa é triturada em pedaços uniformes, retornando à produção de resina ou transformando o plástico em grânulos. Estes grânulos, assim como a resina, são transformados em novos produtos que voltam ao mercado.

Depois de separado, enfardado e estocado, o plástico é moído por um moinho de facas e lavado para voltar ao processamento industrial.

Após secagem, o material é transferido para o aglutinador, que tem a forma de um cilindro, contendo hélices que giram em alta rotação e aquecem o material por fricção, transformando-o numa pasta plástica. Em seguida, é aplicada água em pequena quantidade para provocar resfriamento repentino, que faz as moléculas dos polímeros se contraírem,

aumentando sua densidade. Assim, o plástico adquire a forma de grânulos e entra na extrusora, onde é transformado em tiras.

Na última etapa, as tiras de material passam por um banho de resfriamento, que as solidificam. Depois são picotadas em grãos, chamados "pellets", vendidos para fábricas de artefatos plásticos, que podem misturar o material reciclado com resina virgem para produzir novas embalagens, peças e utensílios.

3.2. RECICLAGEM QUÍMICA

A reciclagem química visa obter matéria-prima para a produção de resinas a partir de resíduos plásticos. Isso ocorre através da despolimerização do polímero, obtendo-se monômeros ou reduzindo o polímero a óleos de baixo peso molecular. Existem vários processos para este tipo de reciclagem, sendo que atualmente o que se encontra mais avançado é a pirólise. Este processo consiste na quebra molecular por aquecimento, transformando o plástico em óleo e gases, sendo estes novamente utilizados como matéria-prima na indústria petroquímica.^{vii}

É uma tecnologia ainda restrita a poucos tipos de resinas.ⁱ

3.3. RECICLAGEM ENERGÉTICA

A reciclagem energética significa reciclagem de energia envolvendo diretamente incineração e combustão em unidades termoeletricas que recuperam parcialmente a energia contida no material. Entretanto, algumas vezes, desperta a imediata oposição da comunidade devido a possíveis emissões de gases poluentes.

Esta energia é particularmente elevada. O poder calorífico dos resíduos plásticos é superior ao do carvão e próximo ao do óleo combustível.^{vii}

O resíduo plástico na co-combustão com outros resíduos sólidos urbanos aumenta o rendimento da incineração. A incineração de resíduos para a produção de energia é semelhante ao processo adotado com a biomassa, e é uma importante forma de administração dos resíduos sólidos urbanos.^{vii}

4. OS PRINCIPAIS POLÍMEROS

4.1 PET – POLI(TEREFTALATO) DE ETILENO

O PET foi desenvolvido em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson. Mas as garrafas produzidas com este polímero só começaram a ser fabricadas na década de 70, após revisão dos aspectos de segurança e meio ambiente. No começo dos anos 80, EUA e Canadá iniciaram a coleta dessas garrafas, reciclando-as inicialmente para fazer enchimento de almofadas. Com a melhoria da qualidade do PET reciclado, surgiram aplicações importantes, como tecidos, lâminas e garrafas para produtos não alimentícios. Mais tarde, na década de 90, o governo americano autorizou o uso deste material reciclado em embalagens de alimentos.^{vi}

O Brasil produziu 121 mil toneladas de plástico PET em 1997. A demanda mundial é de cerca de 5 milhões de toneladas por ano.^{vi}

Atualmente, o maior mercado para o PET pós-consumo no Brasil é a produção de fibras para a fabricação de cordas (multifilamento), fios de costura (monofilamento) e cerdas de vassouras e escovas. Outra parte é destinada à moldagem de autopeças, lâminas para termo-formadores e formadores à vácuo (manequins plásticos), garrafas de detergentes, mantas não tecidas, carpetes e enchimentos de travesseiros. É possível reprocessar o polímero para a retirada de resinas alquídicas usadas na produção de tintas.^{vii}

O mercado mundial de embalagens PET produzidas com material reciclado está em expansão. Os exemplos são as garrafas de bebidas em multi-camadas e as remoldadas a partir de flocos limpos de PET, além das bandejas de frutas (lâminas de duas ou três camadas moldadas) e dos suportes para embalagens de biscoitos. Nos EUA e Europa, os consumidores podem comprar refrigerantes envasados em PET contendo 25% de material reciclado. Essa aplicação deverá crescer com o avanço da reciclagem química deste material - tipo de plástico que pode ser despolimerizado, ou seja, pode ter a sua condensação revertida, recuperando os polímeros básicos que lhe deram origem.^{vii}

No Rio de Janeiro, as garrafas PET correspondem em média a 1,4% em peso do lixo urbano. Na coleta seletiva, o PET representa em média 17% dos reciclados separados, em volume. Do total de resina PET produzida no Brasil em 1997, foi reciclado 15%,

totalizando 30 mil toneladas. As garrafas recicladas provêm de coleta através de catadores, além de fábricas e da coleta seletiva operada por municípios. Os programas oficiais de coleta seletiva, que existem em mais de 80 cidades do país, recuperam por volta de 1000 toneladas por ano. Além de garrafas descartáveis, existem no mercado nacional 70 milhões de garrafas de refrigerantes retornáveis, produzidas com este material.^{vi}

Nos EUA, a taxa de reciclagem em 1997 foi de 40% de todas as embalagens PET, totalizando 760 mil toneladas.

Os principais contaminantes do PET reciclado de garrafas de refrigerantes são os adesivos (cola) usados como rótulo e base ("base cup"). A maioria dos processos de lavagem não impede que traços destes produtos permaneçam no flocos de PET. A cola age como catalisador da degradação hidrolítica quando o material é submetido à alta temperatura no processo de extrusão, além de escurecer e endurecer o reciclado. O mesmo pode ocorrer com o Poli (cloreto de vinila) - PVC, que compõe outros tipos de garrafas e não pode misturar-se com a sucata de PET, pois pode causar problemas no seu reprocessamento.^{vii}

A seleção e pré-processamento da sucata é muito importante para a garantia de qualidade do reciclado. A seleção pode ser feita pelo símbolo que identifica o material ou pela cor (cristal, âmbar ou verde). A separação pode seguir processos manuais ou mecânicos, como sensores ópticos. No pré-processamento, após a prensagem, é preciso retirar os contaminantes, separando-os por diferença de densidade em fluxo de água ou ar. Além do rótulo (polietileno ou papel), tampa (polipropileno) e base (polietileno de alta densidade), devem ser retirados da sucata os resíduos de refrigerantes e demais detritos, por meio de processos de lavagem.

No caso de embalagem PET de 2 litros, a relação entre o peso da garrafa (cerca de 54g) e o conteúdo é uma das mais favoráveis entre os descartáveis.^{viii}

O PET é combustível e libera gases residuais como monóxido e dióxido de carbono, acetaldeído, benzoato de vinila e ácido benzóico. É de difícil degradação em aterros sanitários.

A reciclagem das embalagens PET, como as garrafas de refrigerantes descartáveis, está em franca ascensão no Brasil. O material, que é um poliéster termoplástico, tem como características a leveza, a resistência e a transparência, ideais para satisfazer a demanda do

consumo doméstico de refrigerantes e de outros produtos, como artigos de limpeza e comestíveis em geral. A evolução do mercado e os avanços tecnológicos têm impulsionado novas aplicações para o PET reciclado, das cordas e fios de costura, aos carpetes, bandejas de frutas e até mesmo novas garrafas. Sua reciclagem, além de desviar lixo plástico dos aterros, utiliza apenas 30% da energia necessária para a produção da resina virgem.

Na figura 2 pode ser observado o crescimento do volume de PET reciclado.

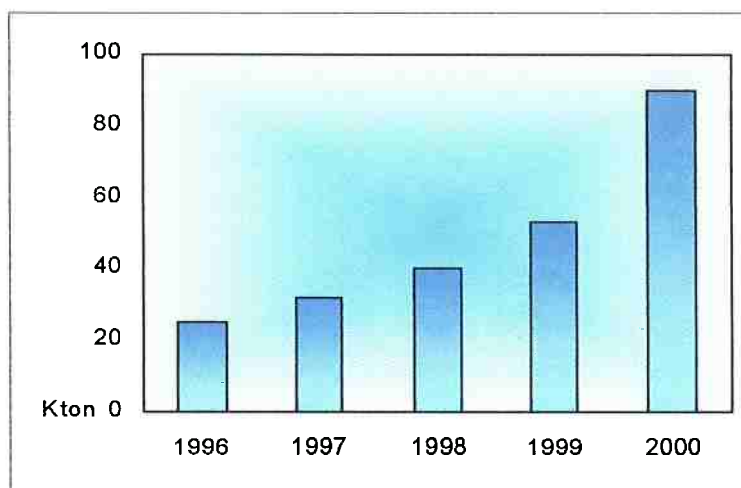


Figura 2: Volume de resina PET reciclada no Brasil.^{viii}

4.2 POLIOLEFINAS

Poliiolefinas são um importante grupo de plásticos comerciais que são formadas por repetidos monômeros que possuem exclusivamente átomos de carbono e hidrogênio. Não apresentam estruturas com anéis. Podem também ser chamadas de resinas olefinicas ou olefinas. Entre as poliolefinas mais comuns estão polietileno e polipropileno.

4.2.1 POLIETILENO

A descoberta acidental do polietileno em torno de 1930 foi um marco histórico na indústria.

Uma grande variedade de polietileno é vendida a baixos preços, boas propriedades elétricas e fácil processamento. Os diferentes polietilenos são classificados de acordo com sua viscosidade na forma fundida ou seus índices de fusão, que refletem fortemente o peso molecular do polímero.

Tabela 1: Classes de Polietilenos.ⁱ

Classe de Polietileno	Densidade (g/cm ³)	Sigla
Baixa Densidade	0,910 – 0,925	PEBD
Média Densidade	0,926 – 0,940	PEMD
Alta Densidade	≥ 0,940	PEAD

Seu ponto de fusão possui um máximo de 135°C (275 F) e um mínimo de 110°C (230 F), de acordo com a quantidade de cristalinidade. Seu ponto de transição vítrea (Tg) aparece a -110°C (-166 F). A cristalinidade do polímero influencia diretamente no valor da Tg. No caso do PET, por exemplo, a cristalinidade varia de 2% a 65%; a temperatura de transição vítrea varia de 81°C a 125°C. Este valor é a causa das propriedades mecânicas como flexibilidade e resistência ao impacto a baixas temperaturas.

Numerosos aditivos podem mudar consideravelmente as suas propriedades. Propriedades de superfície, por exemplo, podem ser transformadas por tratamentos oxidantes.

O primeiro método de produção do polietileno envolvia altas pressões e resultava em um polímero muito ramificado, com baixa densidade e cristalinidade. Um outro método do polímero foi depois desenvolvido, que envolvia pressões muito mais baixas com catalisadores especiais e resultavam em polímeros muito menos ramificados com uma maior cristalinidade e densidade.

As diferentes técnicas de processamento do polietileno resultam em diferentes viscosidades no estado fundido. A moldagem por injeção, por exemplo, gera uma leve viscosidade enquanto a termoformagem resulta em uma alta consistência. Industrialmente, para a fabricação de polietileno de alta densidade, utiliza-se o processo Ziegler.^{ix}

Sua forma de comercialização geralmente é granular ou em pó, podendo também aparecer como blocos, tubos, folhas, películas ou hastes. O polietileno é usado em praticamente todas as técnicas de processamento de termoplásticos, assim como na fabricação de embalagens e filmes em geral.

4.2.2 POLIPROPILENO

O polipropileno é, em muitos aspectos, parecido com o polietileno de média/alta densidade. Em sua forma natural, é translúcido e branco, mas também aparece disponível em outras cores, pois pode ser facilmente colorido pelo fabricante. A temperatura de fusão e o nível de cristalinidade decrescem de acordo com a diminuição da cristalinidade.

A cadeia do polipropileno tem uma forma helicoidal. No polipropileno isotático, três monômeros constituem uma volta da simples hélice. Sua cadeia pode assumir qualquer uma das três estruturas: isotático, atático e sindiotático, porém, o polipropileno mais comercializado é predominantemente isotático, com pequenas extensões de material atático ou sindiotático.^{ix}

Não há variações significativas de cristalização entre as diferentes qualidades existentes. Aditivantes (agentes nucleadores) e condições de processamento têm uma

grande influência na orientação e cristalinidade da estrutura, afetando também, as propriedades.^x

Geralmente, as moléculas apolares de polipropileno têm excelente resistência química. Elas podem ser dilatadas por alguns hidrocarbonetos apolares e são sensíveis à oxidação causada por calor ou radiação ultravioleta, mas podem ser protegidas pela ação de aditivos.^x

As propriedades mecânicas correspondem a cada dureza e densidade diferentes do material. A resistência à deformação plástica, por exemplo, é particularmente boa, se comparada ao polietileno correspondente, apesar de depender do grau de cristalinidade do polímero.

O polipropileno possui muitas técnicas comuns de processamento, como a moldagem por injeção e extrusão, por exemplo.

É normalmente comercializado na forma de grânulos de tamanho regular, mas pode aparecer na forma de pó. Aplicações práticas incluem a formação de utensílios domésticos rígidos, antenas de telefones celular, fitas cassete, partes de máquinas de lavar roupas e automóveis (pedais de acelerador, ventiladores de radiador e painel).

As características básicas para o processo de reciclagem de poliolefinas são as seguintes: os resíduos plásticos são processados para remoção de macro-contaminantes, reduzidos a um tamanho de partículas controlados, lavados para remover contaminantes superficiais e secos. As partículas limpas e secas podem ser reutilizadas ou “pelletizadas”.

O principal objetivo das operações de redução de tamanho é facilitar a alimentação do plástico na extrusora. Normalmente essas partículas são chamadas de “*flakes*”.

Cada companhia tem suas variações tecnológicas do processo descrito acima – as diferenças maiores encontram-se no processamento e projeto de equipamento para realização de cada passo.

4.3. PVC – POLI (CLORETO DE VINILA)

O Poli (Cloroeto de Vinila) foi o segundo termoplástico lançado comercialmente, por volta de 1928 depois do poliestireno. Até então, seu processamento era inviável pois a temperatura de degradação era menor que a temperatura de fusão. Assim, com o aumento da temperatura para o processamento, o polímero degradava antes de atingir a temperatura suficiente para perder sua cristalinidade e derreter.

O desenvolvimento das resinas de PVC teve início em 1835, e só foi possível devido à descoberta de aditivos, que viabilizavam o processamento. Há dois tipos principais de aditivos: os “estabilizantes” que permitem que a moldagem e a extrusão sejam feitas sem degradação e os “plastificantes”, que conferem flexibilidade ao polímero. Outros aditivos podem também conferir rigidez, colorir e muitas outras qualidades ao polímero.

A primeira produção dessas resinas em escala industrial foi realizada na Alemanha em 1931. Durante a 2ª Guerra Mundial, o PVC ganhou destaque, substituindo a borracha natural - um material escasso, em aplicações como no revestimento e isolamento de fios e cabos elétricos. Desde então o PVC está presente nos mais diversos setores da indústria, sendo utilizado para fabricação de artigos hospitalares, tubulações, cartões magnéticos e muitos outros.

O PVC é o segundo termoplástico de maior volume produzido. Ele é extremamente versátil e pode ser usado em componentes para a construção civil na forma rígido ou flexível ou também para produtos de embalagens.

A maioria dos produtos de PVC (perfis de janelas, tubos de distribuição de água e de saneamento, revestimento de cabos) tem uma vida muito longa, chegando a mais de cinquenta anos. Por outro lado, as embalagens de PVC tem curto tempo de utilização, uma vez que são descartáveis.

O PVC não é biodegradável. E essa é uma característica importante para sua utilização na construção civil e nas obras públicas. Além disso, quanto mais degradável for um material - com perda progressiva de uma parte de suas características - mais limitadas são as suas possibilidades de reaproveitamento. O depósito de lixo em aterros sanitários deve ser sempre a última solução a ser considerada. A reciclagem e a produção de energia

pela incineração são as alternativas que melhor atendem à defesa do meio ambiente e dos recursos básicos de matérias-primas.

Uma vez separado dos outros produtos plásticos, o PVC pode ser moído, lavado e tratado para eliminar as impurezas presentes (tampas, etiquetas, colas). Em seguida pode ser reprocessado por diferentes técnicas para ser então, reutilizado.

4.4 POLIESTIRENO

O Poliestireno é linear e pode ser atático (amorfo) ou isotático (cristalino). A forma isotática oferece poucas vantagens exceto por seu alto ponto de fusão (240° C). Ele é bastante frágil. O Poliestireno tem excelente claridade óptica (na forma atática), e tem baixo fator de perda dielétrica, é um excelente isolante térmico. Também é facilmente moldável a baixas temperaturas o que é bom para o processamento, mas não é bom para o uso.

O uso mais comum do PS é como espuma. Expandir o Poliestireno é um modo econômico de fazer espuma de PS. A expansão é feita num processo de dois passos e leve o polímero a centenas de vezes do seu tamanho original.

O uso do Poliestireno tem decrescido nos últimos anos, e exceto pela espuma ele raramente é usado na forma pura. Isto acontece porque o Poliestireno é muito frágil e tem baixa resistência química. O monômero de estireno é usado em combinação com poliésteres insaturados para fazer componentes de moldagem em placas, ele também é copolimerizado com acrilonitrila e butadieno para fazer o polímero ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) que é muito utilizado em aplicações de engenharia.

Os métodos para converter o PS em embalagens e produtos descartáveis são: moldagem por injeção, extrusão sólida, extrusão de espuma e moldagem de poliestireno expandido em recipientes para bebidas e comida. Cada um desses métodos requer equipamentos específicos. E também cada método apresenta sua própria série de problemas para reciclagem.

Existem muitas resinas de PS e muitas formas de fabricação, o que é um grande problema para a reciclagem. Os produtos de PS deveriam ser divididos em 4 grupos para uma possível reciclagem. Esse tipo de separação é difícil de ser feitas, mas é possível separar as embalagens de espuma de baixa densidade dos recipientes usado para comida. Quanto melhor essas subdivisões forem feitas, mais específico e uniforme será o produto final. Para a reciclagem do PS expandido deve ser feita uma densificação do material.

4.5. TERMORÍGIDOS

Os polímeros se dividem em 3 grandes grupos: Termoplásticos, Termorígidos (ou Termofixos) e Elastômeros.

Os Termoplásticos são polímeros lineares ou pouco ramificados, podem ser parcialmente cristalinos ou totalmente amorfos. A sua principal característica consiste no fato de que eles podem ser repetidamente conformados mecanicamente desde que reaquecidos. Desse modo a utilização de restos de produção que podem ser reintroduzidos no processo de fabricação (um dos modos de reciclagem) também é possível.

Os Termorígidos possuem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas. Eles são completamente amorfos. Os termorígidos são conformáveis plasticamente apenas em um estágio intermediário de sua fabricação. O produto final é duro e não amolece mais com o aumento de temperatura. Eles são mais resistentes ao calor e a cargas do que os termoplásticos. A principal característica dos termorígidos é que eles não podem ser fundidos, não é possível fazer uma conformação plástica posterior da peça pronta, mesmo elevando-se a temperatura.

Os Elastômeros (borrachas) possuem ligações cruzadas, mas em menor densidade do que os termorígidos. Eles são amorfos mas cristalizam sob a ação de uma força. Sua principal característica é que eles se deformam quando submetidos a tensão, mas voltam ao estado inicial quando a tensão é removida.

Os recicladores de materiais termorígidos tem de lutar contra a crença de que esses materiais não podem ser reciclados. Algumas vezes, até mesmo seus colegas de trabalho que lidam com termoplásticos não tem conhecimento da reciclagem de materiais termorígidos. A reciclagem de resinas termorígidas tem sido estudada para utilização de resíduos industriais na própria planta de produção, e posteriormente para a recuperação de material descartado. As técnicas de reciclagem disponíveis para resinas termorígidas são, de um modo geral, limitadas. Elas incluem incorporação de resíduos novamente moídos em sistemas de termoplásticos ou termorígidos, recuperação de matéria bruta via hidrólise, recuperação de componentes químicos via pirólise ou recuperação de energia através da incineração.¹

5. RECICLAGEM DE PRODUTOS DE PVC E PET

Uma das primeiras dificuldades da reciclagem começa com a coleta e separação do material. Nenhum programa de reciclagem pode começar com pouca quantidade de material disponível. Dependendo da política de organização de coletas, garrafas plásticas de bebidas poderão ser coletadas separadamente dos outros materiais. E garrafas de PVC e PET estão incluídas nesta coleta.

A separação entre PVC e PET é difícil. A maioria das embalagens plásticas são incompatíveis umas com as outras, mas PVC e PET apresentam os piores problemas de contaminação cruzada, que incluem descoloração do PET, liberação de gás (HCl), gerando bolhas e destruindo as propriedades desse plásticos.ⁱⁱⁱ

Embora PVC e PET sejam facilmente separados de PEAD e PP, por flotação em água, ambos tem densidades de 1.30-1.35 g/cm³ e são inseparáveis por métodos de flotação normais. Se PET for contaminado com PVC, o PVC será degradado na alta temperatura de processamento do PET e será queimado. O PET não funde na temperatura de processamento do PVC e portanto deve ser separado. Uma vez separado o PVC não apresenta maiores problemas no reprocessamento.ⁱ

A maior preocupação durante o reprocessamento do PET é remover todos os contaminantes que possam degradar a cadeia polimérica. O reprocessamento deve evitar a adição de agentes de limpeza tais como soda cáustica ou detergentes alcalinos que contenham soda cáustica em alguma etapa durante a limpeza. Esses componentes são algumas vezes utilizados para auxiliar na remoção dos rótulos das garrafas, eles ajudam a dissolver os adesivos usados^{xi}.

As garrafas de PET são geralmente separadas manualmente. Entretanto, o PET coletado apresenta aproximadamente 300 ppm de PVC e portanto não pode ser utilizado em aplicações que exijam alta qualidade do produto final. Com a aplicação adicional da separação eletrostática essa pureza pode ser melhorada.^{xii}

Em muitos países as garrafas de PET são coletadas e processadas para a re-utilização na indústria têxtil. A contaminação do PET com PVC, originário de garrafas de água e outros usos, causa grandes problemas. A grade de contaminação com PVC é diferente de acordo com a área de coleta. Na maioria dos casos o conteúdo de PVC no PET

é menor que 1.000 ppm, mas em muitos casos, esse conteúdo pode alcançar quase 10.000 ppm.^{xix}

Um problema similar de separação ocorre na reciclagem do PVC. Para a reutilização é necessário PVC de alta pureza. Metais, vidros, borracha e outras impurezas são removidas por uma tecnologia complexa. No futuro, essa separação deverá ser completada por separação eletrostática.^{xii}



Figura 3: Garrafas de PVC e PET.^{xiii}

6. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é verificar a eficiência na separação de plásticos – PVC e PET, utilizando as operações de tecnologia mineral: flotação e separação eletrostática.

7. JUSTIFICATIVA

A aplicação de tecnologias de processamento mineral na separação de diferentes tipos de plásticos vem se mostrando promissora.

A idéia de aplicar a técnica de flotação à separação de plásticos foi um passo lógico como pesquisas de separação de minérios tem demonstrado que as propriedades superficiais de diferentes materiais podem ser alteradas seletivamente por adsorção de surfactantes.^{xiv}

As diferentes tecnologias de separação eletrostática são muito úteis no processo de reciclagem de materiais. Apesar do processamento ser feito com alta voltagem o consumo de força total é muito baixo. Energia elétrica é apenas usada para rotação do tambor (*drum*), mistura e transporte do material, como também seria necessária para outros processos de separação.

8. FLOTAÇÃO DE PLÁSTICOS

A aplicação da flotação para a separação de misturas de plásticos é relativamente nova. A flotação foi originalmente desenvolvida para a separação de minérios no começo deste século.

Uma vez que grande parte dos plásticos são hidrofóbicos, eles podem ser separados por flotação através de molhabilidade seletiva (*selective wetting*) dos componentes.

A flotação de plásticos exibe um número específico de características quando comparada à flotação de minérios. Estas características estão relacionadas com propriedades distintas dos plásticos tais como baixa densidade e baixa energia de superfície, por exemplo. Uma consequência importante é que o tamanho das partículas de plástico que podem ser flotadas é significativamente maior do que o tamanho dos grãos de minérios flotáveis. As partículas sólidas são normalmente pequenas em comparação com as bolhas de ar na flotação de minérios. Uma única bolha é capaz de carregar várias partículas sólidas durante a flotação. Entretanto, as partículas plásticas a serem separadas tem vários milímetros de tamanho (a bolha de ar tem aproximadamente 1,5mm), e como resultado várias bolhas irão aderir a uma partícula durante a flotação.^{xiv}

8.1. REAGENTES USADOS NA FLOTAÇÃO DE PLÁSTICOS

A separação por flotação é baseada na aderência seletiva de bolhas nas partículas a serem separadas. Isso exige uma diferença suficiente de molhabilidade das superfícies das partículas. Uma vez que em seu estado natural, a maioria dos plásticos é hidrofóbica, a molhabilidade seletiva de um ou mais componentes é necessária para a separação. Como os plásticos pertencem aos sólidos de baixa energia de superfície, o umedecimento por água pode ser alcançado baixando-se a tensão de superficial do líquido pela adição de um reagente apropriado. Entretanto, se dois ou mais tipos de plásticos tiverem que ser separados por molhabilidade seletiva com água, este método não fornece seletividade suficiente. A razão é que, em geral, as diferenças entre energia livre de superfícies de diferentes tipos de plásticos é bem pequena. A adsorção de reagentes hidrofílicos torna-se então uma alternativa promissora. Os depressores (*depressants*), agentes umidificantes

hidrofílicos, são largamente utilizados na flotação de minérios para aumentar a característica hidrofílica do sólido. Os depressores para a flotação de plásticos são compostos de partes de moléculas capazes de se adsorver na superfície dos plásticos e de grupos moleculares que se ligam as partículas hidrofílicas.^{xiv}

8.2. MECANISMOS DE UMEDECIMENTO

A molhabilidade de superfícies hidrofóbicas (baixa energia) pode ser aumentada por depressores utilizados na flotação de minérios. Entretanto, os mecanismos de adsorção envolvidos podem diferir profundamente daqueles que ocorrem na flotação de minérios, que na maioria das vezes exibe superfícies de alta energia. Quando usados na flotação de plásticos, as moléculas de depressores adsorvidas seletivamente influenciam a afinidade das bolhas por diferentes tipos de plásticos sob condições apropriadas. Entretanto, a adsorção seletiva de depressores normalmente não ocorre.

O principal campo de aplicação de flotação de plásticos é na separação de misturas de plásticos picados em pequenos pedaços.

Os plásticos são classificados como sólidos de baixa energia de superfície. Os tipos de plásticos comuns exibem energia livre de superfície variando de 18 a 45 mN/m. Portanto, a água pura, que tem tensão superficial de 72.8mN/m à 20°C, não se espalha na superfície dos plásticos. Entretanto, os plásticos podem tornar-se molháveis pela água reduzindo-se a tensão superficial do líquido abaixo do valor crítico. Isto pode ser alcançado misturando-se água com um líquido apropriado, metanol por exemplo.^{xv}

8.3. CINÉTICA DE FLOTAÇÃO E ADERÊNCIA DAS BOLHAS (*bubble attachment*)

Teoricamente agregados bolha-partícula só podem subir à superfície da água durante a flotação se sua densidade média for menor do que a densidade da água. Isto é necessário mas não é uma condição suficiente à flotação.

Na flotação de minérios, o principal fator que controla a taxa de flotação é a tendência das partículas se aderirem as bolhas, isto é, o grau de hidrofobicidade. Uma vez que as partículas de minérios são pequenas em comparação com as bolhas, a taxa de flotação depende pouco da massa da partícula. Entretanto, enquanto a flotabilidade de partículas plásticas é em primeiro lugar também determinada por seu caráter hidrofóbico, a taxa de flotação é fortemente influenciada pela massa-específica de área superficial. Como mostrado por MIRANDA et al^{xvi}, com o aumento do umedecimento das partículas, o diâmetro das bolhas aderentes se reduzem inicialmente seguido por uma queda na cobertura de bolhas num umedecimento maior. A consequência é que o tamanho máximo das partículas flotáveis pode variar em diferentes soluções surfactantes.

8.4. MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES PLANAS

Durante a flotação, uma espuma estável temporária tem que ser mantida acima da mistura de flotação para que se possa coletar as partículas flotadas e evitar que elas caiam novamente na mistura antes de serem coletadas. Para esta finalidade, agentes de superfície ativa, chamado de espumantes (*frothers*), são adicionados ao líquido de flotação. Os espumantes são componentes heteropolares que se adsorvem na interface água-ar e produzem espuma sob condições apropriadas. Entretanto, o efeito da adição de espumantes vai muito além do que apenas a produção de espuma, porque substâncias que influenciem qualquer uma das três superfícies envolvidas na flotação (sólido-água, sólido-ar e água-ar) irá afetar a aderência de bolhas nas partículas sólidas. Sabe-se da prática da flotação de minérios que a performance da separação pode ser profundamente influenciada pela química e concentração do espumante empregado. Segunda MIRANDA et al^{xvii}, uma vez que a aderência da bolha é um dos sub-processos mais importantes na flotação e é obviamente influenciada pelos espumantes, é útil analisar a ação do espumante em detalhes fazendo uso do conhecimento adquirido através dos anos da flotação de minérios.

9. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA E SUA APLICAÇÃO INDUSTRIAL NO PROCESSAMENTO DE DIFERENTES MATERIAIS RECICLÁVEIS

A separação eletrostática de misturas de partículas utilizando o mecanismo de carga de alta voltagem é conhecido há mais de cem anos. Primeiro ele foi estudado na indústria mineral no processamento de minérios.

A separação eletrostática tem sido usada na indústria mineral para a separação de diferentes minérios e minerais por concentrar uma fração por um longo período. Atualmente este tipo de tecnologia se torna cada vez mais importante na indústria da reciclagem.

9.1. COMPORTAMENTO DA DENSIDADE E DA CARGA ELETROSTÁTICA DE ALGUNS MATERIAIS CONSIDERADOS REUTILIZÁVEIS

Se o comportamento da carga eletrostática dos plásticos é usado como parâmetro na separação ao invés da densidade, por exemplo, em princípio todos os plásticos listados podem ser separados um dos outros independente da densidade.

A descrição qualitativa a ser interpretada é que em contatos simultâneos de dois plásticos um com o outro, o do lado esquerdo se torna negativamente carregado e o do lado direito se torna positivamente carregado. Quanto mais longe a distância entre duas posições nesta série, mais fácil a troca de cargas seletiva ocorre ^{iv}.

A série de comportamento eletrostático dos plásticos pode ser observada na Figura 4.

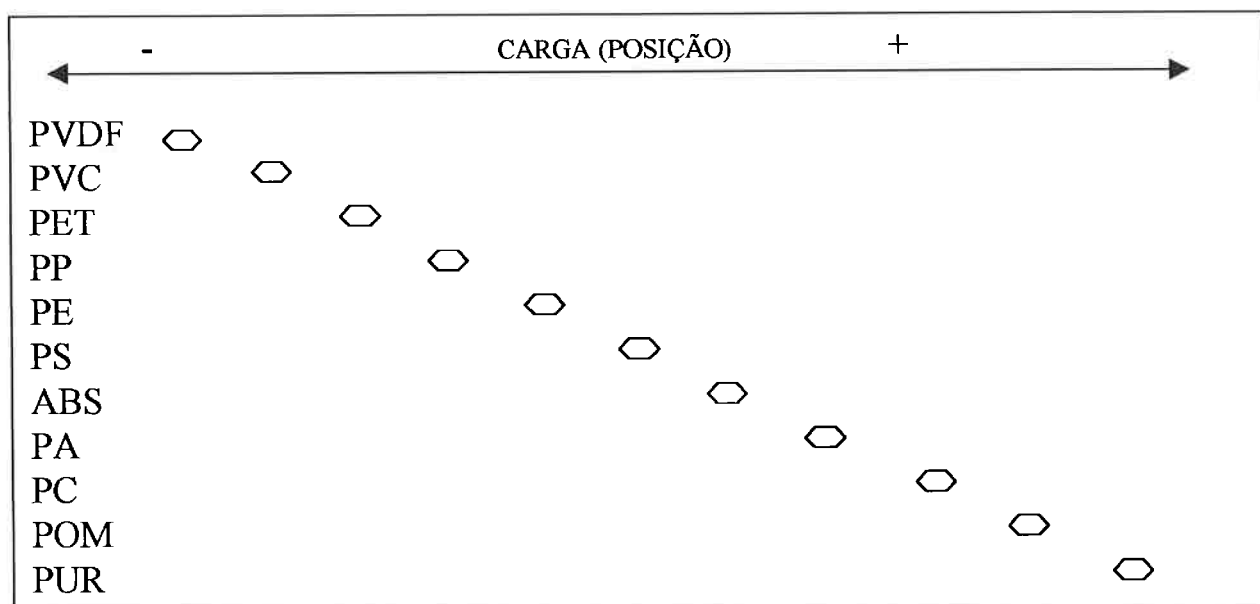


Figura 4: Sequência de carga por fricção de elétrons (*Triboelectric charging*).^{iv}

Nessa descrição a força das cargas não é indicada de propósito, pois as posições dos plásticos pode variar. Esses efeitos são causados por diferentes aditivos no mesmo tipo de plástico ou por contaminação.^{iv}

Primeiramente a mistura de plásticos recebe um tratamento preliminar e em seguida é submetida à fricção para obter cargas opostas (*Triboelectric charging*).

Fundamentalmente a carga adquirida pela fricção de elétrons dos polímeros é determinada pela estrutura química de seus componentes polares. Assim a teoria da transferência de elétrons também possibilita a transferência de prótons da água dissociada.

A intensidade da carga e seu respectivo sinal dependem do pré-tratamento. Partículas tratadas dessa maneira são carregadas de tal forma que podem ser separadas umas das outras passando através de um campo elétrico de alta voltagem.^{iv}

O modo como essa separação ocorre pode ser visto na Figura 5.

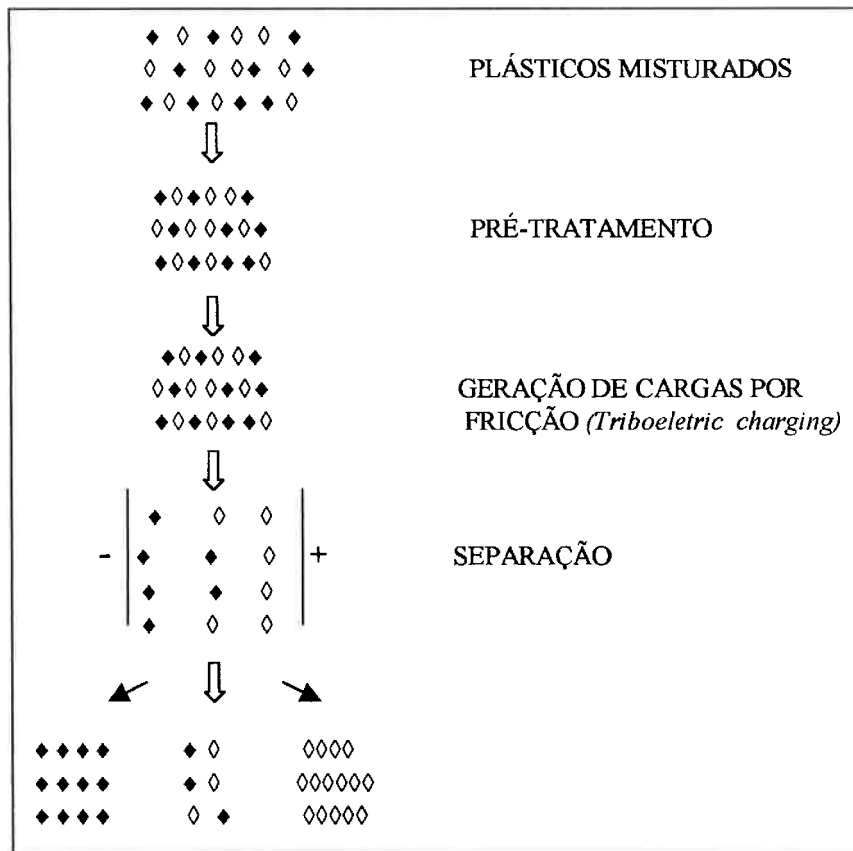


Figura 5: Princípios de separação eletrostática.^{iv}

Os campos mais importantes da utilização da separação eletrostática no setor de plásticos são⁶:

- lixo de produção
- plásticos de carros
- cabos plásticos
- garrafas de bebida

A reciclagem de lixo de produção representa um campo operacional ideal. Essencialmente pelo fato do plástico estar limpo, o que pode ser aplicado sem qualquer pré-tratamento caro.

9.2. VANTAGENS DO PROCESSO ELETROSTÁTICO

As vantagens da separação eletrostática podem ser resumidas nos seguintes pontos:

- independência da densidade
- independência do tamanho e forma da partícula (<8mm)
- processo seco
- baixo consumo de energia
- alta produtividade
- tecnologia comprovada

Este tipo de processo é especialmente apropriado para:

- misturas de plásticos limpas ou pouco sujas
- misturas de dois componentes
- misturas multi-componentes, se o componente principal puder ser carregado contra todos os outros

9.3. MECANISMOS DE GERAÇÃO DE CARGA

Atualmente dois principais tipos de geração de cargas são utilizados em processos industriais:^{xix}

- Geração de cargas por bombardeamento de elétrons ou íons

O carregamento de partículas num campo de alta voltagem é possível com o *Eletrodo de Corona*. Todas as partículas são carregadas indistintamente. Se todas as partículas estiverem em contato com uma base, os materiais condutores serão descarregados rapidamente, enquanto as partículas não-condutoras manterão suas cargas por mais tempo. Usando este princípio é possível separar materiais condutores e não-condutores como por exemplo cobre e a cobertura de plástico na reciclagem de cabos elétricos.

- Geração de carga por eletrificação friccional (*Triboelectric charging*)

Se dois materiais não-condutores diferentes entrarem em contato, elétrons serão transferidos de um material para outro. Se a conexão for interrompida rapidamente a distribuição de elétrons é “congelada”. Um material é carregado positivamente e o outro

negativamente. Se o material é não-condutor, essas cargas irão permanecer na superfície da partícula por um certo tempo. Neste caso as diferentes partículas são carregadas seletivamente e podem ser separadas em um campo de alta voltagem de acordo com sua polaridade.

10. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de dois tipos diferentes de plásticos, PVC e PET, foram obtidas de canos de água e de garrafas de refrigerante, respectivamente.

Os dois plásticos foram moídos, separadamente, em um moinho de facas e peneirados. Foram então separados em frações granulométricas.

As frações utilizadas foram as seguintes:

- 4,7- 3,36mm (+4 –6#),
- 3,36- 1,70mm (-6 +10#) e
- 2,38- 1,00mm (-8 +16#).

As amostras eram de cores diferentes, o PVC preto e o PET transparente e verde, o que tornou mais fácil a análise das amostras, que foi feita por separação manual, ao final de cada experimento.

Na Figura 6 pode ser observado o PET moído e peneirado, dentro de uma certa faixa granulométrica, que foi utilizado nos experimentos.



Figura 6: Flocos de PET verde moídos e peneirados.

11.1. FLOTAÇÃO

Os experimentos de flotação foram feitos numa coluna de vidro - célula de flotação, de 1 m de altura por 10 cm de diâmetro, construída especialmente para este fim experimental.

Na base da célula de flotação foi colocada uma placa porosa, de pó de vidro, para a injeção de ar. As bolhas de ar deveriam ser bem pequenas para permitir uma maior interação com as partículas de plástico. Na Figura 7 pode ser visto o conjunto da base da célula de flotação, com a entrada de ar, a placa porosa e a torneira para retirada de solução ao fim de cada experimento.



Figura 7: Base da célula de flotação.

A parte de cima da célula de flotação era de um tubo de vidro, dotado de três saídas para espuma. Uma a 40 cm da base da célula, outra a 60 cm e a última a 80 cm. Estas saídas foram feitas para possibilitar maior liberdade no conduzir das experiências, o que tornou possível operar com diferentes níveis de solução. Quando se utilizava um nível mais alto, tampava-se as outras saídas com rolhas de borracha. Uma calha transportava a espuma coletada, por transbordamento, para um recipiente ao lado, de modo que o material flotado era coletado por uma peneira e a solução era recuperada. O comprimento do tubo visava

atingir uma melhor seletividade na flotação uma vez que, o plástico deprimido estaria mais distante da superfície.

A Figura 8 a seguir mostra um esquema completo da célula de flotação utilizada.

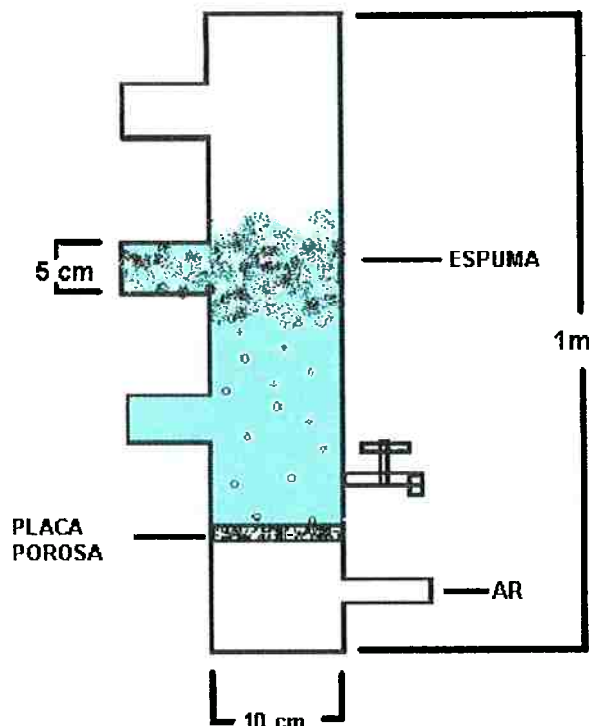


Figura 8: célula de flotação utilizada.

A mistura utilizada nos experimentos de flotação consistia de 10g de cada plástico.

Em todos os experimentos de flotação as soluções foram preparadas com água da torneira ou destilada, utilizando-se 4 litros de solução. Os parâmetros que foram variados durante os experimentos foram:

- pH – variou-se o pH de 2 a 12;
- tempo de condicionamento das amostras em solução – de 10 minutos a 2 horas;
- granulometria – já citadas;

- surfactantes;
 - Lignosulfonato de sódio – Lca
 - Lignosulfonato de cálcio – Lna
- agentes espumantes;
 - MIBC (metil isobutil carbinol)
 - Óleo de pinho
- água destilada ou de torneira;

O tempo de coleta do material flotado foi de 5 minutos em todos os experimentos.

Foi feita ainda a simulação de uma segunda flotação do material já flotado, imediatamente após a primeira flotação. Essa segunda flotação foi feita para verificar se era possível alcançar uma separação ainda maior do que com apenas uma flotação.

Os tempos de condicionamento durante a segunda flotação foram de 10 minutos e os tempos de coleta de 5 minutos.

Os surfactantes foram utilizados nas concentrações de 300mg/L.

Foram utilizadas de 3 a 5 gotas de agente espumante em cada experimento.

As soluções de diferentes pHs foram obtidas adicionando-se ácido clorídrico ou hidróxido de sódio de acordo com o pH desejado.

11.2. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

A separação eletrostática foi baseada no carregamento triboelétrico, que diz que em um carregamento elétrico por fricção (atrito) entre partículas não-condutoras, a partícula de maior constante dielétrica será carregada positivamente em relação a de menor constante dielétrica.^{iv}

No carregamento triboelétrico entre PVC e PET, o PVC fica com carga negativa em relação ao PET.

Nos experimentos realizados foi utilizado um separador eletrostático de tambor rotativo Corona, ligado a uma fonte de alta tensão de corrente contínua. Este equipamento é utilizado principalmente na separação de minérios, para a separação de materiais não-condutores de materiais condutores.

O eletrodo Corona (bombardeamento iônico) carrega todas as partículas negativamente. As partículas condutoras ao colidirem com o tambor rotativo, que é de metal e está aterrado, perdem a carga e seguem sua trajetória normal, sem sofrer influência do eletrodo estático. As partículas não-condutoras não se descarregam ao tocarem o tambor e sofrem influência do eletrodo estático, permanecendo grudadas no tambor rotativo.^{xix}

Como os dois plásticos são materiais não-condutores desligou-se o eletrodo Corona e realizou-se o carregamento triboelétrico, pois o carregamento do eletrodo Corona anulava o carregamento triboelétrico, deixando os dois tipos de plástico com cargas iguais e prejudicando a separação.

As figuras seguintes (9, 10 e 11) mostram algumas fotos e um esquema do separador eletrostático utilizado.

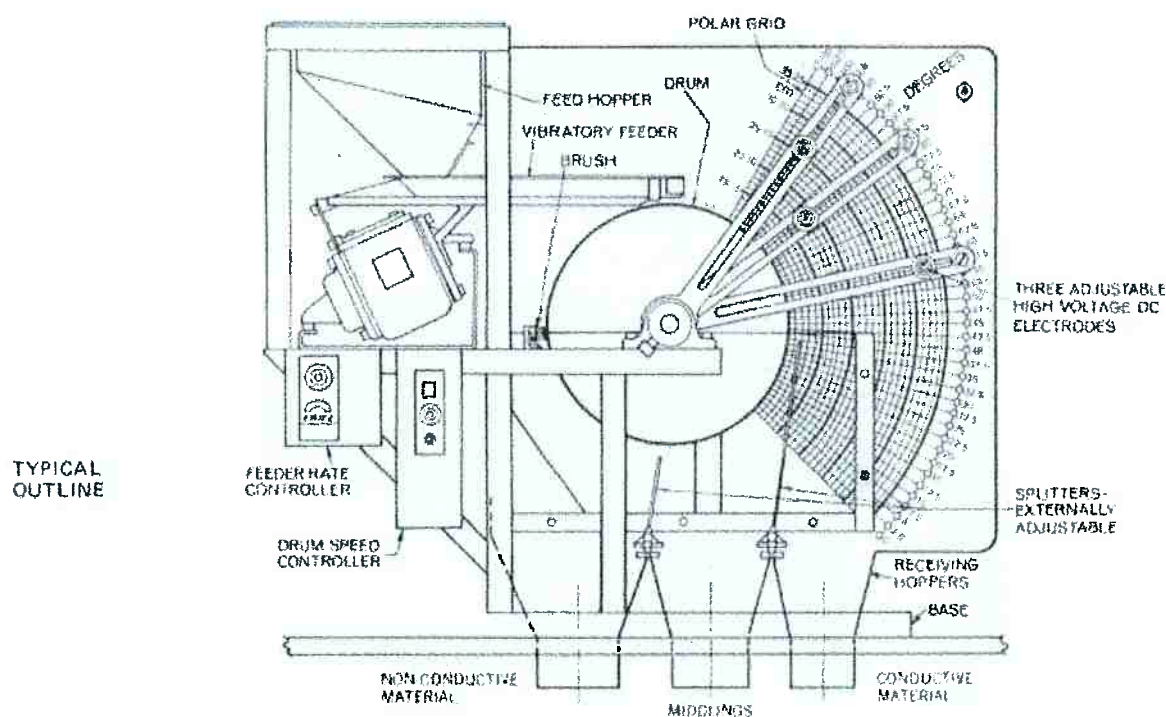


Figura 9: Esquema do separador eletrostático utilizado.



Figura 10: Fotos do separador eletrostático utilizado.

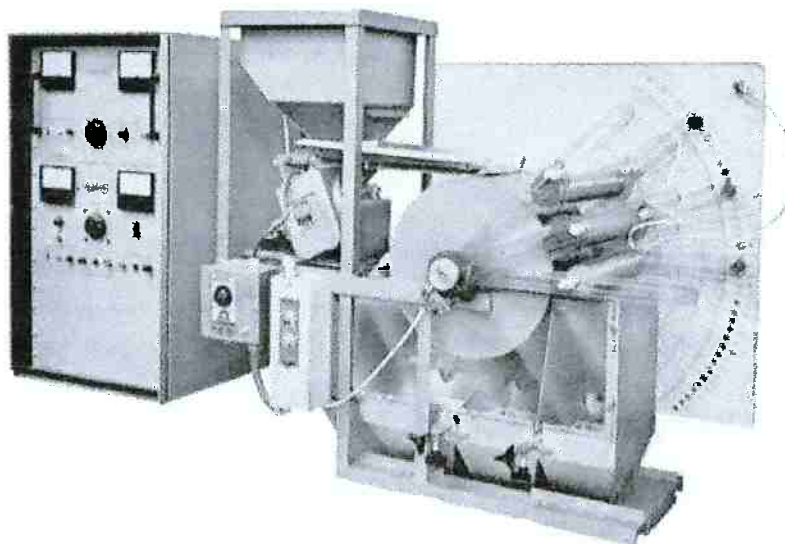


Figura 11: Separador eletrostático.

Antes do carregamento triboelétrico, o plástico ficava alguns minutos na estufa a 60°C , para que toda a umidade fosse eliminada pois, para a separação eletrostática, que se baseia na distribuição superficial de cargas elétricas, é de máxima importância o conhecimento do estado em que se encontram as superfícies das partículas a separar, sendo necessárias superfícies limpas e secas.

O carregamento triboelétrico do plástico foi feito por atrito, através da vibração dos plásticos, em um vibrador de peneiras. O tempo de vibração foi da ordem de 30 minutos.

A tensão utilizada foi de 30kW.

A granulometria do plástico de 2,38 –1mm (-8 + 16#). Variou-se apenas as concentrações de PVC e PET e o recipiente em que era feito o carregamento triboelétrico.

A recuperação de cada plástico no final de ambos experimentos foi determinada por separação manual das partículas plásticas, facilmente distinguidas pela cor.

As partículas coletadas eram separadas e era medido a massa de cada amostra. Eram feitos cálculos sobre as massas obtidas e as massas iniciais de cada plástico. Os resultados são apresentados na forma de porcentagem de massa inicial utilizada.

11. RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.1. FLOTAÇÃO

Ambos os plásticos são naturalmente flotáveis (hidrofóbicos), por isso foi necessário usar um surfactante para se alcançar a separação seletiva.^{xviii}

Isto quer dizer que os dois plásticos eram repelentes à água, e apesar de apresentarem densidades maiores que 1g/cm^3 , com o borbulhamento de ar, ambos flotavam, pois as bolhas de ar ficavam aderidas na superfície das partículas e levavam essas partículas para a superfície. Chegando no topo da célula de flotação, as partículas não voltavam a cair porque ficavam presas à espuma formada. Essa era a função do agente espumante, formar uma espuma prolongada que pudesse reter as partículas até serem coletadas.

Os surfactantes foram utilizados para tornar uma das espécies de plástico hidrofílica, isto é, não-repelentes à água, de modo que essas partículas pudessem ser “molhadas” pela água, permanecendo no fundo da célula de flotação e não sendo carregadas pelas bolhas de ar.

Houve um efeito significativo do pH das soluções durante os experimentos de flotação. Como citado, era adicionado ácido clorídrico ou hidróxido de sódio de acordo com o pH que se queria obter. A utilização de NaOH, para a obtenção de solução básica mostrou ter efeito depressor sobre o PET.

A primeira série de testes foi feita variando-se o pH e os agentes espumantes utilizados. Os resultados destes testes são mostrados nas tabelas 2 e 3.

Foram utilizados MIBC e óleo de pinho como agentes espumantes, respectivamente. A granulometria foi de $3,36 - 1,70\text{mm}$ ($-6 + 10\#$). O surfactante foi LCa - Lignosulfonato de Cálcio, e as soluções foram preparadas com água da torneira.

Tabela 2: Resultados dos experimentos de flotação em função do pH, utilizando-se **MIBC** como agente espumante.

pH	Recuperação do PVC	Pureza do PVC recuperado	Recuperação de PET	Pureza do PET recuperado
12	43.3%	93.5%	97.0%	63.1%
11	85.2%	57.7%	37.2%	71.5%
10	73.0%	50.6%	28.9%	51.7%
8	57.0%	73.9%	79.3%	64.8%
6	59.4%	53.6%	48.6%	54.5%
4	19.8%	72.8%	92.6%	53.6%
2	8.4%	41.8%	88.3%	49.1%

Tabela 3: Resultados dos experimentos de flotação em função do pH, utilizando-se **óleo de pinho** como agente espumante.

PH	Recuperação do PVC	Pureza do PVC recuperado	Recuperação de PET	Pureza do PET recuperado
12	95.0%	53.0%	15.6%	74.3%
11	90.5%	50.2%	10.2%	51.8%
10	91.6%	51.8%	14.8%	63.8%

Os melhores resultados foram alcançados utilizando-se solução de pH 12 e MIBC como agente espumante.

Foi alcançada uma separação de 43,3% de PVC com uma pureza de 93,5%.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 2, não houve separação quando foi usado óleo de pinho como agente espumante, uma vez que óleo de pinho induz geração de cargas na solução prejudicando os resultados. O agente spumante MIBC produz uma espuma mais fina e prolongada, que retém melhor e por mais tempo as partículas.

Pode ser observado que a recuperação de PVC (utilizando MIBC) aumenta com o aumento do pH da solução. A única exceção é solução de pH 12, mas a pureza do PVC recuperado aumenta em pH 12,8 e 4.

A Figura 12 mostra um gráfico que ilustra o aumento da recuperação de PVC com o aumento do pH da solução.

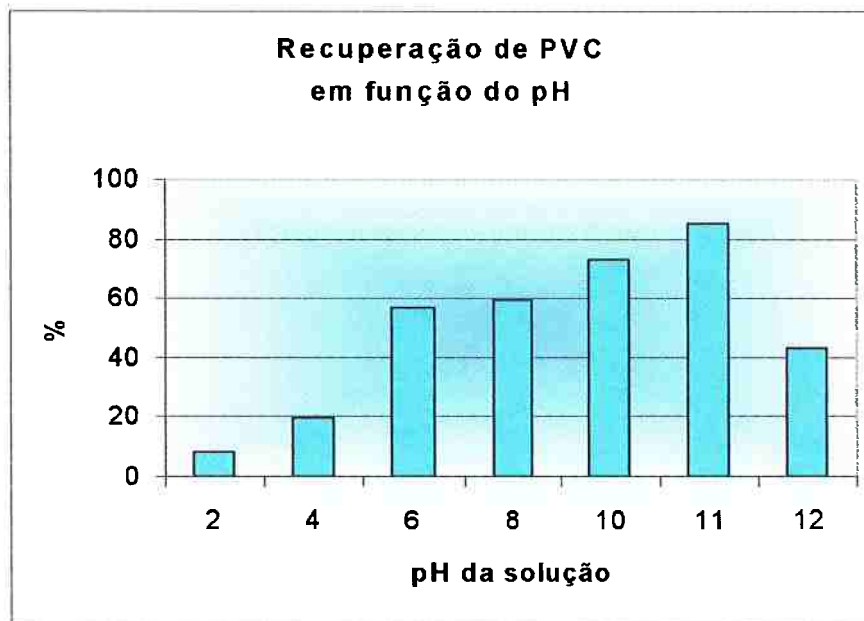


Figura 12: Recuperação de PVC em função do pH da solução.

O tempo de condicionamento também afeta a molhabilidade da superfície dos plásticos. Isto é, o tempo que o plástico fica em solução, e em contato com o surfactante, antes de ser coletado.

Foram feitos experimentos com diferentes tempos de condicionamento: 2h, 1h, 30min, and 10min. Os parâmetros foram: 300mg/l de surfactante LCa, MIBC como agente spumante, pH da solução igual a 12, e tamanho de partícula de +4 -6# (4,7 - 3,36mm). Os resultados são mostrados na Figura 13.

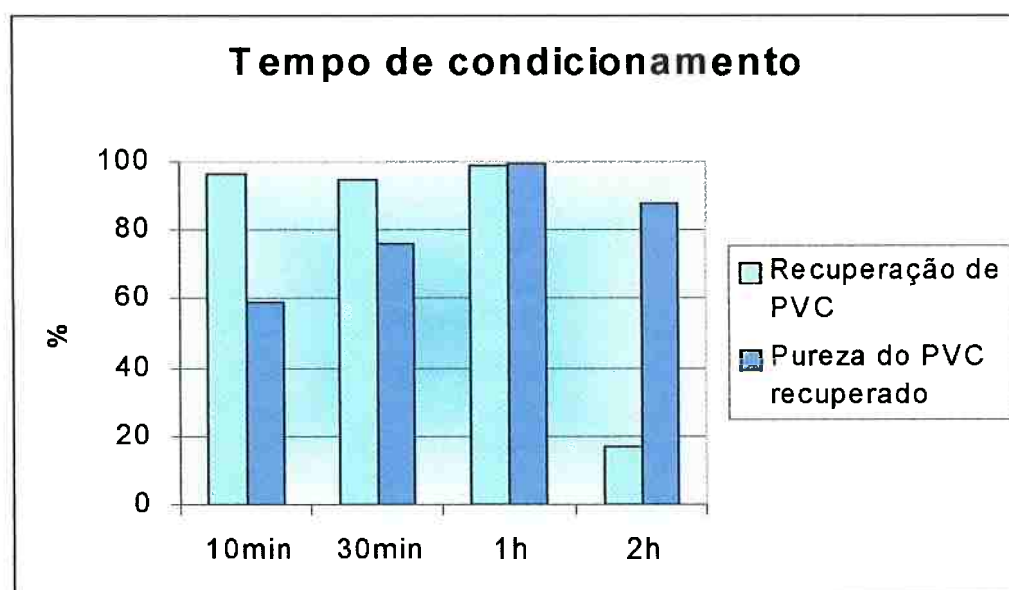


Figura 13: Recuperação de PVC e pureza do PVC recuperado em função do tempo de condicionamento.

Através desses resultados, pode ser visto que há um tempo de condicionamento ideal para a ação do surfactante sobre o PET. Para um tempo de condicionamento de 2h o surfactante agiu tanto sobre o PET como sobre o PVC, deprimindo parte do PVC, o que não era desejado. Nos tempos de condicionamento de 10 e 30 minutos a recuperação de PVC foi alta, entretanto, a contaminação com PET foi de mais de 30%. Esses tempos de condicionamento não foram suficientes para deprimir todo o PET. O tempo ideal, para os parâmetros utilizados foi de 1 hora. O surfactante agiu apenas sobre o PET e as partículas de PVC puderam ser quase que totalmente recuperadas.

Aumentando a taxa de vazão de ar na base da célula, a turbulência do sistema também aumentava e mais partículas eram capturadas pela espuma, mas aumentava a contaminação das partículas coletadas com PET.

Utilizando-se partículas de granulometria menores que 10# a aeração era melhor e não se observava partículas retidas na base da célula, mas a seletividade da flotação era extremamente prejudicada, não havendo nenhuma seletividade nas partículas coletadas.

Verificando se íons presentes na água poderiam ou não influenciar os resultados, foram feitos ensaios utilizando-se água de torneira e água destilada. Utilizando-se como surfactante LCa (Lignosulfonato de Cálcio) foram obtidos os seguintes resultados, mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados obtidos utilizando LCa como surfactante.

Água	Granulometria	Material Flotado			Material Deprimido		
		Massa (g)	% PVC	% PET	Massa (g)	% PVC	% PET
Água da torneira	3,36 – 1,70mm	4,9	18,4	81,6	15,1	60,3	39,7
	2,38 – 1,00mm	2,9	34,5	65,5	17,1	52,6	47,4
Água Destilada	3,36 – 1,70mm	6,0	16,7	83,3	14,0	64,3	35,7
	2,38 – 1,00mm	8,0	40,4	59,6	12,0	56,5	43,5

Utilizando-se como surfactante LNa (Lignosulfonato de Sódio) foram obtidos os seguintes resultados, mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados obtidos utilizando LNa como surfactante.

Água	Granulometria	Material Flotado			Material Deprimido		
		Massa (g)	% PVC	% PET	Massa (g)	% PVC	% PET
Água da torneira	3,36 – 1,70mm	10,0	18,0	82,0	10,0	82,0	18,0
	2,38 – 1,00mm	8,4	39,3	60,7	11,6	57,7	42,3
Água Destilada	3,36 – 1,70mm	11,5	21,7	78,3	8,5	88,2	11,8
	2,38 – 1,00mm	12,0	37,0	63,0	8,0	69,3	30,7

Não houveram diferenças significativas nos resultados dos experimentos utilizando-se água destilada ou água comum de torneira, ou seja, qualquer influência de íons presentes na água é muito pequena de forma que não altera os resultados globais.

Os dois surfactantes utilizados, nas condições ensaiadas, tiveram efeito depressor sobre o PVC. A porcentagem de PVC é maior que a de PET na porção de plástico deprimido em todos os experimentos.

Tanto nos ensaios realizados com LCa como nos ensaios realizados com LNa, as amostras de granulometria 3,36 – 1,70mm (-6 +10#) apresentaram melhores resultados que as amostras de granulometria 2,38 – 1,00mm (-8 +16#). A separação entre PVC e PET foi melhor com o plástico de granulometria maior.

A simulação de uma segunda flotação do material (como se o material flotado saísse de uma célula de flotação e fosse diretamente para outra) foi feita da seguinte maneira, foram colocados 10g de cada tipo de plástico na célula de flotação, ficando em operação durante 15 minutos (simular os 10 minutos de condicionamento mais os 5 de coleta) com as saídas fechadas para que nenhum material fosse coletado. Desligou-se o ar comprimido durante 1 minuto (simulando a passagem do material flotado de uma célula para outra), a seguir ligou-se o ar comprimido novamente, deixando-se a solução borbulhando por mais 10 minutos, coletou-se então o material flotado durante 5 minutos.

Foram utilizados os dois surfactantes, Lignosulfonato de Cálcio - LCa e Lignosulfonato de Sódio - LNa. Os resultados obtidos podem ser visualizados no gráfico a seguir da Figura 14.



Figura 14: Gráfico da porcentagem de material flotado na segunda flotação, em função do surfactante utilizado

Do mesmo modo que ocorreu na primeira flotação, na segunda os dois surfactantes agiram como depressor de PVC. Sendo que o Lignosulfonato de Sódio foi mais eficiente que o Lignosulfonato de Cálcio na depressão do PVC, 82% contra 72% de PET flotado para o LNa. Do mesmo modo 75% contra 55% de PVC deprimido para o LNa.

Esse resultado mostra que fazer uma segunda flotação, logo após a primeira é um eficiente método de aumentar a pureza dos plásticos separados.

11.2. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

O potencial aplicado e a configuração dos eletrodos é muito importante no desempenho da separação eletrostática. O esquema a seguir, da Figura 15, mostra o plástico já carregado sendo colocado no alimentador, passando uma esteira vibratória que leva as partículas até o tambor. A diferença do equipamento utilizado era que não se possuía um tambor rotatório como o da figura, que era responsável pelo carregamento por atrito das partículas, fazendo-se o carregamento em um vibrador de peneiras, como já foi dito.

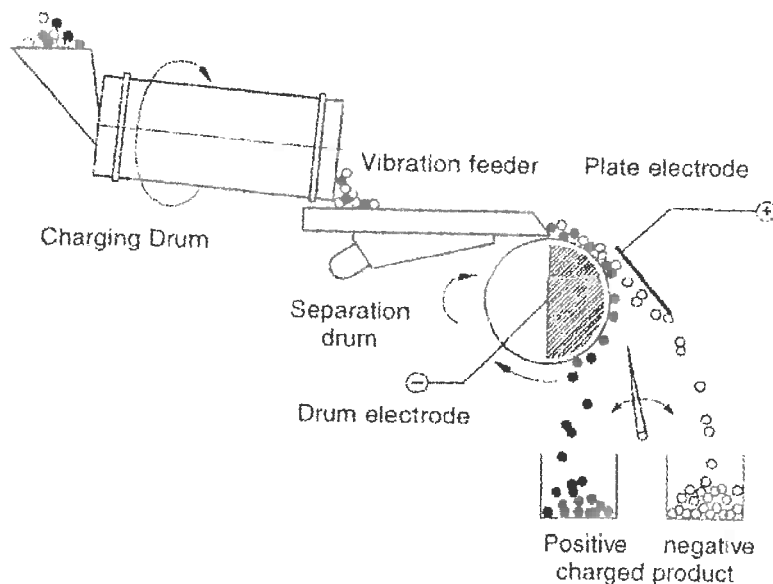


Figura 15: Esquema de alimentação do plástico carregado no separador.^{xix}

A separação eletrostática é muito sensível a qualquer modificação da configuração da aparelhagem utilizada e dos produtos a serem separados. Afetam de forma negativa as separações o recobrimento das partículas por água, proveniente da condensação do vapor

existente no ar e por material orgânico . Além disso, o separador eletrostático de rolo não funciona muito bem se alimentado com uma faixa muito ampla de tamanhos de partículas.

Devido ao grande número de variáveis que afetam a separação foram obtidos resultados bastante variados. Serão apresentados as melhores separações alcançadas.

A idéia de utilizar a separação eletrostática surgiu como uma complementação à separação por flotação. Depois de feita a separação por flotação dos dois tipos de plásticos, uma das partes separadas, a parte deprimida, com porcentagem de PET muito maior que a de PVC, seria passada pelo separador eletrostático. O objetivo de se utilizar um separador eletrostático era minimizar o conteúdo de PVC. Isso porque o PVC é um contaminante do PET que causa problemas na hora da reciclagem. Utilizando-se a separação eletrostática é possível diminuir o conteúdo de PVC no PET.^{xix}

Partindo-se desse princípio, de se utilizar o separador eletrostático para minimizar o conteúdo de PVC no PET, utilizou-se as seguintes concentrações:

Tabela 6: concentrações de PVC e PET utilizadas.

% PET	% PVC	Massa total (g)
80	20	20
90	10	20
99	1 = 10.000 ppm	40

Inicialmente, o carregamento triboelétrico das partículas plásticas era feito num recipiente de cobre, mas após alguns ensaios notou-se que este tipo de recipiente descarregava as partículas, pois o cobre é um material muito condutor.

Passou-se então a fazer o carregamento num recipiente de PET, mais precisamente numa garrafa.

E posteriormente o carregamento foi feito num recipiente de PVC para comparação dos resultados. Devido ao fato de o carregamento triboelétrico ser bastante sutil utilizou-se campos eletrostáticos de elevado potencial. O potencial utilizado foi de aproximadamente 30KV. Os resultados obtidos se encontram nas tabelas abaixo.

Tabela 7 : Resultados da separação eletrostática utilizando **recipiente de PET** no carregamento triboelétrico.

Alimentação		Recuperação de massa		Conteúdo de PVC		Eficiência da separação %
PVC	PET	Tambor %	Eletrodo %	Tambor %	Eletrodo %	
20%	80%	1,90	87,9	68,42	17,63	11,83
10%	90%	2,10	94,55	64,28	8,88	11,15
1%	99%	2,00	94,52	10,00	0,74	25,94

Tabela 8 : Resultados da separação eletrostática utilizando **recipiente de PVC** no carregamento triboelétrico.

Alimentação		Recuperação de massa		Conteúdo de PVC		Eficiência da separação %
PVC	PET	Tambor %	Eletrodo %	Tambor %	Eletrodo %	
10%	90%	5,5	84,2	22,72	9,97	0,23
5%	95%	3,9	88,7	11,53	4,85	3,04
1%	99%	1,95	91,82	5,12	0,92	7,43

Pode-se observar que houve diminuição do conteúdo de PVC inicial e do final em todos os experimentos, sendo que nos experimentos em que a agitação foi feita em recipiente de PET, a eficiência de separação foi maior.

Como o carregamento triboelétrico de misturas plásticas é baseado em interações partícula-partícula, a separação eletrostática depende não apenas dos tipos de plásticos mas também da composição do material que está sendo alimentado.^{xii}

Se as concentrações de PVC e PET na mistura fossem iguais, o PET poderia alcançar a mesma densidade de carga que o PVC. A densidade de carga do PET é muito menor do que a do PVC, quando a mistura contém por exemplo 90% de PET e 10% de PVC.

Pode ser observado nas tabelas 7 e 8 que, a eficiência da separação aumenta conforme diminui o conteúdo de PVC na mistura.

12. CONCLUSÕES

Os pontos chaves para uma melhor eficiência na flotação são certamente reagentes e tamanho das partículas. Partículas grandes (maiores que 3mm aproximadamente) são muito pesadas e difíceis de serem carregadas pelas bolhas de ar, partículas muito pequenas (menores que 1mm) são facilmente carregadas pela espuma, porém não há seletividade na flotação.

A água comum de torneira não influenciou nos resultados obtidos, quando comparada a experimentos que utilizaram água destilada. O efeito de íons presentes na água não é notado.

As amostras de plástico de granulometria maior 3,36-1,70mm (-6+10#) tiveram um melhor desempenho durante a separação dos dois plásticos do que as amostras de granulometria menor 2,38-1,00mm (-8+16#).

Fazer uma segunda flotação do material coletado, imediatamente após a primeira flotação é uma maneira eficiente de aumentar a pureza do material.

O processo de separação eletrostática foi eficiente quando utilizado para diminuir o conteúdo de PVC no PET a níveis aceitáveis para a reciclagem do polímero.

Diferentemente da separação por flotação, na separação eletrostática as concentrações iniciais dos dois plásticos utilizados não podem ser iguais, uma vez que o carregamento das partículas está ligado à massa dos mesmo, as massas devem diferir bastante (cerca de 90% de um polímero e 10% de outro, pelo menos) para que haja densidade de carga diferente nos dois polímeros.

A separação eletrostática apresenta algumas vantagens em relação a outros métodos de separação como: independência da densidade, é um processo seco e de baixo consumo de energia.

14. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ⁱ EHRIG, R. J. *Plastics Recycling – Products and Processes*, 1a. ed. New York, Hanser Publishers, 1992.
- ⁱⁱ WIEBECK, H. *Reciclagem do plástico e suas aplicações industriais*. São Paulo, Depto. de Eng. Química – EP (Notas didáticas do Depto. De Eng. Química)
- ⁱⁱⁱ Florido, P. L.; Torem, M. L. A aplicação de operações de tecnologia mineral na reciclagem de plásticos. In: 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Minerais, 1997. **Anais**. São Paulo. P. 1-12.
- ^{iv} Stahl, I. ; Beier P. Sorting of plastics using the eletrostatic separation process, In: XX IMPC **Proceedings**– Aachen, 21-26 September 1997. p.395 - 400.
- ^v Folheto da ABIVINILA - Associação Brasileira das Indústrias de Cloreto de Polivinila.
- ^{vi} Consulta ao site da ABEPET: www.abepet.com.br – agosto 2000.
- ^{vii} BABETTO, A S., NUNES, E. D., AGNELLI, J. A. M.; PET grau garrafa: Química, Morfologia, Características gerais e reciclagem. São Paulo, Anexo 10 - UFSCAR. 1998. p. 186 – 204.
- ^{viii} Folheto informativo da ABEPET – Associação Brasileira dos Fabricantes de embalagem de PET
- ^{ix} Charrier, Jean-Michel; "Polymeric Materials and Processing"; Hanser Publishers; 1991
- ^x MANO, Eloisa Biasotto; “Polímeros como materiais de engenharia”; 1ª edição; editora Edgard Blücher Ltda. 1991, São Paulo.
- ^{xi} LE GUERN, C. **Separation de dechets de plastiques par voie physico-chimique (flottation-moussage) en vue de leur recyclage**. Nancy, 1997. 325p. Tese (Doutorado) – Institut National Polytechnique de Lorraine.
- ^{xii} Kamptner, A., Mientkewitz, O. The eletrostatic separation of PVC containing waste, In: XX IMPC **Proceedings**– Aachen, 21-26 September 1997. p. 403-412.
- ^{xiii} Folheto informativo da Rhodia – Programa RhoPET de reciclagem de PET.
- ^{xiv} FRAUNHOLCZ, N. *Plastics Flotation.*, Holanda 1997. 137p. Tese (Doutorado) – Delft University of Technology.
- ^{xv} GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELLO, E., **-Polymer Surfaces – From Physics to Technology**, 2a. ed. Novara, Itália , 1994

-
- ^{xvi} MIRANDA, P. R.; MARQUES, G. A.; CHAVES, A. P. & TENÓRIO, J. A. S. Use o Mineral Operation Technologies to Recycle Plastics. Symposium on Recycling, Waste Treatement and Clean Technology, **Pocceedings**. ASTM San Sebastian, Spain. 1999.
- ^{xvii} MIRANDA, P. R.; MARQUES, G. A.; CHAVES, A. P. & TENÓRIO, J. A. S. Separação de PVC e PET por Flotação. Congresso Anual da ABM, 54. **Anais**. ABM. São Paulo, SP. 1999.
- ^{xviii} SHIBATA, J. et al Flotation separation of plastics using selective depressants, International Journal of mineral Processing, 48, no. 3/4, p. 127-134. 1996.
- ^{xix} Botsch, M.; Köhlnlechner, R. Eletrostatic separation and its industrial application for the processing of diferent mixtures of recycling materials, In: XX IMPC **Proceedings** – Aachen, 21-26 September 1997. p. 297 – 306.